

# 1 Σχήματα και τροχιακά

Η στερεοχημεία σχετίζεται με τα τρισδιάστατα σχήματα των μορίων και το πώς αυτά επηρεάζουν ή ελέγχουν τη δραστηριότητά τους. Τα σχήματα των οργανικών ενώσεων είναι συνέπεια της κατανομής στον χώρο των ηλεκτρονίων στα τροχιακά τους – ηλεκτρόνια που δημιουργούν δεσμό με άλλο άτομο ή αδεσμικά ηλεκτρόνια (μονήρη ζεύγη). Κάθε δεσμικό μοριακό τροχιακό έχει ένα αντίστοιχο μη κατειλημμένο, αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό. Τα αντιδεσμικά τροχιακά είναι εξίσου σημαντικά στις χημικές αντιδράσεις με τα δεσμικά.

Οι περισσότερες οργανικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μεταξύ ενός πλούσιου σε ηλεκτρόνια είδους (πυρηνόφιλο) και ενός φτωχού σε ηλεκτρόνια είδους (ηλεκτρονιόφιλο), τα οποία αλληλεπιδρούν αρχικά μέσω του υψηλότερης ενέργειας κατεχόμενου μοριακού τροχιακού (HOMO) του πυρηνόφιλου και του χαμηλότερης ενέργειας μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (LUMO) του ηλεκτρονιόφιλου. Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε πώς αυτά τα τροχιακά διευθετούνται στο χώρο προκειμένου να προβλέψουμε τα μονοπάτια της αντίδρασης που θα πραγματοποιηθεί.

Όμως ακόμα και αν έχουμε κατανοήσει το τρισδιάστατο σχήμα ενός μορίου και τη διεύθυνση στον χώρο των τροχιακών του, θα πρέπει να μπορούμε να τα αναπαράστούμε στο χαρτί, σε δύο μόνο διαστάσεις. Αντίστροφα, θα πρέπει επίσης να είμαστε σε θέση να πάρουμε μία διδιάστατη εικόνα και να τη φανταστούμε σε τρεις διαστάσεις. Αυτό μπορεί να είναι δύσκολο και συχνά απαιτεί εξάσκηση.

## Συμβάσεις γραφικής παράστασης

Υπάρχει ένας αριθμός συμβάσεων που μας βοηθούν να μεταφερόμαστε μεταξύ δύο και τριών διαστάσεων. Η πιο σημαντική σχεδιαστική σύμβαση είναι η χρήση συμπαγών, σφηνοειδών και διακεκομμένων γραμμών για την απεικόνιση των δεσμών.

Συμπαγείς γραμμές  
Σφηνοειδείς γραμμές

— σημαίνουν ότι ο δεσμός βρίσκεται στο επίπεδο του χαρτιού.  
— σημαίνουν ότι ο δεσμός εξέρχεται προς το μέρος μας, μπροστά από το επίπεδο του χαρτιού, με το παχύτερο άκρο της σφήνας προς το μέρος μας.

Διακεκομμένες γραμμές

||||| Σημαίνουν ότι ο δεσμός απομακρύνεται από εμάς, πίσω από το επίπεδο του χαρτιού. Μη συγχέετε αυτό με τη στικτή γραμμή ----, την οποία θα χρησιμοποιήσουμε για μερικώς σχηματισμένους (ή μερικώς διασπασμένους) δεσμούς μεταβατικών καταστάσεων.

Άλλες σχεδιαστικές συμβάσεις περιγράφονται στη σελίδα 6.

Μερικοί σπουδαστές θεωρούν ότι το να φανταστεί κανείς ένα σχέδιο δύο διαστάσεων σε τρεις διαστάσεις είναι κάτι εύκολο αλλά η πλειοψηφία αντιμετωπίζει δυσκολίες στην αρχή. Εάν εσείς δεν το βρίσκετε εύκολο, όπως και πολλοί άλλοι, τότε θα πρέπει να θυμάστε δύο πράγματα.

