

ΝΙΚΟΛΑΟΥ Ε. ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΥ

**ΓΕΝΙΚΗ
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**

ΔΟΜΗ - ΦΑΣΜΑΤΑ - ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

ΑΝΑΘΕΩΡΗΜΕΝΗ ΕΚΔΟΣΗ

ΤΕΥΧΟΣ Β'

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Οι τρεις γενικές ενότητες –δομή, φάσματα, μηχανισμοί– που εξετάζονται στο βιβλίο αυτό αποτελούν το υπόβαθρο στο οποίο στηρίζεται ολόκληρη η σύγχρονη Οργανική Χημεία. Για το λόγο αυτό, η σπουδή των παραπάνω αντικειμένων αποτελεί απαραίτητη και θεμελιώδη προϋπόθεση για την άρτια και εκσυγχρονισμένη εκπαίδευση του Χημικού.

Η αναθεωρημένη αυτή έκδοση, που αποτελεί συνέχεια τριών άλλων προηγούμενων εκδόσεων που άρχισαν το 1981, περιλαμβάνει μεταξύ άλλων και όλες τις πρόσφατες εξελίξεις που έγιναν στο χώρο της Οργανικής Χημείας και ειδικότερα της φασματοσκοπίας, όπου τα τελευταία χρόνια σημειώθηκαν οι πιο σημαντικές προόδους (FT-IR, 2D-NMR, MS/MS κ.ά.), που επέφεραν δραματικές αλλαγές στον τρόπο διερεύνησης των διαφορών ενώσεων.

Στην έκδοση αυτή διατηρείται και πάλι ο διαχωρισμός του βιβλίου σε δύο τεύχη (Α', Β'), που καθιερώθηκε από την προηγούμενη (3η) έκδοση (1985), προκειμένου η ύλη του να εναρμονιστεί με τις απαιτήσεις του προγράμματος διδασκαλίας του Τμήματος Χημείας του ΑΠΘ.

Έτσι, το τεύχος Α', που η ύλη του αποτελεί αντικείμενο γενικού εισαγωγικού μαθήματος, περιλαμβάνει τη σύνταξη και την επίσημη ονοματολογία των οργανικών ενώσεων, τις γενικές ηλεκτρονικές θεωρίες και τους γενικούς μηχανισμούς των πολικών αντιδράσεων, ενώ συγχρόνως γίνεται και μια σύντομη εξέταση των κυριότερων φασματοσκοπικών μεθόδων.

Το τεύχος Β', που απευθύνεται στους τελειόφοιτους φοιτητές της Χημείας, περιλαμβάνει την εφαρμογή στην Οργανική Χημεία της θεμελιώδους θεωρίας των μοριακών τροχιακών κατά Hückel (HMO), την ταυτομέρεια, τους μηχανισμούς διαφορών μεταθέσεων, τις ομολυτικές και περικυκλικές αντιδράσεις, καθώς επίσης και τις διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους σε ευρεία και διεξοδική ανάπτυξη. Τα κεφάλαια των φασματοσκοπικών μεθόδων και των περικυκλικών αντιδράσεων συμπληρώνονται με πολλές λυμένες ασκήσεις για καλύτερη κατανόηση των αντικειμένων αυτών.

Τα διάφορα θέματα που μελετούνται εξετάζονται με αντικειμε-

νικό σκοπό τη γενίκευση και ενοποίηση των φαινομένων, αποσκοπώντας συγχρόνως στην ανάπτυξη κριτικού πνεύματος από μέρους του σπουδαστή.

Ειδικότερα, στους μηχανισμούς των αντιδράσεων η κύρια έμφαση δίνεται στα γενικά μηχανιστικά σχήματα, χωρίς να γίνεται μνεία των περισσότερων εξειδικευμένων περιπτώσεων.

Εξάλλου, για πληρέστερη ενημέρωση του μελετητή παρέχεται εκτενής βιβλιογραφία, που συγκεντρωτικά παρουσιάζεται στο Α' τεύχος και καλύπτει ένα ευρύτατο φάσμα από ειδικά θέματα.

Πιστεύω ότι και η έκδοση αυτή θα συμβάλλει στην αριότερη μόρφωση των νέων επιστημόνων και θα αποτελέσει ερέθισμα για την ουσιαστική ενασχόλησή τους με την Οργανική Χημεία, που αποτελεί έναν αξιοθαύμαστο και εξαιρετικά χρήσιμο επιστημονικό κλάδο.

