



University of Athens
Department of Chemistry

Σύγχρονες Μέθοδοι στην Οργανική Σύνθεση

Γ. Βουγιουκαλάκης

vougiouk@chem.uoa.gr

<http://users.uoa.gr/~vougiouk/>

*Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
Τμήμα Χημείας
Εργαστήριο Οργανικής Χημείας*

Δομή του Μαθήματος

Ανασκόπηση / Εμβάθυνση σε Βασικές Έννοιες

- Συντονισμός, αρωματικότητα, υπερσυζυγακό φαινόμενο, οξύτητα-βασικότητα-pKa, χημική ισορροπία, ενεργειακά διαγράμματα, αξίωμα Hammond, χημική κινητική και η αρχή Curtin-Hammett, διαμορφώσεις αλκανίων, διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων.

Μηχανιστικές Μελέτες: Χρήσιμα «Εργαλεία» Κατανόησης των Οργανικών Μετασχηματισμών

- Κατηγορίες αντιδράσεων και μηχανισμών αντιδράσεων, κινητική Hammett, κινητικά ιστοπικά φαινόμενα, παγίδευση ενδιάμεσων.

Σύγχρονες Μέθοδοι Οργανικής Σύνθεσης:

Καταλύτες των Μετάλλων Μετάπτωσης και Οργανομεταλλικά

Αντιδραστήρια

- Βασικές αρχές της χημικής δραστηριότητας των καταλυτών των μετάλλων μετάπτωσης: κατάλυση, κανόνας των 18 ηλεκτρονίων, αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης, αντιδράσεις αναγωγικής απόσπασης, κλπ.
- Αντιδράσεις σύζευξης με καταλύτες Pd στην οργανική σύνθεση: Buchwald-Hartwig, Heck, Sonogashira, Stille, Suzuki, Tsuji-Trost.
- Ολεφινική μετάθεση: αντιδράσεις μετάθεσης κλεισίματος δακτυλίου και διασταυρωμένης μετάθεσης.
- Δημιουργία δεσμών C-C με οργανομεταλλικά αντιδραστήρια: αντίδραση Grignard, καρβανιόντα.

Βιβλιογραφία & Slides / Σημειώσεις

1. Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic Chemistry*; Oxford University Press, Oxford, UK, 2012.
2. Me Murry, J. *Οργανική Χημεία*; Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, Ελλάδα, 2012.
3. Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*; Springer, New York, USA, 2007.
4. Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA, 2007.
5. Lowry, T. H.; Richardson, K. S. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*; Harper Collins Publishers, New York, USA, 1987.
6. Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley-InterScience, Hoboken, USA, 2005.
7. Grubbs, R. H. *Handbook of Metathesis*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003.
8. Negishi, E-i. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*; Wiley-VCH, New York, USA, 2002.
9. Li, J. J. *Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms*; Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2006.

Οι εικόνες και τα σχήματα των διαφανειών έχουν ληφθεί από τις πηγές που αναφέρονται στην αρχή των σημειώσεων/διαφανειών του μαθήματος ή σε κάθε διαφάνεια χωριστά.

Το υλικό που περιέχεται στις διαφάνειες υπόκειται στους περιορισμούς περί πνευματικών δικαιωμάτων. Απαγορεύεται η αναδημοσίευση ή η αναπαραγωγή των διαφανειών στο σύνολο τους ή τμηματικά με οποιονδήποτε τρόπο, σύμφωνα με τη σχετική Ελληνική και διεθνή νομοθεσία.

**Ανασκόπηση / Εμβάθυνση
σε Βασικές Έννοιες**

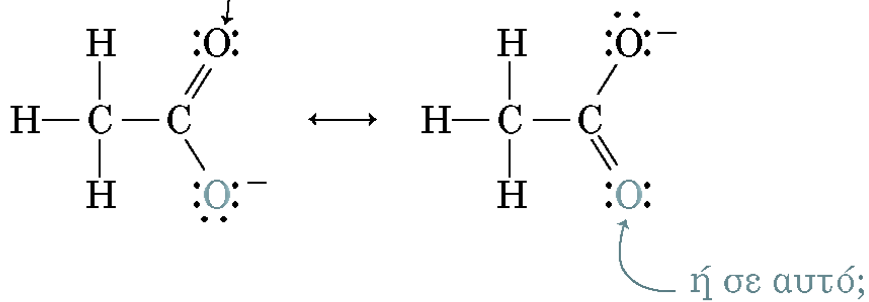
Ανασκόπηση / Εμβάθυνση σε Βασικές Έννοιες

- Συντονισμός, αρωματικότητα, υπερσυζυγικό φαινόμενο, οξύτητα-βασικότητα-pK_a
 - Χημική ισορροπία και ενεργειακά διαγράμματα
 - Αξίωμα Hammond
 - Χημική κινητική και η αρχή Curtin-Hammett
 - Διαμορφώσεις αλκανίων και κυκλοαλκανίων

Συντονισμός

Ανεπάρκεια των δομών Lewis και Kekule να περιγράψουν την πραγματική δομή ορισμένων οργανικών ενώσεων:

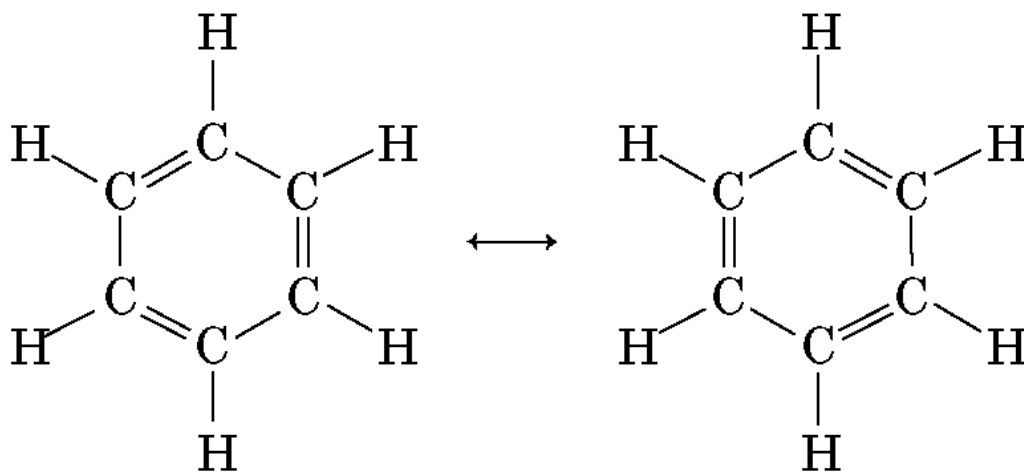
Ο διπλός δεσμός είναι
σε αυτό το οξυγόνο;



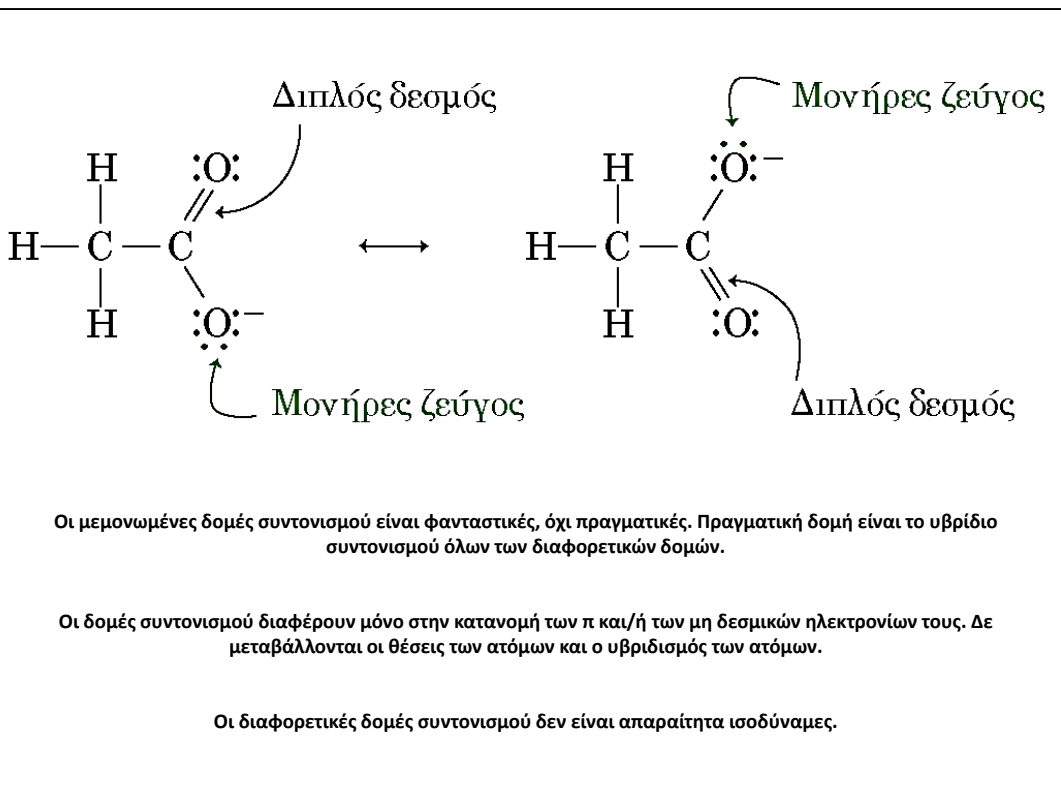
Οξικό ιόν

Τα δύο άτομα οξυγόνου είναι ισοδύναμα. Καμία από τις δομές Lewis (δομές συντονισμού) δεν είναι σωστή. Η πραγματική δομή είναι ένα υβρίδιο συντονισμού (δεν είναι αποτέλεσμα ισορροπίας αλλά είναι μία μοναδική μη μεταβαλλόμενη δομή ανάμεσα στις δύο δομές συντονισμού).

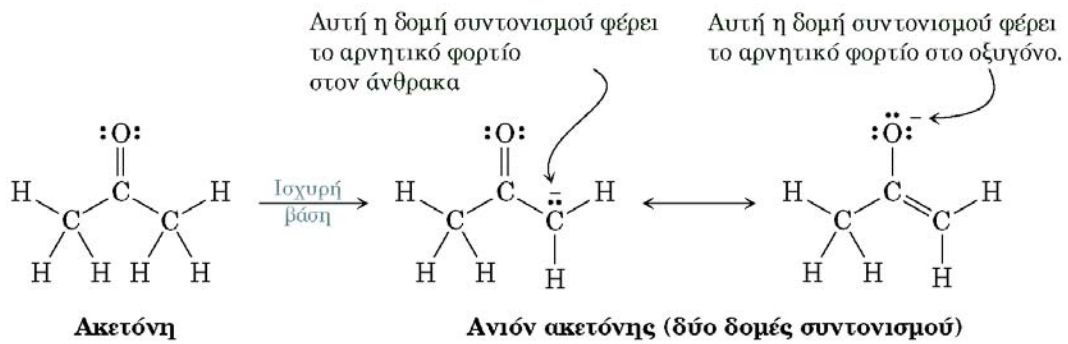
Οι έξι δεσμοί C-C στο βενζόλιο είναι ισοδύναμοι. Καμία από τις δομές συντονισμού δεν αντικατοπτρίζει την πραγματικότητα. Πραγματική δομή: υβρίδιο συντονισμού.



Βενζόλιο (δύο δομές συντονισμού)

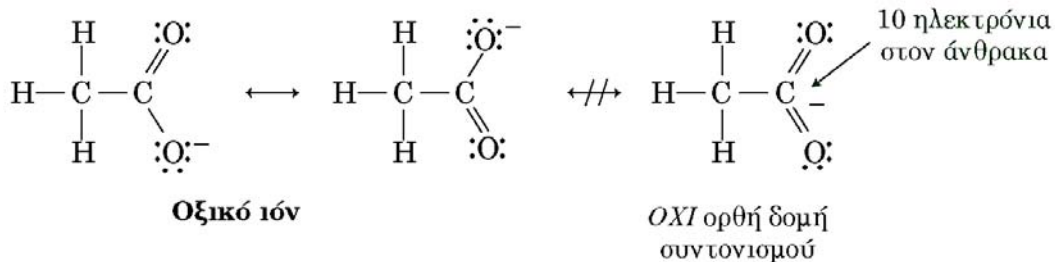


Παράδειγμα μη ισοδύναμων δομών συντονισμού



Για μη ισοδύναμες δομές συντονισμού, η πραγματική δομή του υβριδίου συντονισμού βρίσκεται πλησιέστερα στη σταθερότερη δομή συντονισμού (εδώ: αυτή που φέρει το αρνητικό φορτίο στο οξυγόνο).

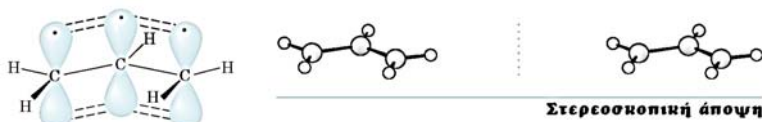
Οι δομές συντονισμού θα πρέπει να είναι ορθές δομές Lewis και να υπακούουν στους τυπικούς κανόνες διατήρησης του σθένους (κανόνας της οκτάδας των ηλεκτρονίων της στιβάδας σθένους).



Το υβρίδιο συντονισμού είναι περισσότερο σταθερό από οποιαδήποτε μεμονωμένη δομή συντονισμού. Όσο περισσότερες δομές συντονισμού έχει μία ένωση, τόσο σταθερότερη είναι.

Συντονισμός στην Αλλυλική Ρίζα (Σταθεροποίηση)

Από ηλεκτρονικής άποψης, η αλλυλική ρίζα είναι συμμετρική. Το ημισυμπληρωμένο p τροχιακό του κεντρικού C μπορεί να αλληλεπικαλυφθεί εξίσου αποτελεσματικά και με τους δύο άλλους C.



Σχήμα 10.3 Άποψη των τροχιακών της αλλυλικής ρίζας και ένα μοντέλο σχεδιασμένο με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Το τροχιακό p του κεντρικού άνθρακα μπορεί να επικαλύπτεται εξίσου αποτελεσματικά με κάποιο τροχιακό p και από τους δύο γειτονικούς άνθρακες, επειδή η δομή της ρίζας είναι από ηλεκτρονική άποψη συμμετρική.

Η πραγματική δομή της αλλυλικής ρίζας είναι ένα υβρίδιο συντονισμού μεταξύ των δύο δομών συντονισμού (καμία δεν είναι η πραγματική).

Το μονήρες ηλεκτρόνιο απεντοπίζεται (διασκορπίζεται) σε ολόκληρο το αλλυλικό σύστημα (μισό σε κάθε ακραίο άτομο άνθρακα για συμμετρικές ρίζες / δ^*).



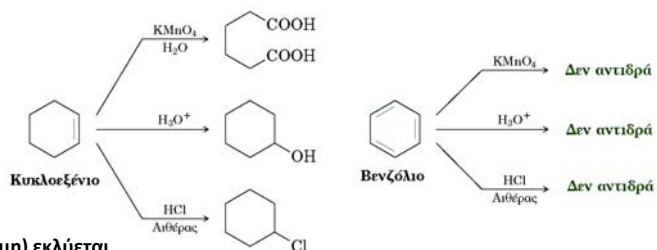
Αλλυλική $> R_3C\cdot > R_2\dot{C}H > R\dot{C}H_2 > \cdot CH_3 >$ Βινυλική
 Σταθερότερη ← Σταθερότητα → Ασταθέστερη

Η μικρότερη σταθερότητα της βινυλικής ρίζας (για παράδειγμα σε σχέση με τη μεθυλική) θα μπορούσε να εξηγηθεί στη βάση του πόσο ισχυρά έλκονται τα ηλεκτρόνια από το κάθε άτομο άνθρακα. Δηλαδή, στον Csp^2-H δεσμό (στην περίπτωση της βινυλικής ρίζας) το sp^2 υβριδισμένο άτομο άνθρακα έλκει ισχυρότερα την ηλεκτρονική πυκνότητα λόγω του αυξημένου s χαρακτήρα του σε σχέση με το δεσμό Csp^3-H (στην περίπτωση της μεθυλικής) (υπενθυμίζεται ότι τα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από τον πυρήνα λόγω της σφαιρικής συμμετρίας και της μη ύπαρξης κόμβου στο s τροχιακό). Συνεπώς, είναι πιο απαιτητικό ενεργειακά να τον διασπάσουμε ομολυτικά για να σχηματίσουμε τη βινυλική ρίζα (ομόλυση του δεσμού Csp^2-H / το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε sp^2 τροχιακό) σε σχέση με τη μεθυλική ρίζα (ομόλυση του δεσμού Csp^3-H / το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο σε p τροχιακό - αλλαγή υβριδισμού για σταθεροποίηση) – θυμηθείτε: τα άτομα άνθρακα στα μεθυλικά καρβοκατιόντα και ελεύθερες ρίζες είναι sp^2 υβριδισμένα, ενώ στα καρβανιόντα sp^3 υβριδισμένα). Αυτό, όπως αναμένεται, αποδεικνύεται και από τη μεγαλύτερη ενέργεια διάσπασης του δεσμού Csp^2-H (βινυλική) σε σχέση με την ενέργεια διάσπασης του δεσμού Csp^3-H (μεθυλική).