- (1) ΕΞΑΣΚΗΘΕΙΤΕ. Συνεχίστε την προσπάθεια, θα δείτε ότι γίνεται ολοένα και πιο εύκολο. Πάνω απ' όλα, μην τα παρατάτε, έχει σημασία.
- (2) ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΕ ΜΟΡΙΑΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ. Αυτά βοηθούν σημαντικά.

Τα συνηθισμένα σετ μοριακών μοντέλων έχουν κοίλους πλαστικούς δεσμούς σαν τα καλαμάκια των αναψυκτικών. Ένα τέτοιο σετ είναι αρκετά οικονομικό αλλά βεβαιωθείτε ότι αυτό που θα προμηθευτείτε είναι κατάλληλο για οργανική χημεία αυτά έχουν περισσότερα τετραεδρικά άτομα και λιγότερα οκταεδρικά άτομα και άλλα εξωτικά σχήματα.

Πολλοί σπουδαστές πιστεύουν ότι αν χρησιμοποιούν μοριακά μοντέλα θα γίνουν εξαρτώμενοι από αυτά και ότι θα χαθούν χωρίς αυτά. Η εμπειρία μας έχει διδάξει ότι ισχύει το αντίθετο: όσο περισσότερο χρησιμοποιείτε τα μοντέλα τόσο περισσότερο εξοικειώνεστε με τα σχήματα και τόσο λιγότερο τα χρειάζεστε. Οπότε, χρησιμοποιήστε τα όσο συχνά επιθυμείτε, ειδικά για να ελέγξετε τη φαντασία σας.

Τα μοντέλα έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορείτε να τα πάρετε στο χέρι σας, να τα στρέψετε και να τα τοποθετήσετε σε όποιον προσανατολισμό σας βολεύει. Το αμέσως επόμενο καλύτερο πράγμα είναι ένα καλό πρόγραμμα μοντελοποίησης για υπολογιστή με το οποίο μπορείτε να κατασκευάσετε μόρια με τρισδιάστατη απεικόνιση και να περιστρέψετε σε πραγματικό χρόνο. Η παρακολούθηση της περιστροφής ενός μορίου είναι πολύ χρήσιμη στην απεικόνιση του τρισδιάστατου σχήματός του.

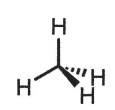
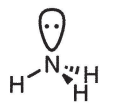
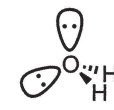
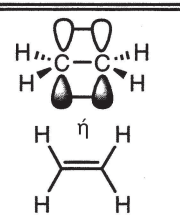
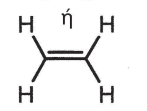
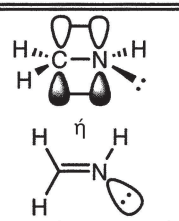
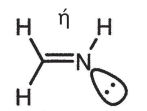
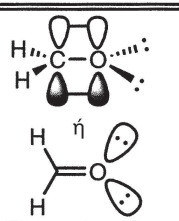
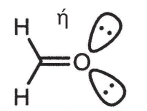
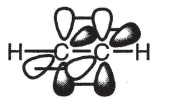



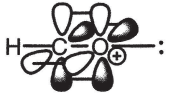
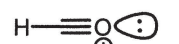
## Υβριδισμός: Δεσμικά τροχιακά του άνθρακα

Είναι διαθέσιμες τρεις διαφορετικές κύριες δεσμικές διευθετήσεις για τον άνθρακα, οι οποίες επιτυγχάνονται με διαφορετική μίξη (υβριδισμό) του ενός 2s τροχιακού του με τα τρία 2p τροχιακά ( $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$ ). Οι υβριδικοί σίγμα ( $\sigma$ ) δεσμοί διευθετούνται κατά το δυνατόν μακρύτερα ο ένας από τον άλλο, με όλους τους πι ( $\pi$ ) δεσμούς κατά το δυνατόν απομακρυσμένους από τους σίγμα ( $\sigma$ ) δεσμούς καθώς επίσης και κατά το δυνατόν μακρύτερα από οποιοσδήποτε άλλους  $\pi$ -δεσμούς. Αυτό είναι μία συνέπεια της θεωρίας των απώσεων των ζευγών ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους (VSEPR).