Κρίνεται σκόπιμο να τονιστεί, πως κάθε υπόδειξη από μέρους των αναγνωστών σχετική με τη διάρθρωση της ύλης, με παραλείψεις αλλά και αβλεψίες ευχαρίστως θα γινόταν δεκτή.

Επιθυμώ να ευχαριστήσω θερμώς όλους τους συνεργάτες μου, μέλη του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του ΑΠΘ, αλλά και τους πολυάριθμους φοιτητές μου, γιατί με τις πολυχρόνιες κριτικές συζητήσεις που είχα μαζί τους συνέβαλαν στην όλη διαμόρφωση αυτού του βιβλίου.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω ακόμη στη συνεργάτριά μου Δρ. Ε. Θεσσαλονικέως για την πολύτιμη βοήθειά της στη διόρθωση των δοκιμίων, αλλά και για τις διάφορες παρατηρήσεις της.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζω επίσης προς την οικογένειά μου, και ειδικότερα προς τη σύζυγό μου Κωνσταντία, για την κατανόηση και συμπαράσταση που μου παρείχε σ' όλα τα χρόνια της μακράς ακαδημαϊκής μου σταδιοδρομίας.

Τέλος, ιδιαίτερες ευχαριστίες απευθύνω προς το τυπογραφείο Π. Ζήτη για τις σημαντικές προσπάθειες που κατέβαλε για την άρτια και καλαίσθητη εμφάνιση του βιβλίου.

Θεσσαλονίκη, Σεπτέμβριος 1992

Ν.Ε. Αλεξάνδρου

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ Α', Β' ΤΕΥΧΟΥΣ

ΓΕΝΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Allinger N., M. Cava, D. De Jongh, C. Johnson, N. Lebel, C. Stevens, Organic Chemistry, Worth, N. York, 1971.
- Beyer H., Lehrbuch der Organischen Chemie, 18 Auflage, Hirzel, Stuttgart, 1976.
- Finar I., Organic Chemistry, 5th Ed., Longmans, London, 1971.
- Fresenius P., Organic Chemical Nomenclature, Wiley, N. York, 1989.
- Gutsche C., D. Pasto, Fundamentals of Organic Chemistry, Prentice-Hall, N. Jersey, 1975.
- Hendrickson J., D. Cram, G. Hammond, Organic Chemistry, 3rd Ed., Mc Graw-Hill, N. York, 1970.
- Loppinet G., M. Burnel, Chimie Organique, Masson, Paris, 1976.
- McMurry J., Organic Chemistry, 2nd Ed., Brooks/Cole, N. York, 1988.
- Morrison R., R. Boyd, Organic Chemistry, 5th Ed., Allyn-Bacon, Boston, 1987. Απόδοση στα Ελληνικά, Κ. Σακαρέλλος, Γ. Πηλίδης, Ι. Γεροθανάσης, Ιωάννινα, 1988.
- Pauling L., General Chemistry, 3rd Ed., Freeman, San Francisco, 1970.
- Roberts J., M. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd Ed., Benjamin, N. York, 1977.
- Solomons T., Organic Chemistry, 4th Ed., Wiley, N. York, 1988.
- Streitwieser A., C. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan, N. York, 1976.
- Vollhardt K., Organic Chemistry, Freeman, N. York, 1987.
- Αλεξάνδρου Ν., Α. Βάρβογλη, Οργανική Χημεία, Θεσσαλονίκη, 1985.
- Βάρβογλη Α., Χημεία Οργανικών Ενώσεων, Θεσσαλονίκη, 1986.
- Βάρβογλη Γ., Ν. Αλεξάνδρου, Οργανική Χημεία, 6η Έκδοση, 1973.
- Θεοδοροπούλου Δ., Χημεία των Οργανικών Ενώσεων, Πάτρα, 1973.
- Κοσμάτου Α., Γ. Πηλίδη, Βασική Οργανική Χημεία, Ιωάννινα, 1984.
- Νικολαΐδη Δ., Ειδικά Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1983.