Υπενθυμίζεται ότι το μεθυλικό καρβοκατιόν είναι επίπεδο και το μεθυλικό καρβανιόν τετραεδρικό (πυραμιδικό). Η μεθυλική ρίζα είναι επίπεδη. Ωστόσο, όταν στη μεθυλική ρίζα προστίθενται υποκαταστάτες που φέρουν ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων (O, N, F, Cl, κλπ) η προκύπτουσα ρίζα αποκλίνει από την επιπεδότητα (πυραμιδοποίηση) λόγω της άπωσης των ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων των υποκαταστατών με το ασύζευκτο ηλεκτρόνιο της ελεύθερης ρίζας. Στην περίπτωση της ρίζας CF_3 , για παράδειγμα, έχουμε κανονική τετραεδρική γεωμετρία.

Αρωματικότητα: Σταθερότητα του Βενζολίου

Παρόλο που ο μοριακός τύπος C_6H_6 του βενζολίου παραπέμπει σε πολλαπλούς δεσμούς, η χημική του συμπεριφορά δε σχετίζεται με αυτή των αλκενίων ή αλκυνίων. π.χ. το βενζόλιο δε συμμετέχει σε αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης.

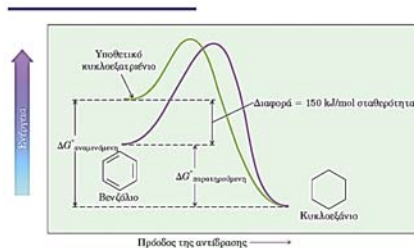


Κατά την υδρογόνωση του βενζολίου (εξώθερμη) εκλύεται πολύ λιγότερη ενέργεια από αυτή που θα αναμέναμε για ένα κυκλοεξατρίενιο. Δηλαδή το βενζόλιο διαθέτει πρόσθετη σταθερότητα.

Επιπλέον, από κρυσταλλογραφικές μελέτες, προκύπτει ότι όλοι οι δεσμοί C-C στο βενζόλιο έχουν ίδιο μήκος, μεταξύ αυτού των απλών και των διπλών δεσμών.

Πίνακας 15.2 Θερμότητες υδρογόνωσης κυκλικών αλκενίων.

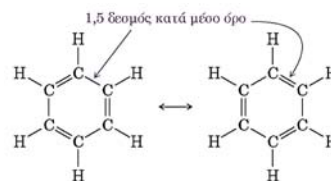
Αντιδράση	Προϊόν	$\Delta H^\circ_{\text{υδρογ.}}$	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
Κυκλοεξένιο	Κυκλοεξάνιο	-118	-28,2
1,3-Κυκλοεξαδιένιο	Κυκλοεξάνιο	-230	-55,0
Βενζόλιο	Κυκλοεξάνιο	-206	-49,2



Σχήμα 15.2 Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης υδρογόνωσης του βενζολίου, σε σύγκριση με ένα υποθετικό κυκλοεξατρίενιο. Το βενζόλιο είναι κατά 150 kJ/mol (36 kcal/mol) σταθερότερο από το «κυκλοεξατρίενιο».

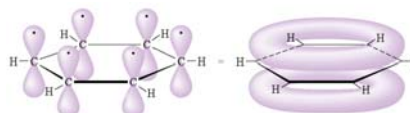
Περιγραφή του Βενζολίου με Βάση το Συντονισμό

Η σταθερότητα και η δομή του βενζολίου εξηγούνται από τη θεωρία του συντονισμού. Το βενζόλιο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα υβρίδιο δύο ισοδυνάμων δομών Kekule στις οποίες κάθε C-C δεσμός αντιστοιχεί κατά μέσο όρο σε 1,5 δεσμό (ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ απλού και διπλού δεσμού).



Προσοχή: 1) οι δομές συντονισμού είναι υποθετικές και όχι πραγματικές (το βενζόλιο έχει μόνο μία δομή, το «υβρίδιο συντονισμού» – δεν ταλαντεύεται μεταξύ τους), 2) οι δομές συντονισμού διαφέρουν μόνο ως προς τις θέσεις των π ηλεκτρονίων (δε μεταβάλλονται θέσεις ατόμων και υβριδισμός), 3) οι διαφορετικές δομές συντονισμού δεν είναι απαραίτητα ισοδύναμες, 4) όσες περισσότερες δομές συντονισμού έχει ένα μόριο τόσο σταθερότερο καθίσταται.

Μερικές εναλλακτικές αναπαραστάσεις του βενζολίου. Τέτοιες δομές πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, καθώς δεν υποδεικνύουν τον αριθμό των ηλεκτρονίων π.



Μοριακά τροχιακά: Κάθε τροχιακό p επικαλύπτεται εξίσου καλά και με τα δύο γειτονικά τροχιακά. Τα έξι π ηλεκτρόνια είναι πλήρως απεντοπισμένα γύρω από τον δακτύλιο. Το βενζόλιο διαθέτει δύο δακτυλιοειδή ηλεκτρονιακά νέφη πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου.

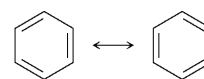
Αρωματικότητα και ο Κανόνας του Hückel $4n + 2$

Κανόνας του Hückel: ένα μόριο είναι αρωματικό μόνο όταν διαθέτει ένα **κυκλικό επίπεδο σύστημα συζυγίας**, με **ένα τροχιακό p σε κάθε άτομο** και μόνο όταν το σύστημα των p τροχιακών περιέχει **$4n + 2$ ηλεκτρόνια** όπου το n είναι ακέραιος αριθμός (2, 6, 10, 14, 18 ... π ηλεκτρόνια).

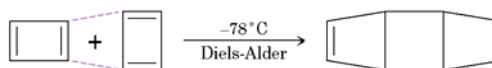
Τα επίπεδα συζυγικά μόρια με 4n ηλεκτρόνια ονομάζονται **ανταρωματικά** και παρουσιάζουν αυξημένη ενέργεια και δραστηριότητα.

Το **κυκλοβουταδιένιο** είναι μια πολύ δραστηκή ένωση (ακόμα και στους -78°C διμερίζεται με τον εαυτό του).

Το **κυκλοοκτατριένιο** δεν είναι αρωματικό και παρουσιάζει χημική συμπεριφορά όμοια με αυτή των αλκενίων. Δεν παρουσιάζει κυκλική συζυγία και απαντάται στη διαμόρφωση λουτήρα (όχι επίπεδο). Διαθέτει δηλαδή τέσσερις διακριτούς διπλούς δεσμούς.



Κυκλοβουταδιένιο



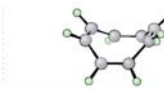
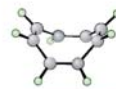
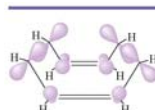
Τρεις διπλοί δεσμοί, έξι ηλεκτρόνια π

Βενζόλιο



Τέσσερις διπλοί δεσμοί, οκτώ ηλεκτρόνια π

Κυκλοοκτατριένιο



Στερεοσκοπική άποψη

Σχήμα 15.4 Το κυκλοοκτατριένιο είναι ένα μόριο με δομή λουτήρα το οποίο δεν παρουσιάζει κυκλική συζυγία, επειδή τα p τροχιακά του δεν έχουν την απαιτούμενη διάταξη για αλληλεπικάλυψη.

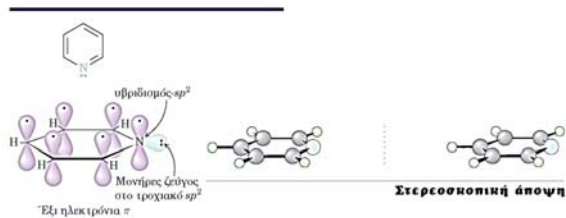
Πυριδίνη και Πυρρόλιο: Δύο Αρωματικές Ετεροκυκλικές Ενώσεις

Κάποια από τα άτομα ενός αρωματικού συστήματος μπορούν να μην είναι άνθρακες (συνήθως N, O, S, P - ετεροκυκλικές ενώσεις) αρκεί η ένωση να ακολουθεί τον κανόνα $4n + 2$ του Hückel (κυκλικό επίπεδο σύστημα συζυγίας με ένα τροχιακό p σε κάθε άτομο και $4n + 2$ ηλεκτρόνια).

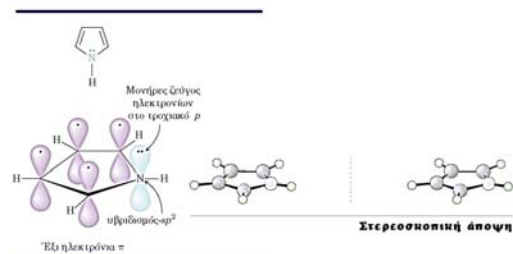
Η πυριδίνη είναι ένα αρωματικό μόριο.

Το πυρρόλιο είναι επίσης αρωματικό μόριο.

Τόσο στην περίπτωση της πυριδίνης όσο και σε αυτήν του πυρρολίου το άτομο του αζώτου διαθέτει sp^2 υβριδισμό. Στην πρώτη περίπτωση το άζωτο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο στην αρωματική εξάδα και στη δεύτερη δύο.



Σχήμα 15.9 Στην πυριδίνη, μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση, η διάταξη των ηλεκτρονίων π είναι παρόμοια με του βενζολίου.

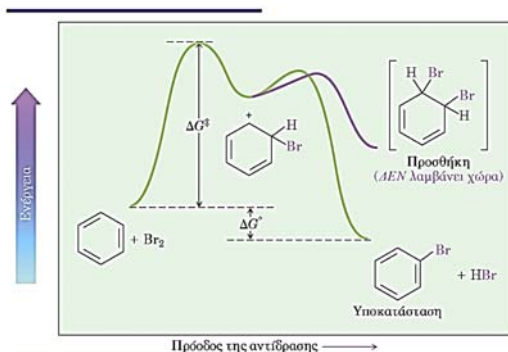


Σχήμα 15.10 Στο πυρρόλιο, μια αρωματική ετεροκυκλική ένωση με πενταμελή δακτύλιο, η διάταξη των ηλεκτρονίων π είναι παρόμοια με του κυκλοπενταδιενυλικού ανιόντος.

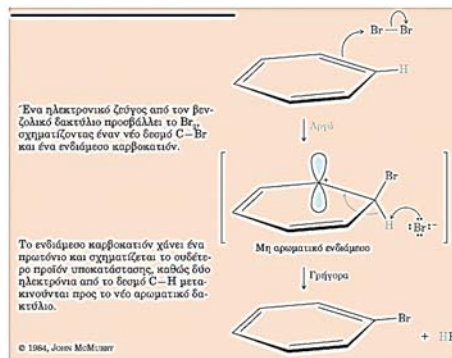
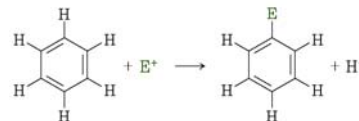
Ηλεκτρονιόφιλη Αρωματική Υποκατάσταση

Η ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση (ένα ηλεκτρονιόφιλο υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του αρωματικού δακτυλίου) είναι η σημαντικότερη αντίδραση των αρωματικών ενώσεων.

Σε αντίθεση με τη βρωμίωση των αλκενίων, στα αρωματικά υποστρώματα, αντί να προστεθεί ένα πυρηνόφιλο στο ενδιάμεσο καρβοκατιόν η βάση αποσπά το πρωτόνιο από τον άνθρακα που έγινε η προσθήκη του Br, αποκαθιστώντας το αρωματικό σύστημα. Με αυτό τον τρόπο (υποκατάσταση και όχι προσθήκη) δε χάνεται η ενέργεια σταθεροποίησης του αρωματικού δακτυλίου.



Σχίμα 16.5 Ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης βρωμίωσης του βενζολίου.



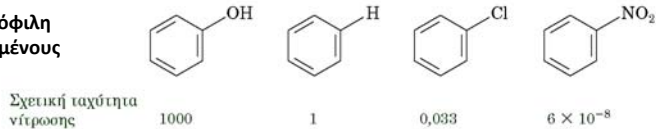
Σχίμα 16.4 Ο μηχανισμός της ηλεκτρονιόφιλης βρωμίωσης του βενζολίου. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε δύο στάδια και περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος.

Εκτός από τη βρωμίωση των αρωματικών ενώσεων, χώρα επίσης λαμβάνουν χλωρίωση, ιωδίωση, νίτρωση, σουλφονίωση, αλκυλίωση Friedel-Crafts και ακυλίωση Friedel-Crafts.

Οι αρωματικές ενώσεις συμπεριφέρονται ως βάσεις κατά Lewis (δότες ηλεκτρονίων - αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα, στερεοχημικά ευπρόσιτη) και αντιδρούν με οξέα κατά Lewis (ηλεκτρονιόφιλα). Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης έχουν ομοιότητες με αυτές της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια, αλλά και διαφορές (π.χ. αυξημένη σταθερότητα των αρωματικών δακτυλίων - απαιτείται καταλύτης). Λόγω της μεγάλης σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή στο βενζολικό δακτύλιο είναι ισχυρά ενδόθερμη και βραδύτερη της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης στα αλκένια.

Επίδραση Υποκαταστατών σε Υποκατεστημένους Αρωματικούς Δακτυλίους

Τι συμβαίνει όταν επιχειρούμε ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση σε υποκατεστημένους αρωματικούς δακτυλίους?



1) Οι υποκαταστάτες επηρεάζουν τη δραστηκότητα του αρωματικού δακτυλίου (ενεργοποιητές / απενεργοποιητές).

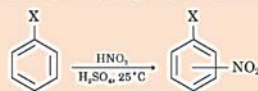
2) Επίσης επηρεάζουν το σε ποια θέση (ο,π,ρ) θα λάβει χώρα η αντίδραση (προσανατολισμός).

Ταξινόμηση υποκαταστατών σε τρείς κατηγορίες: α) ενεργοποιητές ο-, π-κατευθυντές, β) (ασθενείς) απενεργοποιητές ο-,π-κατευθυντές, γ) (ισχυροί) απενεργοποιητές μ-κατευθυντές.