	Αναμεμιγμένα τροχιακά (για δεσμό)	Αριθμός $\sigma$ -δεσμών και κατανομή στον χώρο	Αριθμός $\pi$ -δεσμών και κατανομή στον χώρο	Παράδειγμα
$sp^3$	ένα s και τρία p (για $\sigma$ -δεσμούς) δεν παραμένει κανένα p	4 Τετραεδρική Γωνία δεσμών $\sim 109^\circ$	Κανένας	 Μεθάνιο, $CH_4$
$sp^2$	ένα s και δύο p (για $\sigma$ -δεσμούς) παραμένει ένα p (για $\pi$ )	3 Τριγωνική Γωνία δεσμών $\sim 120^\circ$	1 Κάθετος στο $\sigma$ -επίπεδο	 Αιθένιο, $H_2C=CH_2$
$sp$	ένα s και ένα p (για $\sigma$ -δεσμούς) παραμένουν δύο p (για $\pi$ )	2 Γραμμική Γωνία δεσμών $\sim 180^\circ$	2 Κάθετοι στο $\sigma$ καθώς και μεταξύ τους	 Αιθίνιο, $HC\equiv CH$

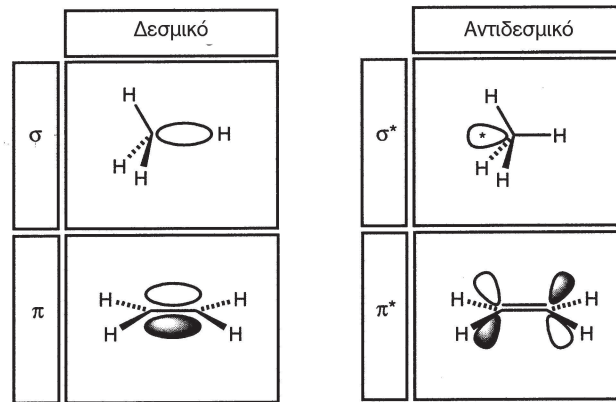
## Υβριδισμός: δεσμικά και αδεσμικά τροχιακά για το άζωτο και το οξυγόνο

Παρόμοιες δεσμικές διευθετήσεις είναι διαθέσιμες για το άζωτο και το οξυγόνο, εκτός του ότι γι' αυτά ένα ή δύο μονήρη ζεύγη (αντιστοιχώς) παίρνουν τη θέση ενός σίγμα δεσμού C – H. Τα αδεσμικά ηλεκτρόνια είναι ιδιαίτερος σημαντικά καθώς αυτά είναι τα HOMOs των πυρηνόφιλων.

	Παράδειγμα για C	Παράδειγμα για N	Παράδειγμα για O
$sp^3$	 Μεθάνιο, $CH_4$	 (η $PH_3$ είναι ανάλογη)	 (το $H_2S$ είναι ανάλογο)
$sp^2$	 ή 	 ή 	 ή 
$sp$	 ή 	 ή 	 ή 