- Νικολαΐδη Δ., Μαθήματα Οργανικής Χημείας, Θεσσαλονίκη, 1990.
Παπαγεωργίου Β., Ονοματολογία Οργανικών Ενώσεων, Θεσσαλονίκη, 1985.
Παπαγεωργίου Β., Εφαρμοσμένη Οργανική Χημεία, Θεσσαλονίκη, 1986.
Σάνδρη Κ., Οργανική Χημεία, Αθήνα, 1973.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟΥ ΚΑΙ ΔΟΜΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Atkins P., Quanta, Oxford, 1974.
Bassindale A., The Third Dimension in Organic Chemistry, Wiley, N. York, 1984.
Coulson C., B. O'Leary, R. Mallion, Hückel Theory for Organic Chemists, Academic, London, 1978.
Csizmadia I., Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules, Elsevier, Amsterdam, 1976.
Deslongchamps P., Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry, Pergamon, Oxford, 1983.
Dewar M., R. Dougherty, The PMO Theory of Organic Chemistry, Plenum, N. York, 1975.
Eliel E., N. Allinger, S. Angyal, G. Morrison, Conformational Analysis, Wiley, N. York, 1965.
Epiotis N., Theory of Organic Reactions, Verlag Chemie, N. York, 1978.
Hallas G., Organic Stereochemistry, McGraw-Hill, London, 1967.
Kagan H., Organic Stereochemistry, Arnold, London, 1979.
Karagounis G., Introductory Organic Quantum Chemistry, Academic, N. York, 1962.
Pople J., D. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, N. York, 1970.
Salem L., Electrons in Chemical Reactions, Wiley, N. York, 1982.
Streitwieser A., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, N. York, 1962.
Turner A., Methods in Molecular Orbital Theory, Prentice-Hall, London, 1974.
Τσίπη Κ., Εισαγωγή στην Κβαντική Χημεία (Τόμοι I, II), Θεσσαλονίκη, 1984.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Atherton N., *Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood, Chichester, 1977.
- Baker A., D. Betteridge, *Photoelectron Spectroscopy*, Pergamon, Oxford, 1972.
- Bellamy L., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd Ed., Chapman-Hall, London, 1975.
- Berson M., J. Baird, *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Benjamin, N. York, 1966.
- Budzikiewicz H., C. Djerassi, D. Williams, *Mass Spectroscopy of Organic Compounds*, Holden-Day, San Francisco, 1967.
- Busch K., G. Glish, S. McLuckey, *Mass Spectrometry/Mass Spectrometry*, VCH, N. York, 1988.
- Chen C-N., D. Hoult, *Biomedical Magnetic Resonance Technology*, Hilger, N. York, 1989.
- Conley R., *Infrared Spectroscopy*, 2nd Ed., Allyn-Bacon, Boston, 1972.
- Constantin E., A. Schnell, *Mass Spectrometry*, Horwood, London, 1990.
- Crooks J., *The Spectrum in Chemistry*, Academic, London, 1978.
- Ernst R., G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- Günther H., *NMR Spectroscopie*, Thieme, Stuttgart, 1973, Wiley, N. York, 1984.
- Harris R., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Longman, Essex, 1986.
- Haws E., R. Hill, D. Mowthorpe, *The Interpretation of Proton Magnetic Resonance Spectra*, Heyden, London, 1973.
- Howarth O., *Theory of Spectroscopy*, Nelson, London, 1973.
- Howe I., D. Williams, R. Bowen, *Mass Spectrometry, Principles and Applications*, McGraw-Hill, London, 1981.
- Johnson M., W. Jankowski, *Carbon-13 NMR Spectra*, Wiley, N. York, 1973.
- Katritzky A., *Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*, Academic, N. York, 1962-1972.
- Laszlo P., P. Stang, *Organic Spectroscopy*, Harper-Row, N. York, 1971.
- Marrit C., C. Mc Ewen, Eds., *Mass Spectrometry*, Marcel-Dekker, N. York, 1979.
- Martin G., A. Zektzer, *Two Dimensional NMR Methods for Establishing*