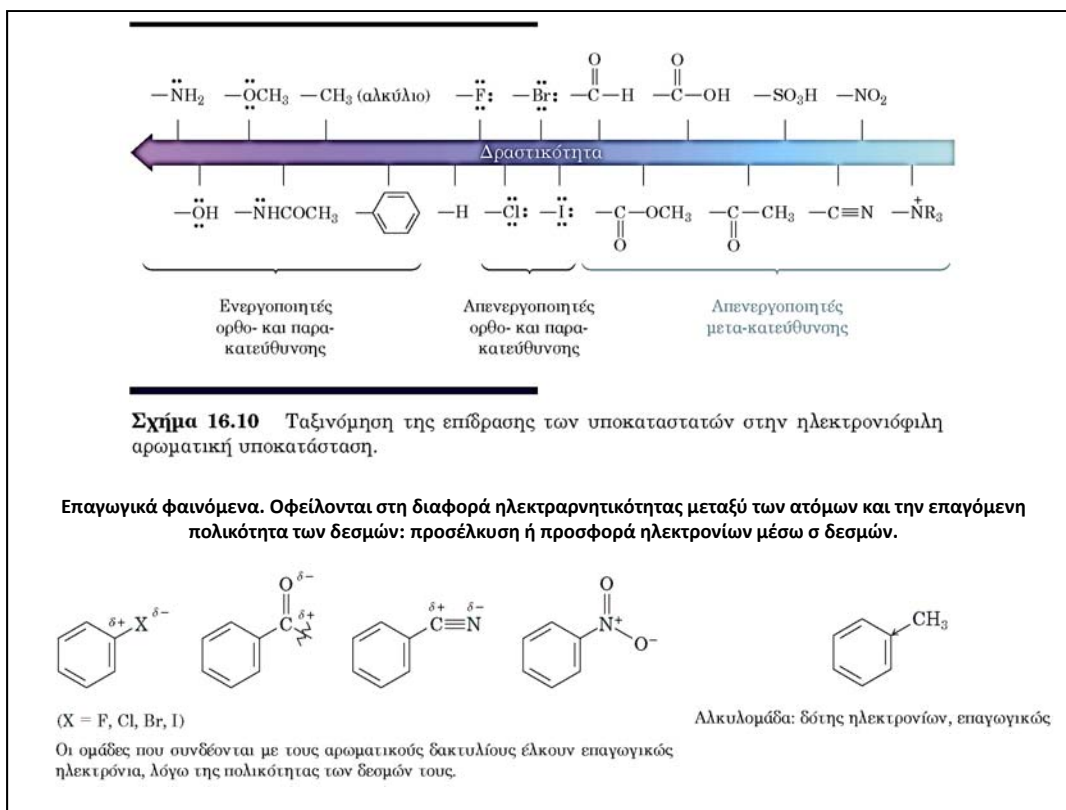
Δραστηκότητα και προσανατολισμός ελέγχονται από συνδυασμό επαγωγικών φαινομένων και φαινομένων συντονισμού.



Πίνακας 16.1 Προσανατολισμός της νίτρωσης σε υποκατεστημένα βενζόλια.

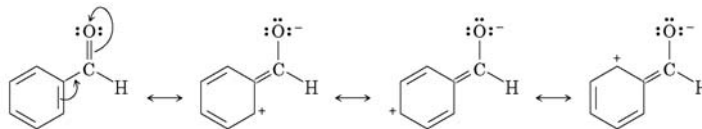


X	Προϊόν (%)			X	Προϊόν (%)		
	Όρθο	Μέτα	Πάρα		Όρθο	Μέτα	Πάρα
Απενεργοποιητές μετα-κατεύθυνσης				Απενεργοποιητές ορθο- και παρα-κατεύθυνσης			
-N(CH ₃) ₂	2	87	11	-F	13	1	86
-NO ₂	7	91	2	-Cl	35	1	64
-COOH	22	76	2	-Br	43	1	56
-CN	17	81	2	-I	45	1	54
-CO ₂ CH ₂ CH ₃	28	666		Ενεργοποιητές ορθο- και παρα-κατεύθυνσης			
-COCH ₃	26	722		-CH ₃	63	3	34
-CHO	19	72	9	-OH	50	0	50
				-NHCOCH ₃	19	2	79

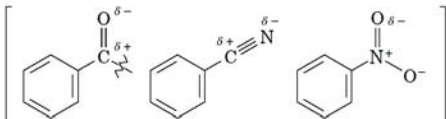
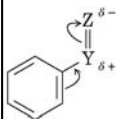


Οι αλκυλομάδες προσφέρουν ηλεκτρονική πυκνότητα μέσω σ δεσμών στους αρωματικούς δακτυλίους λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας των αρωματικών, sp² υβριδισμένων ατόμων άνθρακα (μεγαλύτερος s χαρακτήρας άρα ισχυρότερη έλξη των ηλεκτρονίων) σε σχέση με τα sp³ υβριδισμένα άτομα άνθρακα των αλκυλομάδων.

Φαινόμενα συντονισμού. Οφείλονται στην αλληλεπικάλυψη ενός τροχιακού p του υποκαταστάτη με ένα τροχιακό p του αρωματικού δακτύλιου: προσέλκυση ή προσφορά ηλεκτρονίων μέσω δεσμών π.

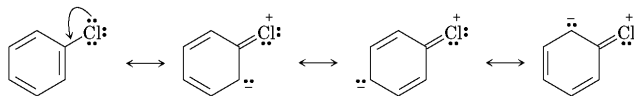


Βενζαλδεΐδη

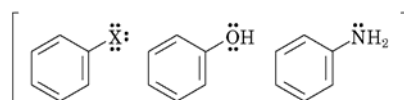
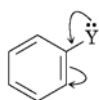


Τα ηλεκτρόνια «ρέουν» από τον δακτύλιο προς τους υποκαταστάτες με ισχυρότερη την (αρνητική) επίδραση στις θέσεις όρθο και πάρα.

Δακτύλιο υποκατεστημένοι από ομάδα που έλκει ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού εμφανίζουν σε γενικές γραμμές την παραπάνω γενική δομή.



Χλωροβενζόλιο



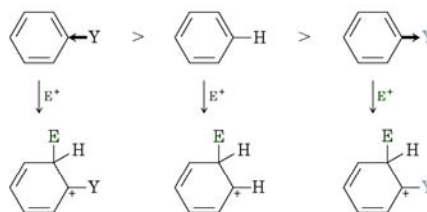
Τα ηλεκτρόνια «ρέουν» προς τον δακτύλιο από τους υποκαταστάτες με ισχυρότερη τη (θετική) επίδραση στις θέσεις όρθο και πάρα.

Δακτύλιο υποκατεστημένοι από μια ομάδα που προσφέρει ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού έχουν την παραπάνω γενική δομή. X = Αλογόνο

Τα αλογόνα, το υδροξύλιο, τα αλκοξυλία και οι αμινο-υποκαταστάτες έλκουν ηλεκτρονική πυκνότητα επαγωγικά αλλά προσφέρουν ηλεκτρονική πυκνότητα μέσω συντονισμού.

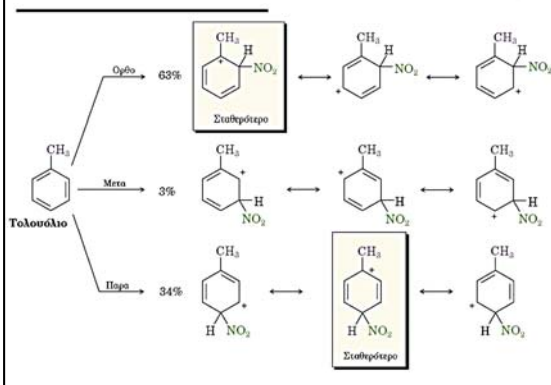
Ερμηνεία της Επίδρασης των Υποκαταστατών

Όλες οι ενεργοποιές ομάδες προσφέρουν ηλεκτρόνια στο δακτύλιο σταθεροποιώντας το ενδιάμεσο καρβοκατιόν και επιταχύνοντας το σχηματισμό του. Υδροξύλιο, αλκοξύλια και άμινο ομάδες: ενεργοποιητές (το φαινόμενο του συντονισμού είναι ισχυρότερο από το επαγωγικό). Αλκυλομάδες: προσφέρουν ηλ. πυκν. επαγωγικά.



Το Y είναι δότης ηλεκτρονίων. Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σταθεροποιείται περισσότερο και ο δακτύλιος γίνεται δραστικότερος.

Το Y είναι δέκτης ηλεκτρονίων. Το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σταθεροποιείται λιγότερο και ο δακτύλιος γίνεται λιγότερο δραστικός.

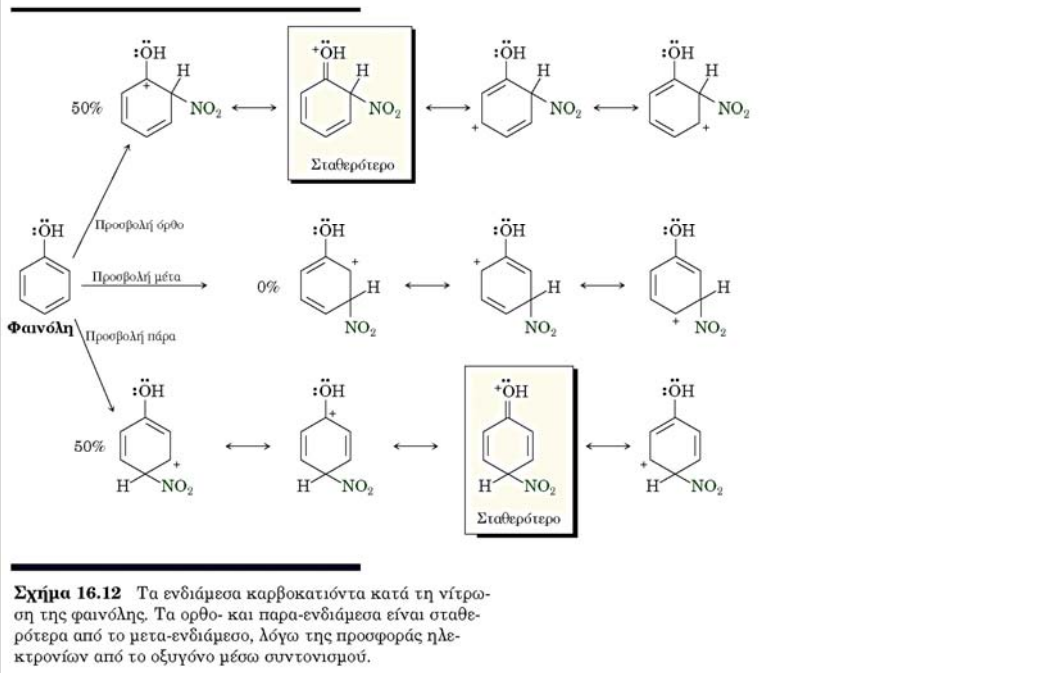


Απενεργοποιές ομάδες: αποσταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν και επιβραδύνουν το σχηματισμό του. Καρβονύλια, κυανομάδες, νιτρομάδα: προσελκύνουν ηλεκτρόνια επαγωγικά και μέσω συντονισμού. Αλογόνα: το επαγωγικό υπερσχύει του ασθενέστερου συζυγιακού φαινομένου.

Αλκυλομάδες: ορθο- και παρα-κατευθυντήριες. Παρόλο που και τα τρία ενδιάμεσα σταθεροποιούνται μέσω συντονισμού, τα ορθο- και παρα- ενδιάμεσα είναι σταθερότερα (μία δομή συντονισμού έχει το θετικό φορτίο απευθείας στον άνθρακα που φέρει το μεθύλιο) και σχηματίζονται ταχύτερα.

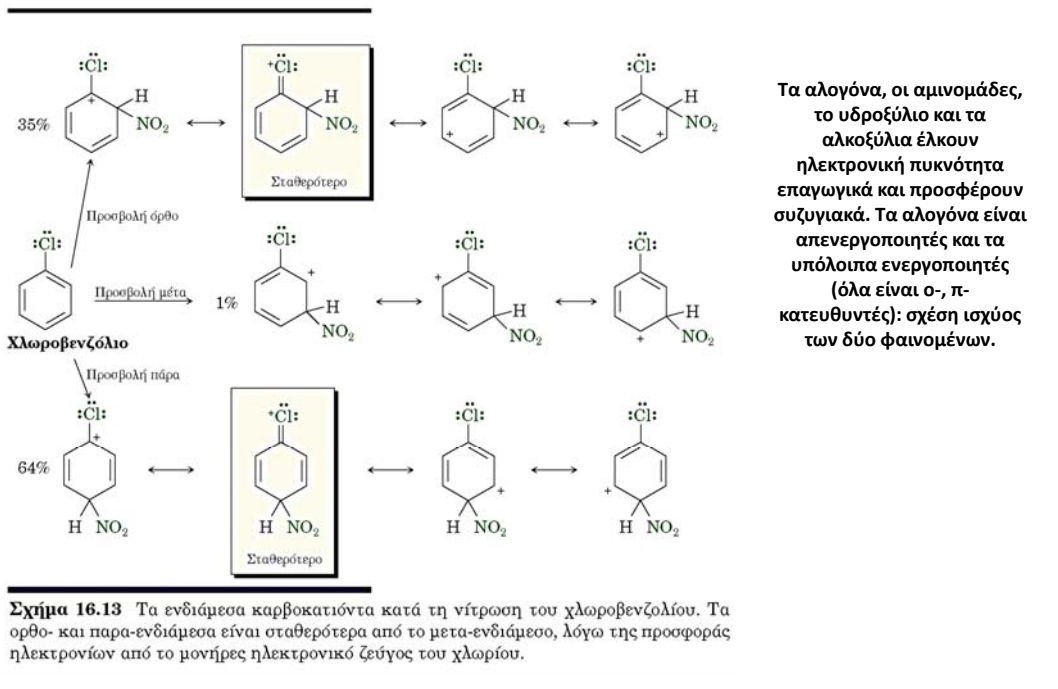
Σχήμα 16.11 Ενδιάμεσα καρβοκατιόντα κατά τη νίτρωση του τολουολίου. Τα ορθο- και παρα-ενδιάμεσα είναι σταθερότερα από το μετα-ενδιάμεσο.

Ορθο- και παρα- κατευθυντήριοι ενεργοποιητές: OH και NH₂. Το συζυγιακό φαινόμενο (προσφορά ηλεκτρονίων – εντονότερη στις θέσεις ορθο- και παρα-) είναι ισχυρότερο από το επαγωγικό (έλξη ηλεκτρονίων). Μόνο στην ορθο και παρα προσβολή το θετικό φορτίο υπάρχουν δομές συντονισμού στις οποίες το θετικό φορτίο σταθεροποιείται με την προσφορά ενός ζεύγους ηλεκτρονίων από το οξυγόνο.



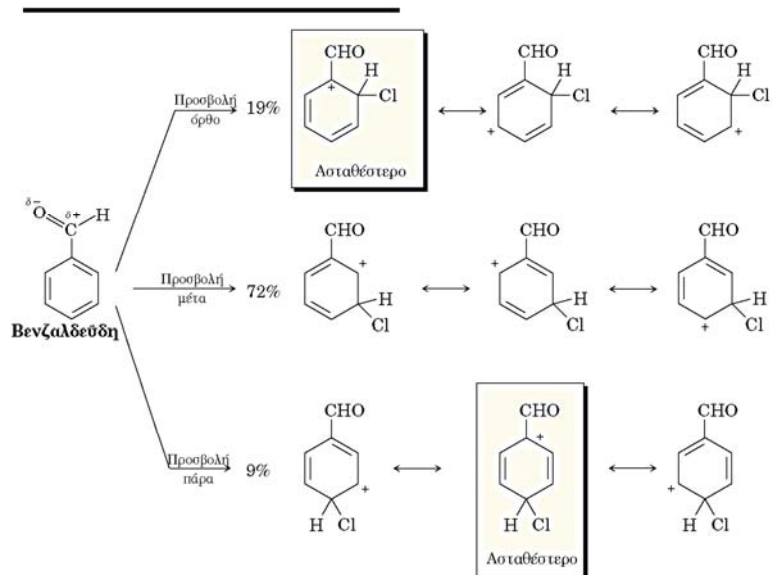
Παρόλο που εδώ έχουμε δομές συντονισμού στις οποίες το θετικό φορτίο εντοπίζεται στο περισσότερο ηλεκτραρνητικό άτομο (οξυγόνο), αυτές είναι οι σταθερότερες (σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις), καθώς μόνο σε αυτές το άτομο που φέρει το θετικό φορτίο διαθέτει οκτώ ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους (οξυγόνο). Στις υπόλοιπες δομές, το θετικό φορτίο εντοπίζεται σε άτομα άνθρακα με 6 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους τους και συνεπώς είναι λιγότερο σταθερές.

Ορθο- και παρα- κατευθυντήριοι απενεργοποιητές: αλογόνα. Το επαγωγικό φαινόμενο υπερισχύει του ασθενέστερου συζυγιακού φαινομένου. Ωστόσο, αν και ασθενές, το σταθεροποιητικό αυτό συζυγιακό φαινόμενο γίνεται αισθητό μόνο στις θέσεις όρθο και πάρα.