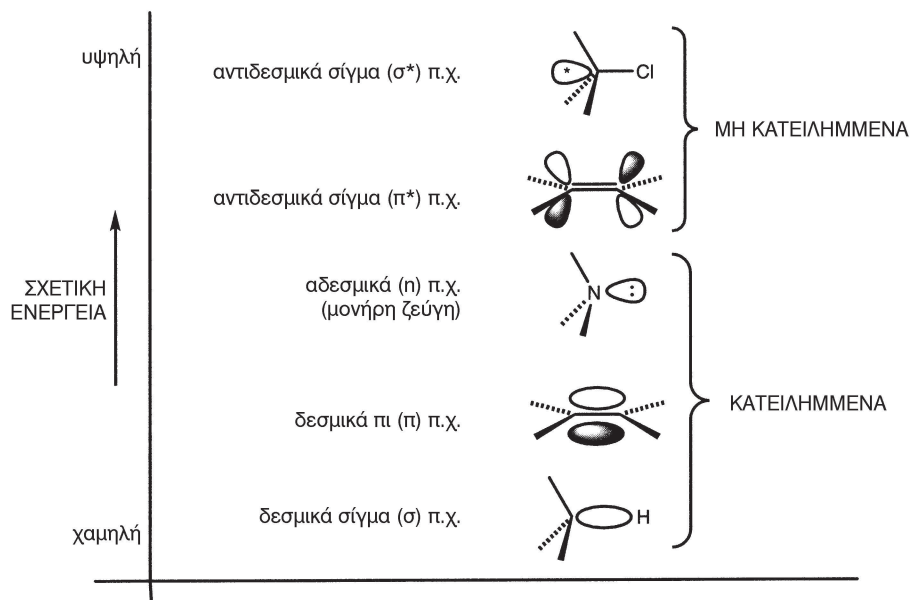
## Αντιδεσμικά τροχιακά

Κάθε δεσμικό τροχιακό έχει ένα αντίστοιχο αντιδεσμικό τροχιακό και αυτά τα δύο έχουν τις δικές τους διευθετήσεις στο χώρο. Τα  $\sigma^*$  και  $\pi^*$  είναι τα πιο κοινά LUMOs.



## Ενέργειες των δεσμικών, αδεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών

Τα σχήματα και οι σχετικές ενέργειες των πιο σημαντικών κατειλημμένων και κενών τροχιακών φαίνονται παρακάτω. Αυτά είναι παρόμοια για τα στοιχεία C, N και O.



## Πυρηνόφιλα και ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια

Οι πολικές οργανικές αντιδράσεις ξεκινούν με μία αλληλεπίδραση μεταξύ ενός κατειλημμένου και ενός κενού τροχιακού δηλαδή μεταξύ του υψηλότερης ενέργειας κατεχόμενου μοριακού τροχιακού (HOMO) του πυρηνόφιλου και του χαμηλότερης ενέργειας κενού μοριακού τροχιακού (LUMO) του ηλεκτρονιόφιλου αντιδραστήριου. Αυτή η αλληλεπίδραση ευνοείται περισσότερο όταν το HOMO και το LUMO ταιριάζουν σε μέγεθος, σχήμα και ενέργεια. Έτσι τα καλύτερα πυρηνόφιλα έχουν υψηλής ενέργειας κατεχόμενα μοριακά τροχιακά, όπως είναι τα αδεσμικά ηλεκτρόνια της  $\text{NH}_3$  ή τα π-ηλεκτρόνια των αλκενίων και των αρενίων.

Τα καλύτερα ηλεκτρονιόφιλα έχουν χαμηλής ενέργειας κενά μοριακά τροχιακά όπως τα  $\pi^*$  των αλκενίων ή των καρβονυλίων, τα  $\sigma^*$  τροχιακά των πολωμένων σ-δεσμών ή τα κενά p-τροχιακά των  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$  και ενός καρβοκατιόντος  $\text{Me}_3\text{C}^+$ . Είναι ουσιαστικό να γνωρίζουμε πως κατανομονται αυτά τα τροχιακά στο χώρο, όπως υποδείχθηκε και παραπάνω.



## Σχεδιάζοντας μηχανισμούς οργανικών αντιδράσεων

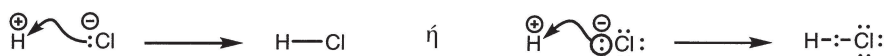
Τα κυρτά (ή καμπυλωτά) βέλη χρησιμοποιούνται για να υποδείξουν τη μετακίνηση ηλεκτρονίων στους μηχανισμούς των οργανικών αντιδράσεων. *Μη* χρησιμοποιείτε καμπύλα βέλη για να υποδείξετε τη μετακίνηση ατόμων. Τα καμπύλα βέλη πρέπει να ξεκινούν από ένα δεσμικό ή αδεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ. από ένα μονήρες ζεύγος, ένα σ- ή ένα π- δεσμό) και να καταλήγουν είτε εκεί που σχηματίζεται ο νέος δεσμός είτε σε ένα άτομο. Επίσης θα πρέπει να λαμβάνουν υπόψη και τη στερεοχημεία των θεωρούμενων τροχιακών.