- Molecular Connectivity, VCH, Weinheim, 1988.
- Nakanishi K., P. Salomon, Infrared Absorption Spectroscopy, 2nd Ed., Holden-Day, San Francisco, 1977.
- Orchin M., H. Jaffé, Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley, N. York, 1971.
- Pecsok R., L. Shields, T. Caivns, I. Mc William, Modern Methods of Chemical Analysis, Wiley, 1980. Απόδοση στα Ελληνικά, Σ. Βολιώτης.
- Sanders J., B. Hunter, Modern NMR Spectroscopy, Oxford University Press, Oxford, 1988.
- Seibl J., Massenspectrometrie, Akademische Verlag, Frankfurt, 1970.
- Silverstein R., C. Bassler, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 2nd Ed., Wiley, N. York, 1981.
- Stothers J., Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic, N. York, 1972.
- Wehrli F., T. Wirthlin, Interpretation of Carbon-13 NMR Spectra, Heyden, London, 1976.
- Williams D., I. Fleming, Spectroscopic Methods in Organic Chemistry, 2nd Ed., Mc Garw-Hill, London, 1973.
- Yoder G., C. Schaeffer, Jr., Introduction to Multinuclear NMR, Benjamin, N. York, 1987.
- Αλεξάνδρου Ν., Ειδικά Μαθήματα Οργανικής Χημείας (Φασματοσκοπικά Μέθοδοι - Ετεροκυκλικά Ενώσεις), Θεσσαλονίκη, 1974.
- Βαλαβανίδη Α., Βασικές Αρχές Μοριακής Φασματοσκοπίας και Εφαρμογές στην Οργανική Χημεία, Αθήνα, 1990.
- Φίλη Γ., Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Μαζών, Ιωάννινα, 1977.

ΜΗΧΑΝΙΣΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΟΥ

- Bellamy A., Introduction to Conservation of Orbital Symmetry, Longman, London, 1974.
- Carey F., R. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Structure and Mechanisms, 3rd. Ed., Plenum, N. York, 1990.
- Carpenter B., Determination of Organic Reaction Mechanisms, Wiley, N. York, 1984.
- Carruthers W., Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis, Pergamon, London, 1990.
- Cundall R., A. Gilbert, Photochemistry, Nelson, London, 1970.
- Fleming J., Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, London, 1976.

- Fukui K., Theory of Orientation and Stereoselection, Springer, Berlin, 1975.
- Garratt P., Aromaticity, Wiley, N. York, 1986.
- Gilchrist T., R. Storr, Organic Reactions and Orbital Symmetry, Cambridge, 1972.
- Hine J., Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry, Wiley, N. York, 1975.
- Huang R., S. Goh, S. Ong, The Chemistry of Free Radicals, Arnold, London, 1974.
- Ingold C., Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd Ed., Cornell University Press, Ithaca, 1969.
- Isaacs N., Physical Organic Chemistry, Longman, Essex, 1987.
- Jones R., Physical and Mechanistic Organic Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
- Klopman G., Ed., Chemical Reactivity and Reaction Paths, Wiley, N. York, 1974.
- Lowry T., R. Schneller, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Harper-Row, N. York, 1976.
- March J., Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure, 3rd Ed., Wiley, N. York, 1985.
- Marchand A., R. Lehr, Eds., Pericyclic Reactions, Academic, N. York, 1977.
- Padwa A., Ed., Organic Photochemistry, Dekker, N. York, 1989.
- Pearson R., Symmetry Rules for Chemical Reactions, Wiley, N. York, 1976.
- Sykes P., A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry, 5th Ed., Longman, London, 1981.
- Turro N., Modern Molecular Photochemistry, Benjamin, N. York, 1978.
- Wentrop C., Reactive Molecules, Wiley, N. York, 1984.
- Woodward R., R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Symmetry, Verlag Chemie, Weinheim, 1970.
- Αλεξάνδρου Ν., Ηλεκτρονικά Θεωρία και Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων, 3η Έκδοση, Θεσσαλονίκη, 1971.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	3
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	7-11
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	13-15
Κεφ. 1 ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	17-21
1.1 Γενικά.....	17
1.2 Μέθοδοι καθαρισμού.....	18
1.3 Στοιχειακή ανάλυση οργανικών ενώσεων	20
Κεφ. 2 ΣΥΝΤΑΞΗ ΚΑΙ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	22-34
2.1 Σύνταξη και ταξινόμηση.....	22
2.2 Ονοματολογία οργανικών ενώσεων.....	25
Κεφ. 3 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ.....	35-69
3.1 Γενικά για τη δομή του ατόμου	35
3.2 Κβαντομηχανική περιγραφή του ατόμου	39
3.3 Ατομικά τροχιακά.....	41
3.4 Μοριακά τροχιακά - Χημικός δεσμός	45
3.5 Υβριδοποιημένα ατομικά τροχιακά	55
3.6 Διπλός και τριπλός δεσμός.....	57
3.7 Αποκλίσεις από την τετρασθένεια του άνθρακα.....	60
3.8 Πόλωση δεσμών - Ημιπολικός δεσμός	62
3.9 Δεσμός υδρογόνου - Διαμοριακές επιδράσεις	66
Κεφ. 4 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	70-94
4.1 Επαγωγικό φαινόμενο	70
4.2 Συντονισμός - Συζυγιακό φαινόμενο.....	76
4.3 Υπερσυζυγιακό φαινόμενο.....	86
4.4 Εξίσωση Hammett	89
Κεφ. 5 ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ - ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ.....	95-134
5.1 Γενικές έννοιες.....	95
5.2 Εναντιοστερομερία.....	97
5.3 Ρακεμικά συστήματα - Διαχωρισμός αυτών - Ρακεμοποίηση	99
5.4 Απεικόνιση αντιπόδων - Συμβολισμός R, S.....	103
5.5 Μέτρηση ειδικής γωνίας στροφής - Στροφικός σκεδασμός	106
5.6 Διαστερομερία.....	112
5.7 Μοριακή ασυμμετρία	118