Και εδώ όπως και προηγουμένως έχουμε δομές συντονισμού στις οποίες το θετικό φορτίο εντοπίζεται στο περισσότερο ηλεκτραρνητικό άτομο (χλώριο). Ωστόσο, αυτές είναι οι σταθερότερες (σε σχέση με τις υπόλοιπες τρεις), καθώς μόνο σε αυτές το άτομο που φέρει το θετικό φορτίο διαθέτει οκτώ ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους (χλώριο). Στις υπόλοιπες δομές, το θετικό φορτίο εντοπίζεται σε άτομα άνθρακα με 6 ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους τους και συνεπώς είναι λιγότερο σταθερές.

Μετα-κατευθυντήριοι απενεργοποιητές. Το επαγωγικό φαινόμενο και το συζυγιακό φαινόμενο αλληλοεισχύονται. Επαγωγικώς, τα ορθο- και παρα-ενδιάμεσα αποσταθεροποιούνται επειδή μια από τις δομές συντονισμού εναποθέτει το θετικό φορτίο του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος στο άτομο του άνθρακα του αρωματικού δακτυλίου που φέρει την απενεργοποιό ομάδα. Ταυτόχρονα προσελκύνονται ηλεκτρόνια μέσω συντονισμού από τις θέσεις ορθο και πάρα.



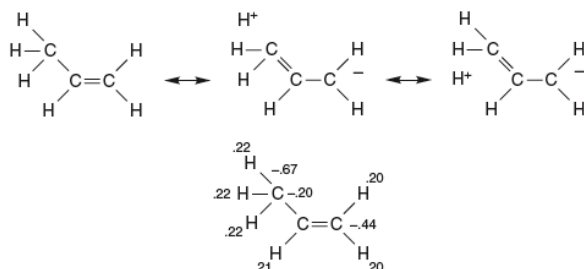
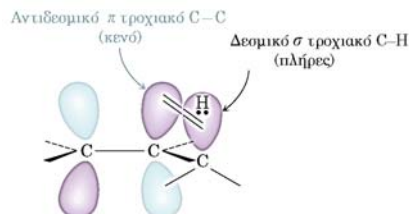
Σχήμα 16.14 Τα ενδιάμεσα καρβοκατιόντα κατά τη χλωρίωση της βενζαλδεύδης. Το με-τα-ενδιάμεσο είναι σταθερότερο από το ορθο- και το παρα-ενδιάμεσο.

Πίνακας 16.2 Επίδραση των υποκαταστατών στην ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση.

Υποκαταστάτης	Δραστικότητα	Προσανατολισμός	Επαγωγικό φαινόμενο	Φαινόμενο συντονισμού
$-\text{CH}_3$	Ενεργοποίηση	Ορθο, παρα	Ασθενής δότης ηλεκτρονίων	Κανένα
$-\ddot{\text{O}}\text{H}$ $-\dot{\text{N}}\text{H}_2$	Ενεργοποίηση	Ορθο, παρα	Ασθενής δέκτης ηλεκτρονίων	Ισχυρός δότης ηλεκτρονίων
$-\ddot{\text{F}}:$, $-\ddot{\text{Cl}}:$ $-\ddot{\text{Br}}:$, $-\ddot{\text{I}}:$	Απενεργοποίηση	Ορθο, παρα	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων	Ασθενής δότης ηλεκτρονίων
$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	Απενεργοποίηση	Μετα	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων	Κανένα
$-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ $-\text{COCH}_3$	Απενεργοποίηση	Μετα	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων	Ισχυρός δέκτης ηλεκτρονίων

Υπερσυζυγιακό Φαινόμενο

Υπερσυζυγία: η αλληλεπίδραση που προκύπτει λόγω της αλληλεπικάλυψης μεταξύ κενών p (πχ καρβοκατιόντα), π^* , ή σ^* (αντιδεσμικών) τροχιακών με γειτονικά τους (συμπληρωμένα) σ (δεσμικά) τροχιακά.



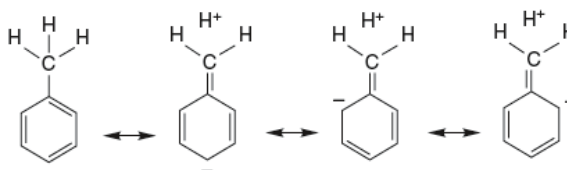
Παρόλο που ο άνθρακας 2 είναι εκείνος που φέρει το μεθύλιο (ηλεκτρονιοδοτική ομάδα) στο προπένιο, ο άνθρακας 1 είναι εκείνος που φέρει το πλεόνασμα της ηλεκτρονικής πυκνότητας (μερικό αρνητικό φορτίο – θεωρητικοί υπολογισμοί) λόγω της μεταφοράς ηλεκτρονικής πυκνότητας από τους δεσμούς C-H του μεθυλίου στο π^* τροχιακό.

Fig. 1.6. Electron density distribution for propene.

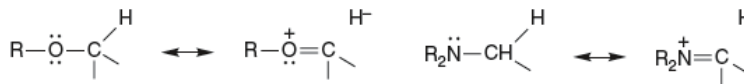
Ο συντονισμός και η αρωματικότητα έχουν να κάνουν αποκλειστικά με συζυγία μέσω π δεσμών. Η υπερσυζυγία αφορά ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ σ και p , σ και σ^* , ή σ και π^* τροχιακών (ή ακόμα και μεταξύ μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων ετεροατόμων με σ^* τροχιακά).

Με βάση την υπερσυζυγία μπορεί να εξηγηθεί η αυξημένη σταθερότητα των καρβοκατιόντων όσο αυξάνει ο βαθμός της υποκατάστασης τους (ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμπληρωμένων σ και κενών p τροχιακών), καθώς και η αύξηση της σταθερότητας των αλκενίων αυξανόμενου του βαθμού υποκατάστασης τους (ηλεκτρονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συμπληρωμένων σ και κενών π^* τροχιακών).

Η υπερσυζυγία εξηγεί επίσης την ηλεκτρονιοδοτική ικανότητα των αλκυλομάδων στους αρωματικούς δακτυλίους, όπως αυτή αντικατοπτρίζεται στην ενεργοποίηση των θέσεων όρθο και πάρα ως προς τον άλκυλο υποκαταστάτη.

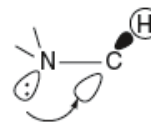


Ετεροάτομα με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων μπορούν να τα προσφέρουν σε γειτονικά σ^* τροχιακά. Με αυτό τον τρόπο μπορούν, όπως φαίνεται στο σχήμα, να εξασθενήσουν σημαντικά τους γειτονικούς δεσμούς C-H.



Η εν λόγω αλληλεπίδραση είναι φανερή στις φασματοσκοπικές ιδιότητες των αμινών με τους δεσμούς C-H να επιμηκύνονται/ εξασθενούν (φάσματα IR: C-H δόνηση σε υψηλότερες συχνότητες λόγω της εξασθένησης του δεσμού - φάσματα NMR: συντονισμός σε υψηλότερα πεδία λόγω αύξησης της ηλεκτρονικής πυκνότητας).

Προκειμένου να υπάρξει αποτελεσματική αλληλεπικάλυψη, πρέπει ο σ δεσμός που παρέχει την ηλεκτρονική πυκνότητα (ή το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στην περίπτωση ετεροατόμου) να είναι συν ομοεπίπεδος με το τροχιακό σ^* που δέχεται την ηλεκτρονική πυκνότητα.

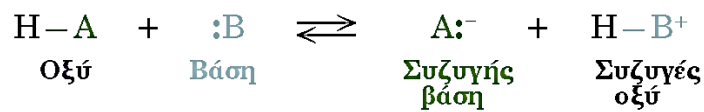


Population of σ^* orbital weakens anti C—H bond

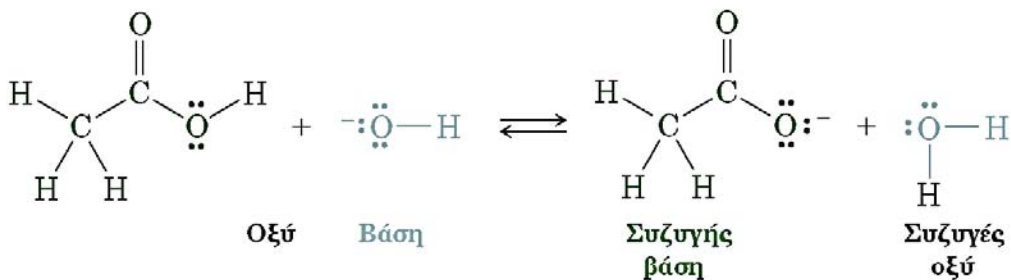
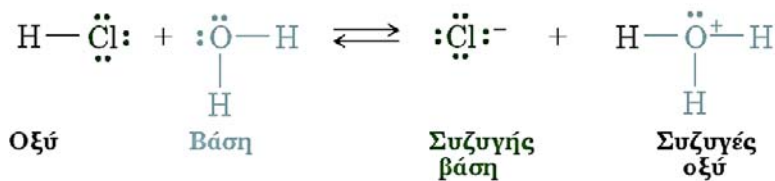
Ενώ για ένα μέρος της ηλεκτρονιοδοτικής ικανότητας των αλκυλομάδων ευθύνεται η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των sp^2 και sp^3 ατόμων άνθρακα, η υπερσυζυγία εξηγεί την ενεργοποίηση των θέσεων όρθο και πάρα (ως προς τον άλκυλο υποκαταστάτη) των αρωματικών δακτυλίων.

Οξέα και Βάσεις: Ορισμός κατά Brønsted-Lowry

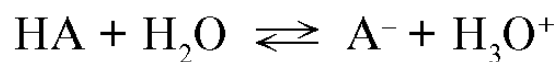
Οξύ κατά Brønsted-Lowry είναι μία ένωση που μπορεί να προσφέρει ένα πρωτόνιο. Βάση κατά Brønsted-Lowry είναι μία ένωση που μπορεί να γίνει δέκτης ενός πρωτονίου.



Για παράδειγμα:

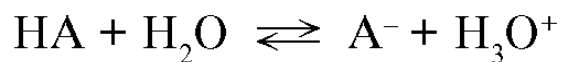


Η ισχύς ενός οξέος σε ένα υδατικό διάλυμα περιγράφεται από την τυπική έκφραση της σταθεράς ισορροπίας K_{eq}



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]}$$

Στα αραιά υδατικά διαλύματα οξέος, η συγκέντρωση του νερού παραμένει ουσιαστικά σταθερή στα 55,6M. Η σταθερά K_a που προκύπτει από τη σταθερά ισορροπίας πολλαπλασιασμένη με τη μοριακή συγκέντρωση του καθαρού νερού, ονομάζεται σταθερά οξύτητας.



$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Η ισχύς ενός οξέος εκφράζεται συνήθως σε τιμές pK_a όπου $pK_a = -\log K_a$

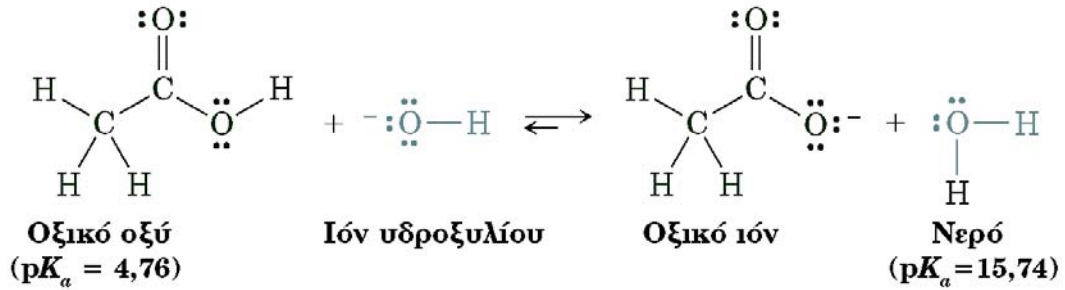
Πίνακας 2.3 Η σχετική ισχύς μερικών κοινών οξέων και των συζυγών βάσεων τους.

	Οξύ	Ονομασία	pK_a	Συζυγής βάση	Ονομασία	
Ασθενέ- στερο οξύ	CH_3CH_2OH	Αιθανόλη	16,00	$CH_3CH_2O^-$	Ιόν αιθοξειδίου	Ισχυρό- τερη βάση
	H_2O	Νερό	15,74	HO^-	Ιόν υδροξυλίου	
↓	HCN	Υδροκυάνιο	9,31	CN^-	Ιόν κυανίου	↑
	CH_3COOH	Οξικό οξύ	4,76	CH_3COO^-	Οξικό ιόν	
	HF	Υδροφθορικό οξύ	3,45	F^-	Ιόν φθορίου	
	HNO_3	Νιτρικό οξύ	-1,3	NO_3^-	Νιτρικό ιόν	
	HCl	Υδροχλωρικό οξύ	-7,0	Cl^-	Ιόν χλωρίου	
Ισχυρό- τερο οξύ						Ασθενέ- στερη βάση

$$pK_a = -\log K_a$$

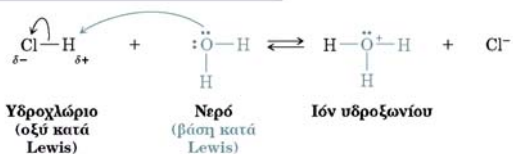
Όσο ισχυρότερο οξύ είναι μία ένωση τόσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά ισορροπίας K_a και τόσο χαμηλότερη η pK_a . Τα ισχυρά οξέα έχουν ασθενείς συζυγείς βάσεις (προτιμούν να βρίσκονται στη αποπρωτονιωμένη τους μορφή) και τα ασθενή οξέα έχουν ισχυρές συζυγείς βάσεις (προτιμούν να βρίσκονται στη πρωτονιωμένη τους μορφή).

Γενικά, ένα οξύ θα παραχωρήσει το πρωτόνιο του στη συζυγή βάση κάθε οξέος με υψηλότερη τιμή pKa. Αντίστοιχα, η συζυγής βάση ενός οξέος μπορεί να αποσπάσει ένα πρωτόνιο από κάθε οξύ με χαμηλότερη τιμή pKa.

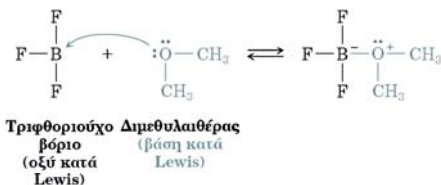


Σε μία οξεοβασική αντίδραση, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση της δημιουργίας των σταθερότερων ουσιών. Δηλαδή το παραγόμενο οξύ και η παραγόμενη βάση είναι ασθενέστερα και λιγότερο δραστήρια από το αρχικό οξύ και την αρχική βάση.

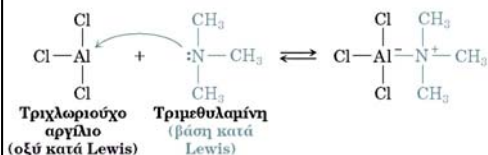
Οξέα και Βάσεις: Ορισμός κατά Lewis



Ο ορισμός οξέων και βάσεων κατά Lewis είναι γενικότερος από τον ορισμό κατά Brønsted-Lowry.