Ξεκινάμε με ένα πολύ απλό παράδειγμα: τον ιονισμό του H-Cl:



Εξίσωση 1

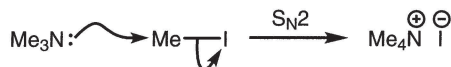
ή, τον ανασυνδυασμό των δύο προκύπτόντων ιόντων.



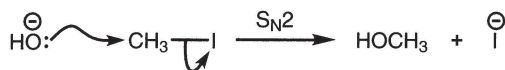
Εξίσωση 2

Γενικώς, το αδεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων ενός πυρηνόφιλου αναπαρίσταται ως ένα ζεύγος τελειών αλλά αυτό δεν συμβαίνει πάντα – μετά από λίγη εξάσκηση αυτό θα σας γίνει δεύτερη φύση και θα θεωρείται ότι γνωρίζετε που εδρεύουν αυτά τα ηλεκτρόνια.

Έτσι:

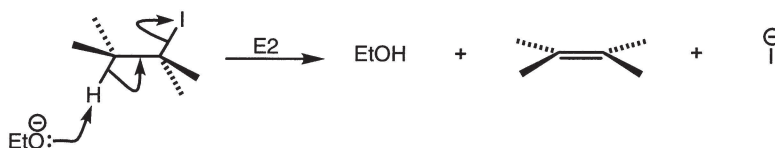


Εξίσωση 3



Εξίσωση 4

Σε μία σύγχρονη αντίδραση αρκετοί δεσμοί μπορεί να διασπαστούν ή να σχηματιστούν ταυτόχρονα, για παράδειγμα σε μία E2 απόσπαση.



Εξίσωση 5

Όταν ελέγχετε έναν προτεινόμενο μηχανισμό, θυμηθείτε ότι τα ίδια άτομα και το ίδιο συνολικό φορτίο θα πρέπει να υπάρχουν και στις δύο πλευρές της χημικής εξίσωσης, π.χ. στις εξισώσεις 4 και 5 υπάρχει συνολικό φορτίο -1 σε κάθε πλευρά της εξίσωσης.

## Τα τροχιακά προσδίδουν στερεοχημεία στα κυρτά βέλη

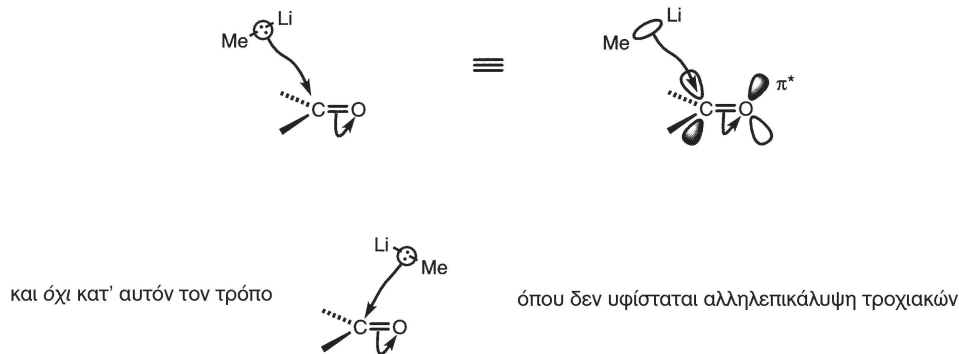
Τα τροχιακά έχουν τη δικιά τους διεύθυνση στον χώρο και ο προσανατολισμός τους στην πορεία ενός μηχανισμού που περιλαμβάνει καμπύλα βέλη θα πρέπει να θεωρείται προσεκτικά προκειμένου να ικανοποιείται η απαιτούμενη για την αντίδραση αλληλεπικάλυψη τροχιακών. Ο μηχανισμός της πυρηνόφιλης υποκατάστασης που περιλαμβάνει την  $\text{Me}_3\text{N}$  και το  $\text{MeI}$  γράφεται ορθότερα ως:



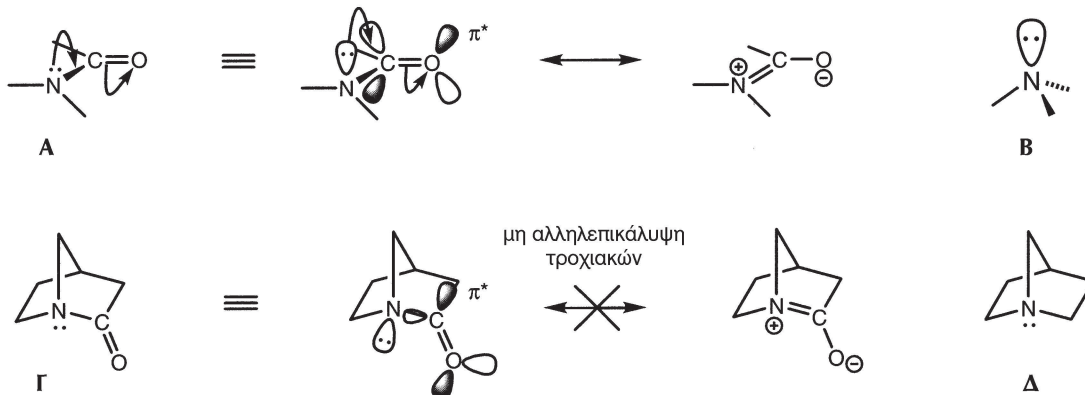
διότι απαιτείται αλληλεπικάλυψη τροχιακών μεταξύ του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων (HOMO) του N και του αντιδεσμικού  $\sigma^*$  τροχιακού του δεσμού C-I, διαφορετικά η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί.



Τα πυρηνόφιλα, όπως το MeLi, προσεγγίζουν ένα δεσμό C=O από επάνω (ή από κάτω) από το επίπεδο και από την πίσω μεριά του ατόμου C, όπου εντοπίζεται ο λοβός του αντιδεσμικού  $\pi^*$  (LUMO) του δεσμού C=O.



Η ικανότητα ενός αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων να συζεύγνυται με ένα παρακαίμενο  $\pi$ -σύστημα διέπεται από το σχετικό προσανατολισμό των δύο συνόλων τροχιακών. Για παράδειγμα, στα συνηθισμένα αμίδια όπως το **A**, τα αδεσμικά ηλεκτρόνια του N είναι διευθετημένα κατά τρόπο ώστε να αλληλεπικαλύπτονται και να απεντοπίζονται με τον  $\pi$ -δεσμό C=O. (Αυτό σημαίνει ότι το άτομο N ενός αμιδίου είναι πολύ λιγότερο βασικό από το N μίας αμίνης όπως η **B** στην οποία δεν υπάρχει απεντοπισμός του αδεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων του N). Εντούτοις, στο δικυκλικό αμίδιο **Γ**, το αδεσμικό ζεύγος του N δεν μπορεί να αλληλεπικαλυφθεί και να απεντοπιστεί με το  $\pi$ -δεσμό C=O. Αυτό εξηγεί γιατί το άτομο N του αμιδίου **Γ** είναι πολύ πιο βασικό από αυτό του αμιδίου **A** και πλησιάζει τη βασικότητα του N της αμίνης **Δ**.



Η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη σε ένα δεσμό C=C γίνεται από πάνω (ή κάτω) από το επίπεδο και μεταξύ των δύο ατόμων C όπου η ηλεκτρονική πυκνότητα του  $\pi$ -δεσμού (HOMO) είναι μεγαλύτερη. Για παράδειγμα, η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του  $H^+$  στο αλκένιο **E** προχωρά προς το σχηματισμό του ενδιάμεσου καρβοκατιόντος **Z**, όπου το εισερχόμενο H και το προκύπτον  $p$ -τροχιακό έχουν συνεπίπεδη διεύθυνση.