5.8	Ασύμμετρες συνθέσεις.....	121
5.9	Γεωμετρική ισομέρεια –cis-, trans- ισομερή.....	124
5.10	Διαμόρφωση.....	129
Κεφ. 6	ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	135-145
6.1	Γενικές έννοιες.....	135
6.2	Μικροί και κοινοί δακτύλιοι.....	136
6.3	Μέσοι και μακρο-δακτύλιοι.....	143
Κεφ. 7	ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΑΤΟΜΩΝ N, S, P.....	146-154
7.1	Στεροχημεία του αζώτου.....	146
7.2	Στεροχημεία του θείου.....	150
7.3	Στεροχημεία του φωσφόρου.....	152
Κεφ. 8	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	155-173
8.1	Γενικά.....	155
8.2	Φάσματα υπεριώδους - ορατού.....	157
8.3	Φάσματα υπερύθρου.....	161
8.4	Φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.....	164
8.5	Φάσματα μαζών.....	170
Κεφ. 9	ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ.....	174-192
9.1	Οξεία και βάσεις κατά Lewis - Πυρηνόφιλα και ηλεκτρονόφιλα αντιδραστήρια.....	174
9.2	Ταξινόμηση αντιδράσεων.....	181
9.3	Γενικά για τη μεταβατική κατάσταση.....	183
9.4	Ισοτοπική επισήμανση - Ισοτοπικό φαινόμενο.....	189
Κεφ. 10	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗΣ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΗΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	193-224
10.1	Γενικά για τις πυρηνόφιλες υποκαταστάσεις.....	193
10.2	Μηχανικοί S_N2 και S_N1	195
10.3	Επίδραση της ομάδας R στην πορεία υποκατάστασης.....	201
10.4	Επίδραση των ομάδων X και N στην υποκατάσταση.....	206
10.5	Επίδραση του διαλύτη και των αλάτων.....	210
10.6	Συμμετοχή γειτονικής ομάδας - Κλασικά - μη κλασικά καρβω- νόντα (καρβοκατιόντα).....	212
10.7	[1, 2] Μεταθέσεις σε καρβοκατιόντα (καρβωνιόντα).....	219
Κεφ. 11	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ.....	225-235
11.1	Γενικά για τις αντιδράσεις απόσπασης.....	225
11.2	Μηχανισμοί $E2$ και $E1$	225
11.3	Ειδικές αντιδράσεις απόσπασης.....	231
Κεφ. 12	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΗ ΑΛΕΙΦΑΤΙΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	236-244
12.1	Γενικά για τις ηλεκτρονόφιλες υποκαταστάσεις.....	236
12.2	Μηχανισμοί S_E1 και S_E2	237
12.3	Διάφορες ηλεκτρονόφιλες αντιδράσεις.....	242