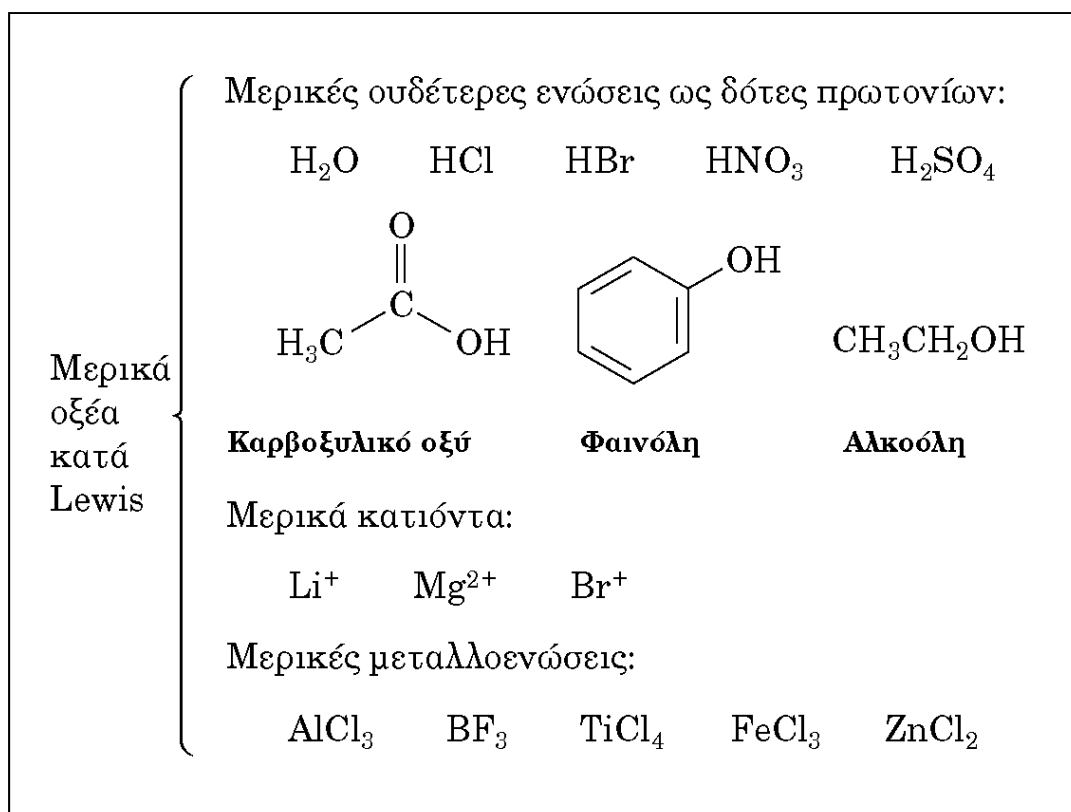
Οξύ κατά Lewis θεωρείται μία ένωση η οποία μπορεί να γίνει δέκτης ενός ζεύγους ηλεκτρονίων (ύπαρξη ενός κενού τροχιακού χαμηλής ενέργειας ή ένα εύκολα αποσπώμενο πρωτόνιο).



Βάση κατά Lewis θεωρείται μία ένωση η οποία μπορεί να γίνει δότης ενός ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων. Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις που περιέχουν άτομα αζώτου ή οξυγόνου είναι βάσεις κατά Lewis.

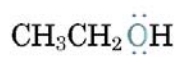
Το κυρτό βέλος υποδεικνύει την κατεύθυνση της κίνησης του ηλεκτρονικού ζεύγους (όχι κίνηση ατόμων). Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων μετακινείται πάντοτε από την ουρά προς την κεφαλή του βέλους.

Σχήμα 2.3 Οι αντιδράσεις ορισμένων οξέων κατά Lewis με μερικές βάσεις κατά Lewis. Το οξύ κατά Lewis γίνεται δέκτης ενός ζεύγους ηλεκτρονίων. Οι βάσεις κατά Lewis προσφέρουν ένα ζεύγος αδελμικών ηλεκτρονίων. Η ροή των ηλεκτρονίων από τη βάση κατά Lewis στο οξύ κατά Lewis υποδηλώνεται από ένα κυρτό βέλος.



Μερικές ενώσεις μπορούν να δράσουν είτε ως οξέα, είτε ως βάσεις κατά Lewis (πχ αλκοόλες και οξέα).

Μερικές
βάσεις
κατά
Lewis



Αλκοόλη



Αιθέρας



Αλδεϋδη



Κετόνη



**Χλωρίδιο
οξέος**



**Καρβοξυλικό
οξύ**



Εστέρας



Αμίδιο

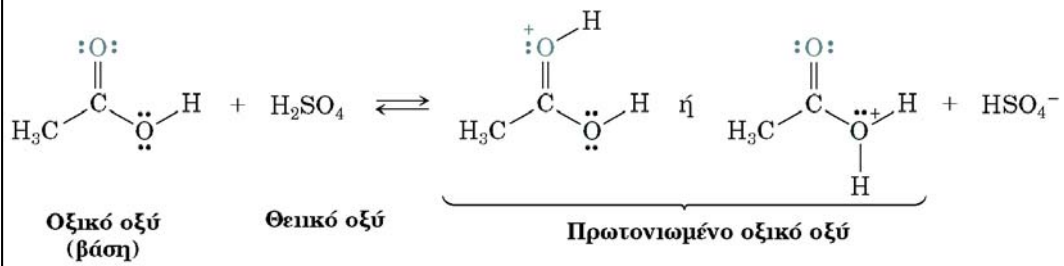


Αμίνη



Σουλφίδιο

Κάποιες βάσεις κατά Lewis (οξέα, εστέρες, αμίδια) διαθέτουν περισσότερα από ένα άτομα με μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων και ως εκ τούτου μπορούν να δράσουν ως βάσεις σε περισσότερες από μία θέσεις. Σε αυτές τις περιπτώσεις σχηματίζεται το σταθερότερο από τα δύο προϊόντα πρωτονίωσης. Εδώ, η πρωτονίωση συμβαίνει αποκλειστικά στο οξυγόνο του διπλού δεσμού.



Χημική Ισοροπία

Κάθε χημική αντίδραση μπορεί να προχωρήσει προς δυο κατευθύνσεις. Η θέση της χημικής ισοροπίας εκφράζεται από μία εξίσωση, στην οποία η σταθερά ισοροπίας (Keq) ισούται με: $Keq = \frac{[\text{προϊόντων}]}{[\text{αντιδρώντων}]}$

Η τιμή της σταθεράς ισοροπίας μας δείχνει την κατεύθυνση προς την οποία η αντίδραση ευνοείται ενεργειακά (στη δεδομένη θερμοκρασία). Εάν $Keq > 1$ (το γινόμενο των συγκεντρώσεων των προϊόντων είναι μεγαλύτερο από αυτό των αντιδρώντων) η αντίδραση είναι αυθόρμητη όπως είναι γραμμένη.

Όταν μία σταθερά ισοροπίας είναι μεγαλύτερη του 10^3 , θεωρούμε ότι έχουμε μια ποσοτική αντίδραση καθώς η ποσότητα των αντιδρώντων είναι οριακά ανιχνεύσιμη (μικρότερη του 0,1%) στην ισοροπία. Ωστόσο, πρέπει πάντοτε να θυμόμαστε ότι σε καμία αντίδραση δεν αντιδρούν όλα ανεξαιρέτως τα μόρια.

Ο παράγοντας που καθορίζει τη θέση μιας χημικής ισοροπίας είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων. Η σταθερά ισοροπίας και η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των δύο εν λόγω καταστάσεων (μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs / ΔG) σχετίζονται με την εξίσωση:

$$\Delta G = -RT \ln Keq \quad \text{ή} \quad Keq = e^{-\Delta G/RT}$$

Όπου: $\Delta G = G_{\text{προϊόντων}} - G_{\text{αντιδρώντων}}$ (για πλήρη μετατροπή 1 mole αντιδρώντων σε 1 mole προϊόντων σε J/mol), $R = 8,315 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$ η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin (K) ($^{\circ}\text{C} + 273$), $e = 2,718$ η βάση του φυσικού λογαρίθμου, και $\ln Keq$ ο φυσικός λογάριθμος του Keq .



Στις θερμοδυναμικά ευνοούμενες αντιδράσεις ($Keq > 1$) η ενέργεια των προϊόντων είναι χαμηλότερη από την ενέργεια των αντιδρώντων (έκλυση ενέργειας προς το περιβάλλον), οπότε $\Delta G < 0$.

Ο όρος ΔG αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ δύο καταστάσεων υπό κάποιες συνθήκες (μη πρότυπες/ιδανικές). Όταν χρησιμοποιούμε τον όρο ΔG° (κανονική ή πρότυπη μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs) αναφερόμαστε σε διεργασίες που πραγματοποιούνται υπό πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Σε αυτές τις συνθήκες τα στερεά είναι στερεά και τα υγρά είναι υγρά, τα αέρια βρίσκονται σε πίεση μιας ατμόσφαιρας και τα διαλύματα σε συγκέντρωση 1M.

Υπενθυμίζεται ότι λογάριθμος ενός αριθμού είναι η δύναμη στην οποία πρέπει να υψωθεί η βάση ώστε να παραχθεί αυτός ο αριθμός. Για παράδειγμα, ο λογάριθμος του 1000 με βάση το 10 είναι το 3. Δηλαδή αν $x = b^y$, τότε το y είναι ο λογάριθμος του x με βάση το b και γράφεται $\log_b(x) = y$, οπότε $\log_{10}(1000) = 3$.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_{eq}$$

ΔH (J/mol): μεταβολή της ενθαλπίας ή θερμότητα της αντίδρασης (μέτρο της μεταβολής της συνολικής ενέργειας των δεσμών κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης). Εξώθερμες αντιδράσεις: $\Delta H < 0$ (οι νέοι δεσμοί που σχηματίζονται είναι ισχυρότεροι/σταθερότεροι από τους δεσμούς που διασπώνται).

ΔS (J/K* mol): μεταβολή της εντροπίας (μέτρο της μεταβολής στη μοριακή αταξία ή στην ελευθερία της κίνησης - ο εντροπικός όρος εξαρτάται από τη θερμοκρασία). Για παράδειγμα όταν από ένα μόριο αντιδρώντος προκύπτουν δύο μόρια προϊόντων έχουμε $\Delta S > 0$ και αντίστροφα.

Συνήθως ο ενθαλπικός όρος (ΔH) είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον εντροπικό ($T\Delta S$), οπότε ο εντροπικός όρος συχνά παραβλέπεται και θεωρούμε ότι $\Delta G = \Delta H$.

Προσοχή: η K_{eq} υποδεικνύει τη θέση μιας ισορροπίας (πόσο προϊόν σχηματίζεται) αλλά δε μας λέει τίποτα για την ταχύτητα της αντίδρασης ή για το πόσο γρήγορα αποκαθίσταται η δεδομένη χημική ισορροπία (μπορεί μία αντίδραση να είναι εξαιρετικά αργή και ταυτόχρονα να έχει μία πολύ μεγάλη τιμή σταθεράς ισορροπίας).

Table 13.1 Variation of K_{eq} with ΔG°

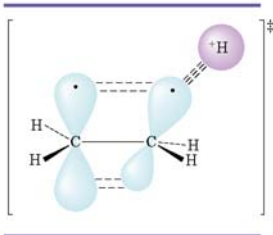
ΔG° , kJ mol ⁻¹	K_{eq}	% of more stable state at equilibrium
0	1.0	50
1	1.5	60
2	2.2	69
3	3.5	77
4	5.0	83
5	7.5	88
10	57	98
15	430	99.8
20	3 200	99.97
50	580 000 000	99.9999998

Μία πολύ μικρή μεταβολή στην ΔG προκαλεί τεράστιες διαφορές στην K_{eq} (λόγω της εκθετικής φύσης της συνάρτησης $K_{eq} = e^{-\Delta G/RT}$). Μία ενεργειακή διαφορά μόλις 10 kJ/mol είναι αρκετή για να είναι μια αντίδραση σχεδόν ποσοτική (σχηματισμός 98% προϊόντος)!

Ενεργειακά Διαγράμματα Αντιδράσεων και Μεταβατικές Καταστάσεις

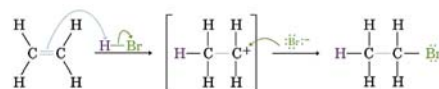
Ενεργειακά διαγράμματα: η γραφική αναπαράσταση των ενεργειακών μεταβολών που συμβαίνουν σε μία αντίδραση.

Καθώς τα αντιδρώντα πλησιάζουν μεταξύ τους, αρχικά τα ηλεκτρονικά νέφη απωθούνται προκαλώντας αύξηση της ενέργειας του συστήματος. Εάν η σύγκρουση λάβει χώρα με επαρκή ισχύ και τον κατάλληλο προσανατολισμό, αρχίζει να λαμβάνει χώρα η αντίδραση.

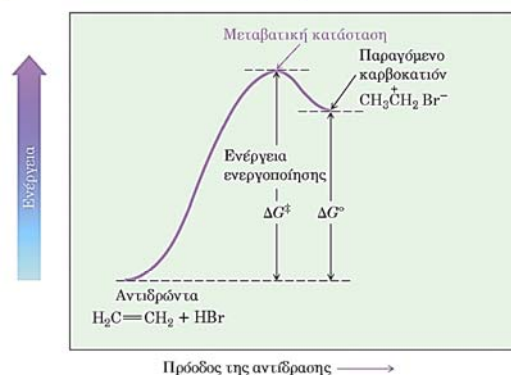


Μεταβατική κατάσταση: δομή μέγιστης ενέργειας (ασταθής και μη απομονώσιμη – ενεργοποιημένο σύμπλοκο των δύο αντιδρώντων).

Σχήμα 5.4 Μια υποθετική μεταβατική κατάσταση για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Ο π δεσμός C-C έχει μόλις αρχίσει να διασπάται και ο δεσμός C-H έχει μόλις αρχίσει να σχηματίζεται.



Καρβοκατιόν



Σχήμα 5.3 Ένα ενεργειακό διάγραμμα για το πρώτο στάδιο της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και στη μεταβατική κατάσταση, ΔG^\ddagger , ελέγχει την ταχύτητα της αντίδρασης. Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αντιδρώντα και στο παραγόμενο καρβοκατιόν, ΔG° , ελέγχει τη θέση της ισορροπίας.

Η μεταβατική κατάσταση είναι μια ασταθής δομή με ελάχιστο χρόνο ζωής, το πολύ όσο και μια μέση περίοδος μοριακής ταλάντωσης π.χ. 10^{-13} . Συνεπώς, είναι σχεδόν αδύνατο να παρατηρηθεί και να μελετηθεί ευθέως. Όμως η δομή της μεταβατικής κατάστασης είναι καθοριστική τόσο για την ταχύτητα όσο και για τη δομή των προϊόντων που θα παραχθούν από αυτήν.

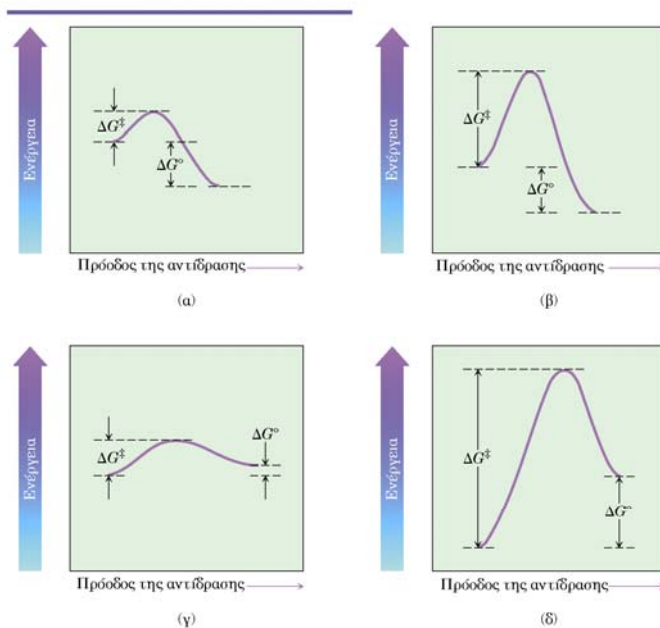
ΔG : μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs (η μεταβολή της συνολικής ενέργειας ενός συστήματος).

ΔG^\ddagger (ή E_a): ενέργεια ενεργοποίησης (ενεργειακό φράγμα: προσδιορίζει το πόσο γρήγορα συμβαίνει μία αντίδραση σε μία δεδομένη θερμοκρασία)

Όσο μικρότερη είναι η ΔG^\ddagger τόσο πιο γρήγορα λαμβάνει χώρα μια αντίδραση.

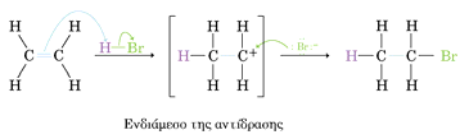
Οι συνήθεις οργανικές αντιδράσεις έχουν ΔG^\ddagger της τάξης των 40-150 kJ/mol. Αντιδράσεις με ΔG^\ddagger μικρότερη από 80 kJ/mol πραγματοποιούνται σε rt ενώ με μεγαλύτερη απαιτούν θέρμανση.