Κεφ. 13	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΑΙΘΥΛΕΝΙΚΟΥΣ ΔΙΠΛΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ.....	245-263
13.1	Γενικά για τις αντιδράσεις προσθήκης.....	245
13.2	Αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης σε αιθυλενικούς διπλούς δεσμούς.....	246
13.3	Πυρηνόφιλη προσθήκη σε αιθυλενικούς διπλούς δεσμούς.....	259
13.4	Αντιδράσεις προσθήκης σε συζυγιακούς διπλούς δεσμούς.....	260
Κεφ. 14	ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΣΕ ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΟΥΣ ΔΙΠΛΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ.....	264-282
14.1	Αντιδράσεις πυρηνόφιλης προσθήκης.....	264
14.2	Χημική δραστηριότητα καρβονυλικών ενώσεων.....	273
14.3	Υδρόλυση παραγώγων των οξέων.....	275
Κεφ. 15	ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ - ΑΡΩΜΑΤΙΚΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ.....	283-300
15.1	Εξήγηση αρωματικότητας.....	283
15.2	Αρωματική υποκατάσταση.....	289
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΥΓΓΡΑΦΕΩΝ.....	301
	ΓΕΝΙΚΟ ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ.....	303
	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΩΝ ΟΡΩΝ.....	309

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΗΣ ΘΕΩΡΙΑ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

1.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ

Όπως αναφέρθηκε στο τεύχος Α' η ενέργεια ενός μοριακού τροχιακού, καθώς επίσης και κάθε άλλη πληροφορία (χημική, φασματοσκοπική κλπ.), προκύπτει από την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

όπου H ο τελεστής Hamilton:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \nabla^2 + V$$

ο οποίος περιλαμβάνει την κινητική και δυναμική ενέργεια του συστήματος και όπου ∇^2 ο τελεστής Laplace.

Κατά την επίλυση της εξίσωσης (1), παρά τη μεγάλη ανάπτυξη των ηλεκτρονικών υπολογιστών, εμφανίζονται σημαντικότερες αριθμητικές δυσχέρειες και γι' αυτό αναγκαστικά καταφεύγουμε σε προσεγγιστικές λύσεις αυτής.

Σημαντική απλούστευση του όλου προβλήματος επέρχεται με την εισαγωγή του **αυτοσυνεπούς πεδίου** (Self-Consistent Field), μέθοδος SCF ή μέθοδος Hartree-Fock, που στηρίζεται στην αρχή ότι κάθε σωματίδιο (π.χ. ηλεκτρόνιο) ενός συστήματος συμπεριφέρεται ανεξάρτητα από την παρουσία άλλων σωματιδίων, τα οποία δεν εξασκούν καμιά δύναμη σε αυτό.

Η αρχή αυτή αποτελεί τη βάση πολλών μεθόδων, που χρησιμοποιούνται στη Θεωρητική Χημεία και η εφαρμογή της συνεπάγεται τη χρησιμοποίηση τροποποιημένων μεγεθών H και Ψ . Έτσι, ο τελεστής H συμβολίζεται ως H^{SCF} , H^{HF} ή απλώς F και η εξίσωση (1) γράφεται:

$$H^{SCF}\Psi_i = E_i \Psi_i \quad \text{ή} \quad F\Psi_i = E_i \Psi_i$$

Κατά τη μέθοδο SCF ο τελεστής H μπορεί να θεωρηθεί ως άθροισμα

των επιμέρους τελεστών n σωματιδίων, από τα οποία αποτελείται το σύστημα:

$$H_{(1, 2, \dots, n)} = \sum_{i=1}^n H(i)$$

και η κυματική συνάρτηση Ψ ως γινόμενο των επιμέρους συναρτήσεων (τροχιακών) φ_n :

$$\Psi_{(1, 2, \dots, n)} = [\varphi_1(1) \varphi_2(2) \dots \varphi_n(n)] \quad (2)$$

όπου $\varphi_n(n)$ είναι η κυματική συνάρτηση του n τροχιακού με το n ηλεκτρόνιο, το οποίο μπορεί να τοποθετηθεί σε όλες τις συναρτήσεις $\varphi_1, \dots, \varphi_n$. Έτσι, η (2) μπορεί να δοθεί με μορφή ορίζουσας (3) και καλείται **ορίζουσα Slater**, από την οποία προκύπτουν συνολικά n τιμές ενέργειας.

$$\Psi_{(1, 2, \dots, n)} = \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_1(2) & \dots & \varphi_1(n) \\ \vdots & & & \vdots \\ \varphi_n(1) & \varphi_n(2) & \dots & \varphi_n(n) \end{vmatrix} \quad (3)$$

Για τον υπολογισμό της ενέργειας διεγερμένων καταστάσεων ή συστημάτων ανοικτών στιβάδων (Open-shell Systems) είναι αναγκαία η θεώρηση ορισμένων ηλεκτρονικών αλληλεπιδράσεων (Configuration Interaction, CI), που ο υπολογισμός τους είναι αρκετά δυσχερής.