ΔG° : διαφορά ενέργειας προϊόντων αντιδρώντων (ενδόθερμη $\Delta G^\circ > 0$ ή εξώθερμη $\Delta G^\circ < 0$ αντίδραση)



Σχήμα 5.5 Μερικά υποθετικά ενεργειακά διαγράμματα αντιδράσεων: (α) μια γρήγορη εξώθερμη αντίδραση (χαμηλή ΔG^\ddagger , αρνητική ΔG°) (β) μια αργή εξώθερμη αντίδραση (υψηλή ΔG^\ddagger , αρνητική ΔG°) (γ) μια γρήγορη ενδόθερμη αντίδραση (χαμηλή ΔG^\ddagger , ελαφρά θετική ΔG°) (δ) μια αργή ενδόθερμη αντίδραση (υψηλή ΔG^\ddagger , θετική ΔG°).

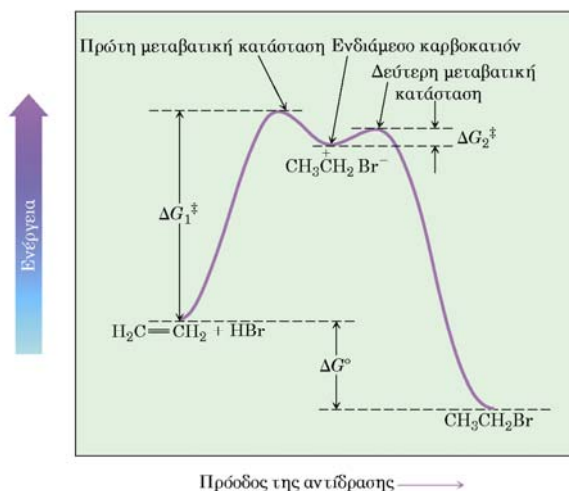
Ενδιάμεσα Αντιδράσεων



Ενδιάμεσα: σχηματίζονται πρόσκαιρα κατά τη διάρκεια αντιδράσεων πολλών σταδίων.

Τα ενδιάμεσα είναι πιο σταθερά από τις μεταβατικές καταστάσεις και σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να παρατηρηθούν φασματοσκοπικά ή να «παγιδευτούν».

Κάθε στάδιο μιας αντίδρασης έχει τη δική του ενέργεια ενεργοποίησης (ΔG^\ddagger) και μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας (ΔG°). Η συνολική ΔG° της αντίδρασης είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αρχικά αντιδρώντα και τα τελικά προϊόντα.



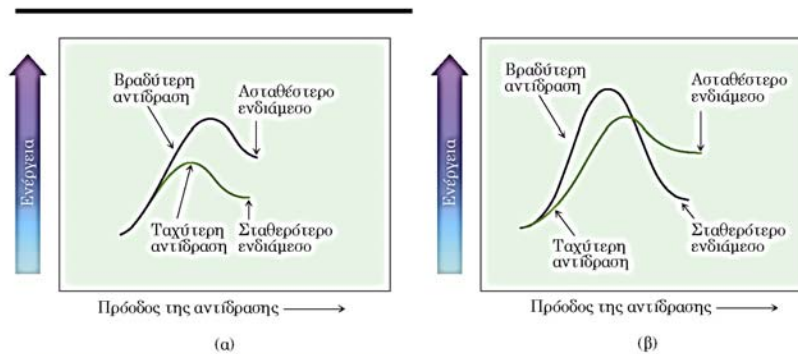
Σχήμα 5.6 Ένα πλήρες ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης του αιθυλενίου με το HBr. Διακρίνονται δύο διαφορετικά στάδια, κάθε ένα με τη δική του μεταβατική κατάσταση. Το ενεργειακό ελάχιστο ανάμεσα στα δύο στάδια αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο καρβοκατιόν της αντίδρασης.

Αξίωμα του Hammond

Σχετίζεται η σταθερότητα (θερμοδυναμικός παράγοντας / ΔG°) ενός ενδιάμεσου με την ταχύτητα σχηματισμού του (κινητικός παράγοντας / ΔG^\ddagger)? Πχ γιατί κατά το σχηματισμό ενός ενδιάμεσου καρβοκατιόντος σε μια αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε μη συμμετρικά υποκατεστημένα αλκένια το περισσότερο υποκατεστημένο καρβοκατιόν (σταθερότερο) σχηματίζεται ταχύτερα από το λιγότερο υποκατεστημένο?

Υπάρχει μια «διαισθητική» και όχι θερμοδυναμική σχέση μεταξύ των δύο παραγόντων: το αξίωμα Hammond (αξίωμα: μια πρόταση η οποία δεν αποδεικνύεται, αλλά θεωρείται είτε προφανής, είτε αποτέλεσμα κάποιας απόφασης – λογικό επακόλουθο μιας σειράς παρατηρήσεων).

Όταν εξετάζουμε παρόμοιες αντιδράσεις (άρα παρόμοιες μεταβατικές καταστάσεις και ενδιάμεσα), τα ενεργειακά τους διαγράμματα (καμπύλες) συνήθως δεν τέμνονται. Συνεπώς, στο σταθερότερο ενδιάμεσο οδηγεί συνήθως η ταχύτερη αντίδραση.



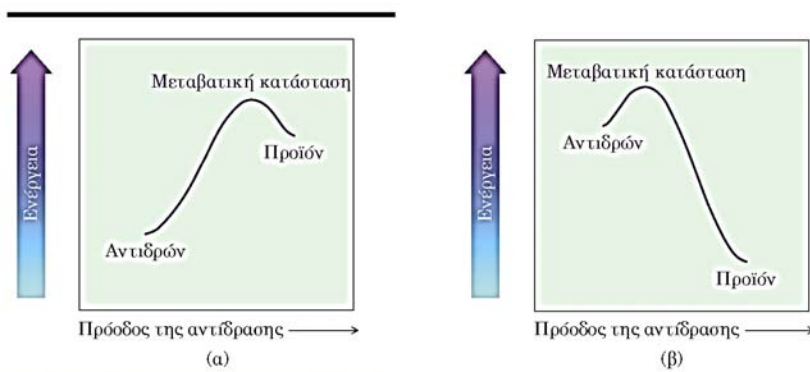
Σχήμα 6.16 Ενεργειακά διαγράμματα για δύο παρόμοιες αντιδράσεις. Στο (α), η ταχύτερη αντίδραση οδηγεί σε σταθερότερο ενδιάμεσο. Στο (β), η βραδύτερη αντίδραση είναι που οδηγεί σε σταθερότερο ενδιάμεσο. Η καμπύλη του (α) αντιπροσωπεύει τη συνήθη κατάσταση.

Οι μεταβατικές καταστάσεις αντιπροσωπεύουν ενεργειακά μέγιστα (υψηλής ενέργειας ενεργοποιημένα σύμπλοκα / σχηματίζονται παροδικά κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης). Επειδή έχουν πολύ μικρό χρόνο ζωής, συνήθως δε μπορούμε να παρατηρήσουμε (πχ φασματοσκοπικά) τις μεταβατικές καταστάσεις.

Σύμφωνα με το αξίωμα του Hammond, ωστόσο, μπορούμε να πάρουμε μια ιδέα για τη δομή μιας μεταβατικής κατάστασης διερευνώντας τη δομή της πλησιέστερης (ενεργειακά) σταθερής ένωσης.

Αξίωμα του Hammond:

Η δομή μιας μεταβατικής κατάστασης μοιάζει με τη δομή της ενεργειακά πλησιέστερης σταθερής ένωσης (αντιδρών, προϊόν, ή ενδιάμεσο). Μεταβατικές καταστάσεις για ενδόθερμα στάδια μοιάζουν δομικά με τα προϊόντα, ενώ μεταβατικές καταστάσεις για εξώθερμα στάδια μοιάζουν δομικά με τα αντιδρώντα.



Σχήμα 6.17 Ενεργειακά διαγράμματα ενδόθερμων και εξώθερμων αντιδράσεων. (α) Σε ένα ενδόθερμο στάδιο μιας αντίδρασης, τα ενεργειακά επίπεδα της μεταβατικής κατάστασης και του *προϊόντος* είναι παραπλήσια. (β) Σε ένα εξώθερμο στάδιο, τα ενεργειακά επίπεδα της μεταβατικής κατάστασης και του *αντιδρώντος* είναι παραπλήσια.

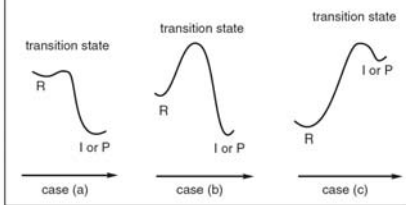
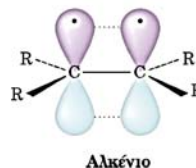


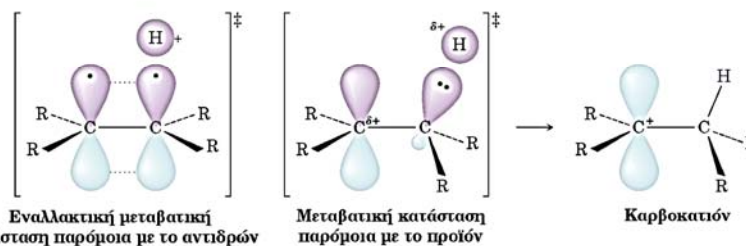
Fig. 3.11. Reaction energy diagram illustrating Hammond's postulate: (a) early transition structure resembles reactant, (b) midpoint transition structure resembles neither reactant or product, (c) late transition structure resembles intermediate or product.

Δηλαδή, μια μεταβατική κατάσταση είναι δομικά πλησιέστερα (μοιάζει δομικά) στη σταθερή δομή (αντιδρών, προϊόν, ή ενδιάμεσο) με την οποία είναι ενεργειακά πλησιέστερα.



↓ H-A

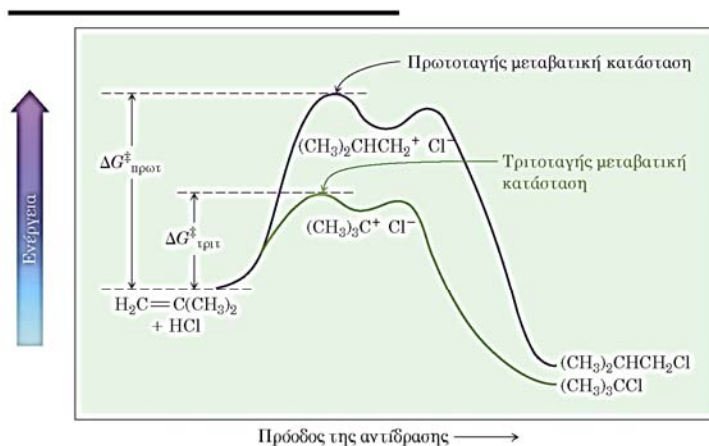
Η πρώτη μεταβατική κατάσταση της ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένια μοιάζει δομικά με το παραγόμενο ενδιάμεσο καρβοκατιόν, οπότε το ένα άτομο άνθρακα του πρώην διπλού δεσμού έχει σε αυτήν σχεδόν πλήρως επαναυβριδοποιηθεί σε sp^3 ενώ το άλλο έχει αρκετό χαρακτήρα καρβοκατιόντος (σημαντική σταθεροποίηση μέσω υπερσυζυγιακού φαινομένου όπως το καρβοκατιόν).



Σχήμα 6.18 Δομή μιας υποθετικής μεταβατικής κατάστασης για την πρωτονίωση αλκενίου. Η μεταβατική κατάσταση βρίσκεται, από άποψη ενέργειας και δομής, πλησιέστερα προς το καρβοκατιόν παρά προς το αντιδρών. Επομένως, μια αύξηση στη σταθερότητα του καρβοκατιόντος (χαμηλότερη ΔG^\ddagger) προκαλεί επίσης μια αύξηση στη σταθερότητα της μεταβατικής κατάστασης (χαμηλότερη ΔG^\ddagger).

Συνεπώς, οι παράγοντες (στεreoχημικοί, ηλεκτρονικοί, κλπ) που σταθεροποιούν το προϊόν ενός ενδόθερμου σταδίου θα χαμηλώνουν και την ενέργεια της αντίστοιχης μεταβατικής κατάστασης που οδηγεί σε αυτό, οπότε θα αυξάνουν αντίστοιχα και την ταχύτητα του εν λόγω σταδίου (αντίδρασης).

Αντίστοιχα σκεπτόμενοι, οι παράγοντες που σταθεροποιούν το αντιδρών ενός εξώθερμου σταδίου θα χαμηλώνουν και την ενέργεια της αντίστοιχης μεταβατικής κατάστασης που προκύπτει από αυτό. Εάν η σταθεροποίηση της εν λόγω μεταβατικής κατάστασης είναι μεγαλύτερη από τη σταθεροποίηση του αντιδρώντος, θα αυξάνεται αντίστοιχα και η ταχύτητα του εν λόγω σταδίου.



Για παράδειγμα, στις αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αλκένια (ενδόθερμο πρώτο βήμα) η πρώτη μεταβατική κατάσταση μοιάζει δομικά με το ενδιάμεσο καρβοκατιόν. Συνεπώς, επειδή η αύξηση της αλκυλοϋποκατάστασης ενός καρβοκατιόντος το σταθεροποιεί, οι μεταβατικές καταστάσεις που οδηγούν σε περισσότερο υποκατεστημένα καρβοκατιόντα θα σχηματίζονται ταχύτερα.

Σχήμα 6.19 Ενεργειακό διάγραμμα για την ηλεκτρονιόφιλη αντίδραση προσθήκης του HCl στο 2-μεθυλοπροπένιο. Το τριτοταγές ενδιάμεσο καρβοκατιόν σχηματίζεται ταχύτερα από το πρωτοταγές, διότι είναι σταθερότερο. Οι ίδιοι παράγοντες που σταθεροποιούν το τριτοταγές κατιόν σταθεροποιούν και τη μεταβατική κατάσταση που οδηγεί σ' αυτό.

Χημική Κινητική

Ο λόγος για τον οποίο στο εργαστήριο θερμαίνουμε τις οργανικές αντιδράσεις είναι συνήθως για να τις κάνουμε να γίνουν πιο γρήγορα και όχι για να μετατοπίσουμε τη θέση της ισορροπίας (οι οργανικές αντιδράσεις πραγματοποιούνται συνήθως μη αντιστρεπτά).

Παράδειγμα: η καύση του ισοοκτανίου αν και ισχυρά εξώθερμη ($K_{eq} = 10^{175}$) απαιτεί ένα ενεργειακό «σπρώξιμο» για να φτάσει σε ισορροπία (πχ μια σπίθα).

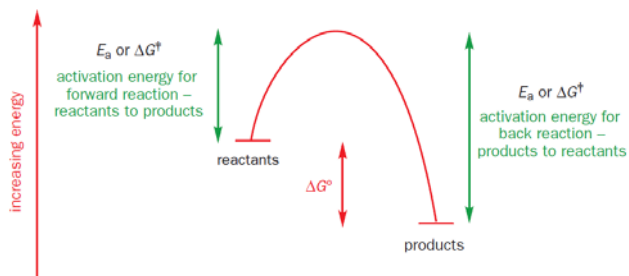


Το μίγμα ισοοκτανίου και αέρα είναι κινητικά σταθερό αλλά θερμοδυναμικά ασταθές.

Η ενέργεια ενεργοποίησης συνδέεται με το πόσο γρήγορα πραγματοποιείται μια αντίδραση:

$$k = Ae^{-(E_a/RT)} \text{ (Εξίσωση του Arrhenius)}$$

$$\text{οπότε: } E_a = -RT \ln(k/A) = RT \ln(A/k)$$



k : σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης, E_a : ενέργεια ενεργοποίησης, A : προεκθετικός παράγοντας (pre-exponential factor / προκύπτει από πειραματικά δεδομένα), R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin.

Υπενθυμίζεται: Ταχύτητα αντίδρασης = $k \times [A] \times [B]$ (η k εξαρτάται από την θερμοκρασία)

Η εξίσωση του Arrhenius είναι μια εμπειρική σχέση.

Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΤΟΥ EYRING

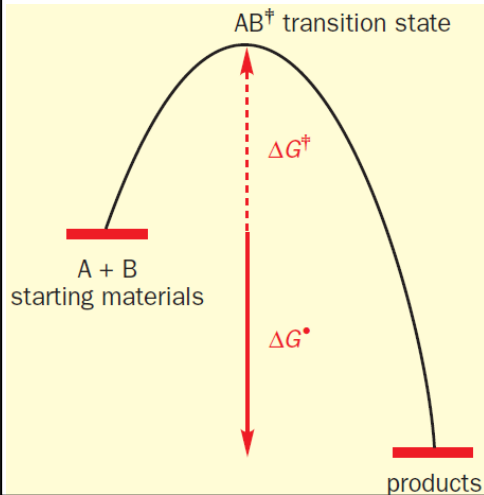
Όπως ορίζουμε την ΔG^\ddagger (ενέργεια ενεργοποίησης) μπορούμε να ορίσουμε και τις ΔH^\ddagger και ΔS^\ddagger (οι ενθαλπικές και εντροπικές μεταβολές μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης). Επίσης μπορεί ομοίως να οριστεί και η σταθερά ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$K^\ddagger = \frac{[AB]}{[A][B]}$$

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης σχετίζεται με τη σταθερά ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης με την εξίσωση (από τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης):



$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

k_B : η σταθερά Boltzmann, h : η σταθερά Plank

Αντικαθιστώντας με: $K^\ddagger = e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$ παίρνουμε:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται εξίσωση του Eyring και σχετίζει τη σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης με την ενέργεια ενεργοποίησης της (ΔG^\ddagger). Βάζοντας τις τιμές των σταθερών, παίρνουμε:

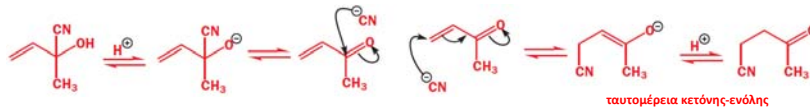
$$\Delta G^\ddagger \text{ (in J mol}^{-1}\text{)} = 8.314 \times T \times [23.76 + \ln(T/k)]$$

Η συσχέτιση της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης με τη σταθερά ισορροπίας μεταξύ αντιδρώντων και μεταβατικής κατάστασης επιτυγχάνεται με χρήση της θεωρίας μεταβατικής κατάστασης με την οποία δε θα ασχοληθούμε σε αυτό το μάθημα.

Κινητικό ή Θερμοδυναμικό Προϊόν;

Πότε ευνοείται η συζυγής και πότε η απευθείας προσθήκη στις ακόρεστες καρβονυλικές ενώσεις;

Προσθήκη HCN στην 1-βουτεν-3-όνη:

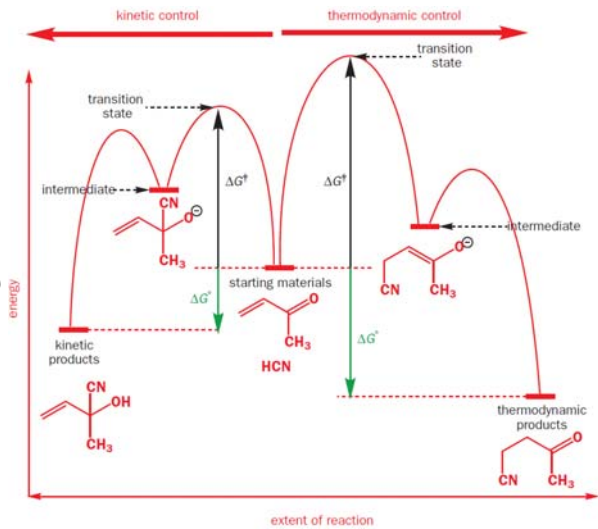


Η συζυγής προσθήκη (πυρηνόφιλη προσβολή του λιγότερο - σε σχέση με το καρβονύλιο - ηλεκτρονιόφιλου αλκενίου) είναι πιο αργή αντίδραση αλλά οδηγεί σε θερμοδυναμικά σταθερότερο προϊόν.

Αρχικά η αντίδραση θα εξελιχθεί «προς τα αριστερά». Εάν υπάρχει αρκετή ενέργεια ώστε το κινητικό προϊόν να ξανασηματίσει τα αντιδρώντα, τότε θα υπάρχει αρκετή ενέργεια ώστε να σχηματιστεί και ένα ποσοστό θερμοδυναμικού προϊόντος. Η ενέργεια που απαιτείται προκειμένου το θερμοδυναμικό προϊόν να ξανασηματίσει τα αντιδρώντα είναι πολύ μεγάλη.

Το κινητικό προϊόν σχηματίζεται αντιστρεπτά αλλά όχι και το θερμοδυναμικό προϊόν.

Πως μπορούμε (εμείς) να «καθορίσουμε» ποιο θα είναι το προϊόν αυτής της αντίδρασης;



Το θερμοδυναμικό προϊόν έχει χαμηλότερη ενεργεία, ενώ στο κινητικό προϊόν οδηγεί η μεταβατική κατάσταση με τη χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης.

Σε τέτοιες περιπτώσεις, οι χαμηλές θερμοκρασίες ευνοούν τα κινητικά προϊόντα, ενώ οι υψηλές τα θερμοδυναμικά (έτσι μπορούμε να ελέγξουμε ποιο προϊόν θα σχηματιστεί).

Η Αρχή Curtin-Hammett

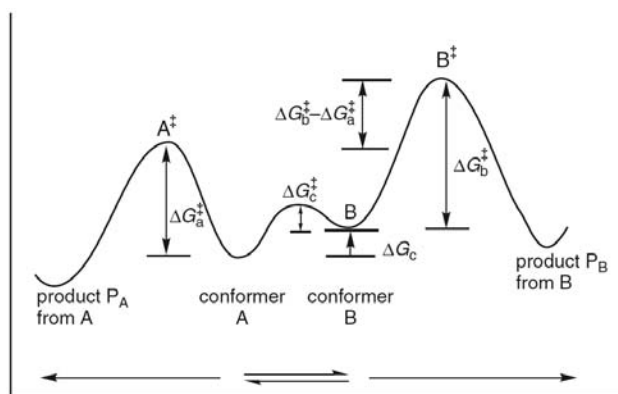
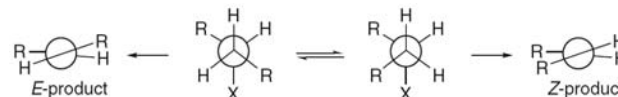
Αρχή Curtin-Hammett: Η εκλεκτικότητα καθορίζεται από τις σχετικές ενέργειες των μεταβατικών καταστάσεων υψηλότερης ενέργειας.

Τα δύο διαμορφωμερή οδηγούν σε διαφορετικά προϊόντα. Ωστόσο, το ενεργειακό φράγμα για την αλληλομετατροπή των δύο διαμορφωμερών είναι πολύ μικρότερο από το ενεργειακό φράγμα των δύο αντιδράσεων.

Συνεπώς, ο λόγος των δύο προϊόντων που τελικά λαμβάνεται καθορίζεται από τη διαφορά μεταξύ των δύο ενεργειακών φραγμάτων που οδηγούν στα προϊόντα και μόνο. Αυτό ισχύει καθώς, λόγω του σχετικά μικρού ενεργειακού φράγματος ΔG_c^\ddagger , η ισορροπία μεταξύ των δύο διαμορφωμερών αποκαθίσταται ταχύτατα.

Οπότε, μπορεί ακόμα και το διαμορφωμερές που είναι σε έλλειμμα να οδηγήσει στο κύριο προϊόν, αρκεί το εν λόγω ενεργειακό φράγμα να είναι το χαμηλότερο.

Παράδειγμα όπου οι διαμορφώσεις ενός οργανικού μορίου επηρεάζουν τη χημική του δραστηριότητα: E2 (anti) απόσπαση.



Όπως γνωρίζουμε από τις βασικές μας γνώσεις οργανικής χημείας, στις E2 αποσπάσεις η αντι ομοεπίπεδη γεωμετρία (τα H και X βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές του μορίου) είναι προτιμότερη (ενεργειακά) από την συν ομοεπίπεδη γεωμετρία επειδή τα δύο άτομα άνθρακα υιοθετούν διαβαθμισμένη διαμόρφωση (εκλειπτική στην συν ομοεπίπεδη). Γιατί ομοεπίπεδη γεωμετρία? Επειδή η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα στάδιο, τα αρχικά sp^3 τροχιακά των ατόμων C θα πρέπει στη μεταβατική κατάσταση να έχουν αρχίσει να αλληλεπικαλύπτονται, ώστε τελικά να γίνουν τα p τροχιακά που θα δώσουν το διπλό δεσμό. Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο εάν αρχικά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Διαμορφώσεις Αλκανίων (Αιθάνιο)

Σε σ δεσμούς C-C (sp^3-sp^3) η αλληλεπικάλυψη των δύο sp^3 υβριδίων τροχιακών είναι ίδια ανεξάρτητα από τη γεωμετρική διάταξη των ατόμων στο χώρο.

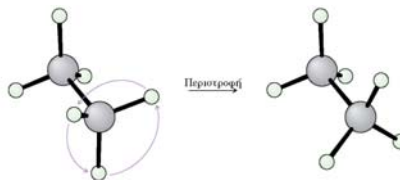
Οι διαφορετικές διατάξεις των ατόμων, οι οποίες προκύπτουν από την περιστροφή γύρω από έναν απλό δεσμό ονομάζονται διαμορφώσεις. Κάθε μια από αυτές τις διαμορφώσεις ονομάζεται διαμορφωμερές.

Τα διαμορφωμερή συνήθως δεν μπορούν να απομονωθούν γιατί μετατρέπονται το ένα στο άλλο πολύ γρήγορα.

Αναπαράσταση διαμορφωμερών:

Στις πλαγιογωνιακές αναπαραστάσεις ο εξεταζόμενος δεσμός C-C αναπαριστάται υπό λοξή γωνία.

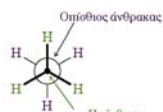
Στις προβολές κατά Newman ο εξεταζόμενος δεσμός C-C προβάλλεται σε ένα κάθετο επίπεδο και τα δύο άτομα του άνθρακα υποδηλώνονται από έναν κύκλο (εύκολος σχεδιασμός και ευδιάκριτη η διάταξη των δεσμών στο χώρο).



Πλαγιογωνιακή αναπαράσταση



Στερεοσκοπική άποψη



Προβολή κατά Newman



Στερεοσκοπική άποψη

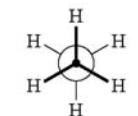
Σχήμα 4.2 Μια πλαγιογωνιακή αναπαράσταση, καθώς και μια προβολή κατά Newman, για το αιθάνιο. Στην πλαγιογωνιακή αναπαράσταση βλέπουμε το μόριο υπό λοξή γωνία, ενώ στις προβολές κατά Newman το μόριο αναπαριστάται κατά μήκος του δεσμού C-C, προβαλλόμενο σε ένα επίπεδο.

Στην πραγματικότητα, η περιστροφή γύρω από τον δεσμό C-C δεν είναι πλήρως ελεύθερη στο αιθάνιο.

Διαβαθμισμένη διαμόρφωση (οι 6 δεσμοί C-H απέχουν όσο γίνεται περισσότερο ο ένας από τον άλλο): χαμηλότερης ενέργειας και περισσότερο σταθερή από την **εκλειπτική διαμόρφωση** (οι 6 δεσμοί C-H βρίσκονται όσο γίνεται πλησιέστερα ο ένας στον άλλο).

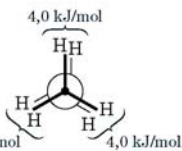
Ανάμεσα στις δύο ακραίες περιπτώσεις, υπάρχει ένας άπειρος αριθμός από άλλες διαμορφώσεις.

Το φράγμα περιστροφής οφείλεται αποκλειστικά στις τρεις ισodύναμες απωστικές αλληλεπιδράσεις H-H στην εκλειπτική διαμόρφωση.



Διαβαθμισμένη διαμόρφωση αιθανίου

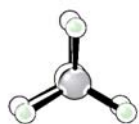
Περιστροφή του οπίσθιου άνθρακα κατά 60°



Εκλειπτική διαμόρφωση αιθανίου



Στερεοσκοπική άποψη

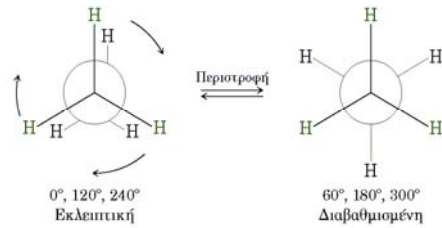
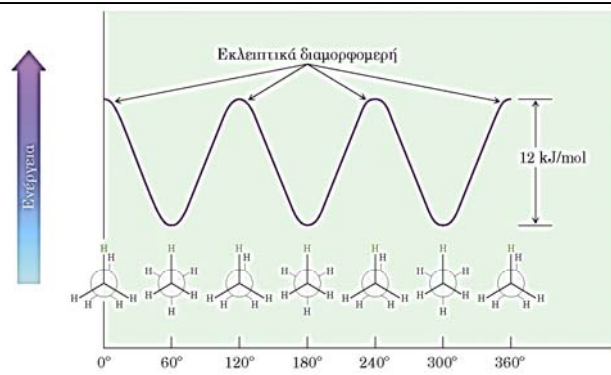


Στερεοσκοπική άποψη

Τάση στρέψης ή περιστροφική τάση (torsional strain): η επιπλέον ποσότητα ενέργειας που διαθέτει η εκλειπτική διαμόρφωση. Είναι αποτέλεσμα της άπωσης που αναπτύσσεται ανάμεσα στα ηλεκτρονικά νέφη των δεσμών που βρίσκονται σε εκλειπτική διαμόρφωση καθώς προσεγγίζεται αυτή η διαμόρφωση.

Διάγραμμα που αναπαριστά τη δυναμική ενέργεια του μορίου συναρτήσει της διεδρης γωνίας ανάμεσα στους δεσμούς C-H του «πρόσθιου» και του «οπίσθιου» άνθρακα.

Τα ενεργειακά ελάχιστα εμφανίζονται στις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις, ενώ τα ενεργειακά μέγιστα στις εκλειπτικές διαμορφώσεις.



Σχήμα 4.3 Ένα διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή του δεσμού C-C, στο αιθάνιο. Τα διαβαθμισμένα διαμορφωμερή είναι κατά 12 kJ/mol ενεργειακά χαμηλότερα απ' ό,τι τα αντίστοιχα εκλειπτικά.

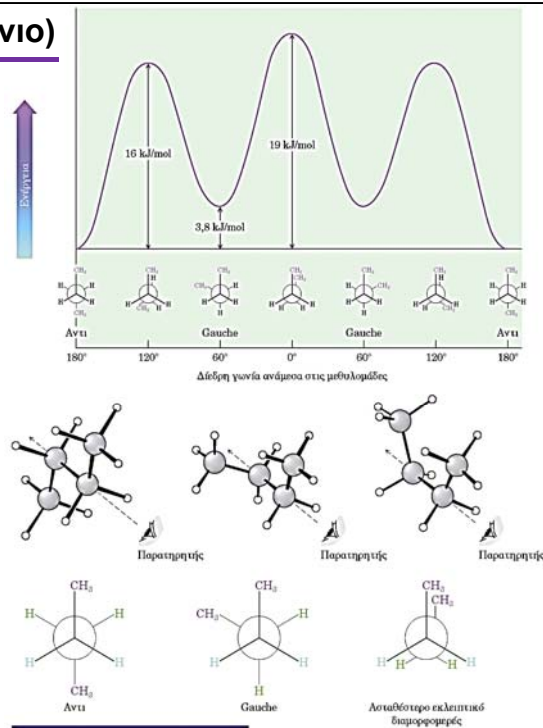
Διαμορφώσεις Αλκανίων (Βουτάνιο)

Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με περιστροφή γύρω από τον κεντρικό δεσμό C-C.

Όλες οι διαβαθμισμένες και όλες οι εκλειπτικές διαμορφώσεις δεν έχουν την ίδια ενέργεια.

Η διαβαθμισμένη διαμόρφωση με τη χαμηλότερη ενέργεια (οι δύο μεθυλομάδες βρίσκονται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους / 180°) ονομάζεται διαμόρφωση anti.

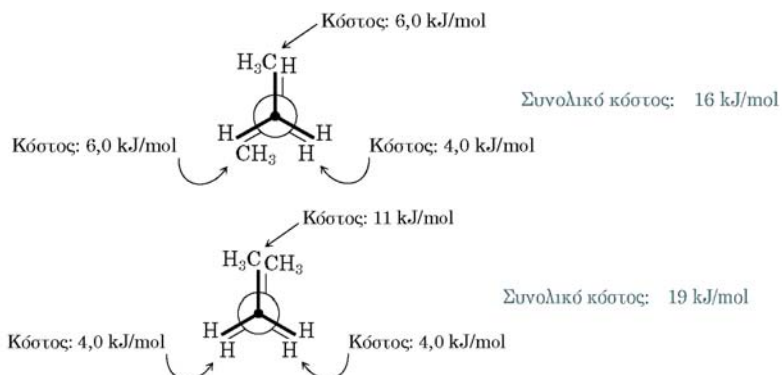
Οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις στις οποίες τα δύο μεθύλια σχηματίζουν διεδρες γωνίες 60° ονομάζονται διαμορφώσεις gauche και βρίσκονται υψηλότερα ενεργειακά από την anti διαμόρφωση.



Σχήμα 4.5 Διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας σε συνάρτηση με την περιστροφή γύρω από το δεσμό C2-C3, στο βουτάνιο. Το ενεργειακό μέγιστο εμφανίζεται όταν τα δύο μεθύλια βρίσκονται σε εκλειπτική διαμόρφωση, και το ενεργειακό ελάχιστο όταν τα δύο μεθύλια είναι απομακρυσμένα μεταξύ τους (διαμόρφωση anti).

Η επιπλέον ενέργεια της εκλειπτικής διαμόρφωσης στην οποία τα δύο μεθύλια έρχονται το ένα κοντά στο άλλο οφείλεται στην εκδήλωση στερεοχημικής τάσης.

Στερεοχημική τάση: η απωστική αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται όταν τα άτομα αναγκάζονται να έλθουν το ένα με το άλλο εγγύτερα από όσο επιτρέπουν οι ατομικές τους ακτίνες.



Σε θερμοκρασία δωματίου, η θερμική ενέργεια που υπάρχει είναι αρκετή για να προκαλέσει ταχεία περιστροφή γύρω από το δεσμό σ, ώστε όλα τα διαμορφωμερή να βρίσκονται μεταξύ τους σε ισορροπία.

Σε κάθε δεδομένη στιγμή ωστόσο, μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων θα βρίσκονται σε κάποια σταθερότερη δομή από ότι σε μια λιγότερο σταθερή.

Πίνακας 4.1 Ενερειακές απώλειες λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων στα διαμορφωμερή ενός αλκανίου.

Αλληλεπίδραση	Αιτία	Ενερειακό κόστος	
		(kJ/mol)	(kcal/mol)
Εκλειπτική H↔H	Τάση στρέψης	4,0	1,0
Εκλειπτική H↔CH ₃	Κυρίως τάση στρέψης	6,0	1,4
Εκλειπτική CH ₃ ↔CH ₃	Τάση στρέψης και στερεοχημική τάση	11	2,6
Gauche CH ₃ ↔CH ₃	Στερεοχημική τάση	3,8	0,9

Διαμορφώσεις Κυκλοαλκανίων (Κυκλοεξάνιο)

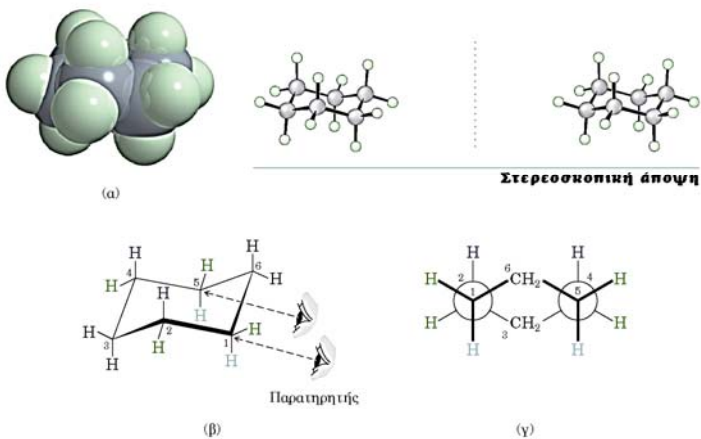
Τα κυκλοαλκάνια υιοθετούν μη επίπεδες διαμορφώσεις προκειμένου να καταλάβουν τη διαμόρφωση χαμηλότερης ενέργειας μειώνοντας:

1) Τη γωνιακή τάση (αναπτύσσεται όταν οι γωνίες των δεσμών μεγαλώνουν ή συμπιέζονται)

2) Την τάση στρέψης (αναπτύσσεται λόγω της εκλειπτικής διαμόρφωσης των δεσμών σε γειτονικά άτομα – απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονικών νεφών)

3) Τη στεreoχημική τάση (αναπτύσσεται λόγω των απωστικών αλληλεπιδράσεων όταν τα άτομα προσεγγίζουν μεταξύ τους)

Διαμόρφωση ανακλίντρου (αναπαυτικό κάθισμα): εξουδετερώνονται η γωνιακή τάση και η τάση στρέψης.



Σχήμα 4.14 Η διαμόρφωση του κυκλοεξανίου δεν παρουσιάζει τάση. Όλες οι γωνίες των δεσμών C—C είναι περίπου $111,5^\circ$, δηλαδή πολύ κοντά στην ιδανική τιμή της τετραεδρικής γωνίας, $109,5^\circ$, ενώ όλοι οι γειτονικοί δεσμοί C—H έχουν διαβαθμισμένη διαμόρφωση.

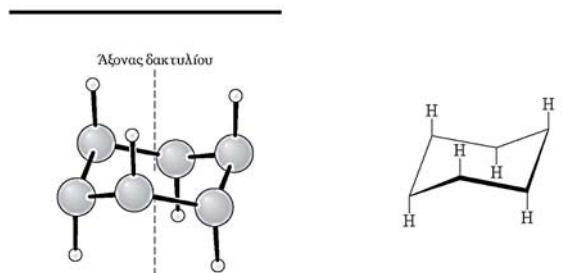
Στο επίπεδο εξάγωνο η γωνία C-C-C είναι 120° και όχι $109,5^\circ$ όπως σε ένα κανονικό sp^3 υβριδισμένο άτομο άνθρακα.

Αξονικοί και Ισημερινοί Δεσμοί στο Κυκλοεξάνιο

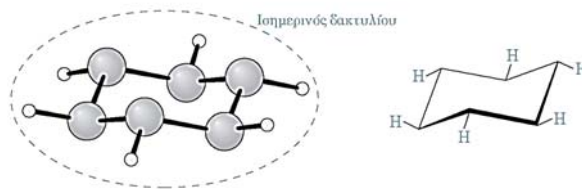
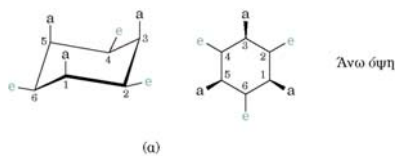
Υπάρχουν δύο ειδών θέσεις για τους υποκαταστάτες στο ανάκλιτρο: οι αξονικές (axial - a) και οι ισημερινές (equatorial - e).

Κάθε άτομο άνθρακα έχει ένα ισημερινό και ένα αξονικό υποκαταστάτη.

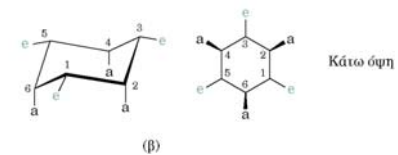
Δύο υποκαταστάτες που βρίσκονται στην ίδια πλευρά του δακτυλίου είναι cis ανεξαρτήτως εάν είναι ισημερινοί ή αξονικοί.



(α) Έξι αξονικά υδρογόνα (παράλληλα προς τον άξονα του δακτυλίου)



(β) Έξι ισημερινά υδρογόνα (γύρω από τον ισημερινό του δακτυλίου)

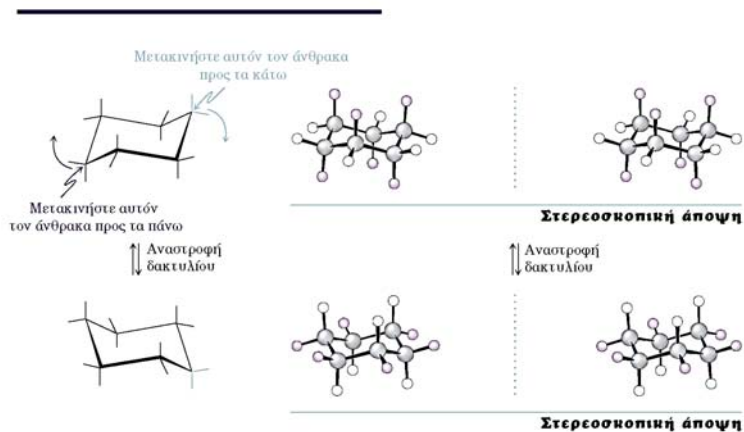


Ευκινησία Διαμόρφωσης του Κυκλοεξανίου (Αναστροφή Δακτυλίου)

Οι δακτύλιοι του κυκλοεξανίου αναστρέφονται (αλλάζουν διαμόρφωση: αναστροφή δακτυλίου - ring flip) πολύ γρήγορα σε θερμοκρασία δωματίου.

Στην ανεστραμμένη δομή ανακλίντρου, οι ισημερινοί υποκαταστάτες γίνονται αξονικοί και το αντίστροφο.

Στο κυκλοεξάνιο και σε υποκατεστημένα κυκλοεξάνια με όχι ογκώδεις υποκαταστάτες η αναστροφή γίνεται τόσο γρήγορα που αυτό που παρατηρείται (ανάλογα και με τη μέθοδο παρατήρησης) είναι μία δομή (μέσος όρος).



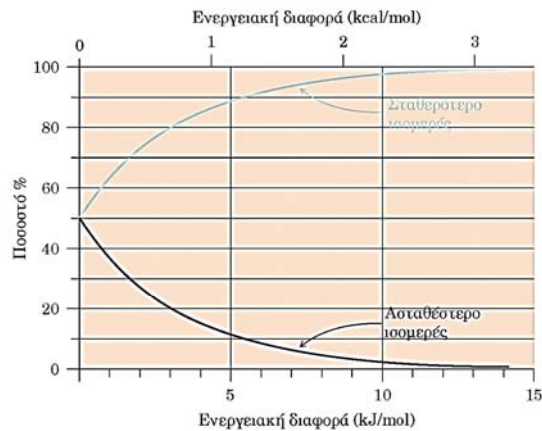
Σχήμα 4.19 Η αναστροφή δακτυλίου στη διαμόρφωση ανάκλιτρου στο κυκλοεξάνιο αλληλομετατρέπει αξονικές και ισημερινές θέσεις.

Διαμορφώσεις Μονούποκατεστημένων Κυκλοεξανίων

Παρόλο που οι κυκλοεξανικοί δακτύλιοι αναστρέφονται ταχύτατα σε θερμοκρασία δωματίου, τα δύο διαμορφωμερή των μονούποκατεστημένων κυκλοεξανίων δεν είναι εξίσου σταθερά.

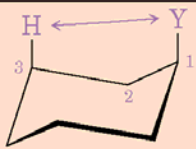
Ένα μονούποκατεστημένο κυκλοεξάνιο είναι πάντοτε σταθερότερο όταν ο υποκαταστάτης βρίσκεται σε ισημερινή θέση.

Η ενεργειακή αυτή διαφορά οφείλεται στις 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις (στεreoχημική τάση).



Σχήμα 4.20 Διάγραμμα των εκατοστιαίων ποσοστών δύο ισομερών σε ισορροπία, σε συνάρτηση με την ενεργειακή τους διαφορά. Οι καμπύλες υπολογίστηκαν από την εξίσωση $K = e^{-\Delta E/RT}$, όπου K είναι η σταθερά ισορροπίας ανάμεσα στα ισομερή, $e = 2,718$ (η βάση των φυσικών λογαρίθμων), ΔE είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα ισομερή, T η θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin και $R = 8,314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$.

Πίνακας 4.2 Η στεreoχημική τάση σε μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια.

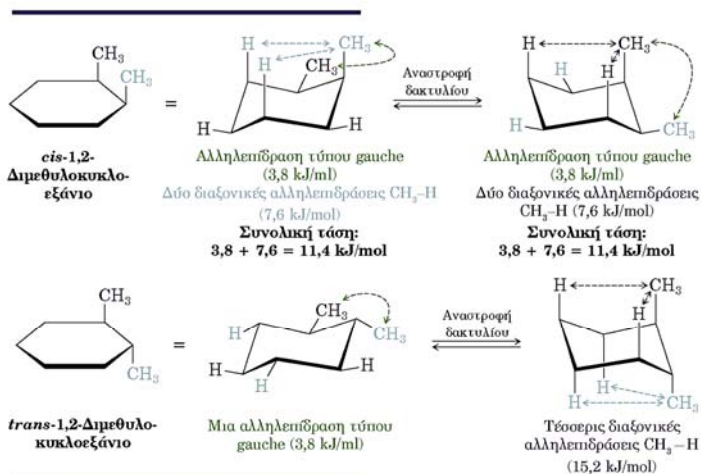
Y	Τάση της 1,3-διαξονικής αλληλεπίδρασης H-Y		
	(kJ/mol)	(kcal/mol)	
- F	0,5	0,12	<p>Ένας υποκαταστάτης είναι σχεδόν πάντα σταθερότερος σε ισημερινή θέση παρά σε αξονική. Το ακριβές μέγεθος της 1,3-διαξονικής στεreoχημικής τάσης σε κάθε ένωση εξαρτάται από τη φύση και το μέγεθος του υποκαταστάτη.</p> <p>Οι τιμές του πίνακα αντιστοιχούν σε μία 1,3-διαξονική αλληλεπίδραση.</p>
- Cl	1,0	0,25	
- Br	1,0	0,25	
- OH	2,1	0,5	
- CH ₃	3,8	0,9	
- CH ₂ CH ₃	4,0	0,95	
- CH(CH ₃) ₂	4,6	1,1	
- C(CH ₃) ₃	11,4	2,7	
- C ₆ H ₅	6,3	1,5	
- COOH	2,9	0,7	
- CN	0,4	0,1	

Ανάλυση Διαμόρφωσης Διυποκατεστημένων Κυκλοεξανίων

Στα διυποκατεστημένα κυκλοεξάνια, πρέπει να ληφθούν υπόψη όλες οι στερεοχημικές αλληλεπιδράσεις και των δυο υποκαταστατών για να βρεθεί η σταθερότερη διαμόρφωση.

Στο *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο και οι δυο διαμορφώσεις έχουν ένα αξονικό και ένα ισημερινό μεθύλιο, ενώ στο *trans*, στη μία διαμόρφωση έχουμε δύο αξονικά και στην άλλη δύο ισημερινά μεθύλια.

Το *trans*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο βρίσκεται κατά >99% στη δισημερινή διαμόρφωση.



Σχήμα 4.23 Οι διαμορφώσεις του *cis*- και του *trans*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίου. Στο *cis* ισομερές, οι δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρου είναι ισοενεργειακές, γιατί κάθε μια διαθέτει από ένα αξονικό και ένα ισημερινό μεθύλιο. Στο *trans* ισομερές, η διαμόρφωση όπου και τα δύο μεθύλια είναι ισημερινά ευνοείται κατά 11,4 kJ/mol (2,7 kcal/mol) σε σχέση με τη διαμόρφωση όπου και τα δύο μεθύλια είναι αξονικά.

Ανασκόπηση / Εμβάθυνση σε Βασικές Έννοιες

- Συντονισμός, αρωματικότητα, υπερσυζυγικό φαινόμενο, οξύτητα-βασικότητα-pKa
 - Χημική ισορροπία και ενεργειακά διαγράμματα
 - Αξίωμα Hammond
 - Χημική κινητική και η αρχή Curtin-Hammett
 - Διαμορφώσεις αλκανίων και κυκλοαλκανίων