Η αλληλεπίδραση αυτή αποτελεί ένα διορθωτικό παράγοντα E_{cor} και συνδέεται με την πραγματική ενέργεια του συστήματος E_{π} και την ενέργεια E_{HF} ή E_{SCF} , όπως αυτή προκύπτει από τη μέθοδο Hartree Fock, με τη σχέση:

$$E_{\text{cor}} = E_{\pi} - E_{\text{HF}}$$

Εξάλλου, ακόμα περισσότερη απλούστευση του προβλήματος γίνεται με την προσέγγιση Born-Oppenheimer, σύμφωνα με την οποία αγνοείται η επίδραση κίνησης ή ταλάντωσης των πυρήνων στην κυματική συνάρτηση του ηλεκτρονίου, το οποίο θεωρείται ότι κινείται με την επίδραση σταθερού πυρηνικού πεδίου.

Οι κυματικές συναρτήσεις φ_n που χρησιμοποιούνται στην ορίζουσα (3) είναι συναρτήσεις ατομικών τροχιακών για τα διάφορα άτομα, της γενικής μορφής:

$$\varphi_n = f(e^{-\xi r})$$

όπου ξ το αποτελεσματικό φορτίο και r η απόσταση από τον πυρήνα και καλούνται ατομικά **τροχιακά τύπου Slater** (Slater - type Atomic Orbitals, STO). Καλύτερα αποτελέσματα δίνουν συναρτήσεις της μορφής:

$$\varphi_n = f(e^{-\zeta r^2})$$

οι οποίες καλούνται **τροχιακά τύπου Gauss** (Gaussian Orbital).

Για την επίλυση της εξίσωσης Schrödinger αναπτύχθηκαν δύο κυρίως προσεγγιστικές μέθοδοι, των **μεταβολών** (Variation) και της **διατάραξης** (Perturbation, βλ. τεύχος Α').

Η μέθοδος των μεταβολών στηρίζεται στην αρχή ότι η καλύτερη κυματική συνάρτηση Ψ , που περιγράφει δηλαδή καλύτερα το σύστημα, είναι εκείνη που αντιστοιχεί στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια E_0 . Η αρχή αυτή μαθηματικά εκφράζεται ως εξής:

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, dv}{\int \Psi^2 \, dv} \equiv \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0$$

Για τον υπολογισμό του E στις επιμέρους συναρτήσεις φ_n εισάγονται παράμετροι, που μεταβάλλονται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το E να είναι ελάχιστο:

$$\frac{\partial E}{\partial k_n} = 0$$

Η μέθοδος της διατάραξης εφαρμόζεται κυρίως για τη μελέτη παραπλήσιων συστημάτων (π.χ. βενζόλιο - πυριδίνη), από τα οποία το ένα είναι γνωστό ως προς την ιδιοτιμή του.

Αν H_0 είναι ο τελεστής Hamilton του αρχικού συστήματος, τότε ο τελεστής του νέου «διαταραγμένου» συστήματος θα είναι (H_0+H) , όπου H ο παράγοντας διατάραξης και συνεπώς η εξίσωση (1) γίνεται:

$$(H_0+H)\Psi = E\Psi$$

Η μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί στη μελέτη αλληλεπιδράσεων δύο ηλεκτρονίων, οπότε H_0 είναι ο τελεστής ενός ηλεκτρονίου και ο παράγοντας διατάραξης H αντιστοιχεί στην απωστική ενέργεια:

$$H = \frac{e^2}{r}$$

Γενικότερα όμως, ο τελεστής διατάραξης εκφράζεται με τη βοήθεια ενός συντελεστή λ , δηλαδή $H=\lambda P$, οπότε η εξίσωση του διαταραγμένου συστήματος γίνεται:

$$(H_0+\lambda P)\Psi = E\Psi$$

Η συνάρτηση Ψ και η ενέργεια E του διαταραγμένου συστήματος εκφράζεται με βάση τα Ψ_0 και E_0 του αδιατάρακτου συστήματος και του συντελεστή λ με μορφή σειράς:

$$\Psi = \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots$$

$$E = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \dots$$

όπου τα Ψ_1, Ψ_2, \dots και E_1, E_2, \dots είναι διορθωτικοί παράγοντες και δεν είναι απαραίτητο να είναι ιδιοσυναρτήσεις ή ιδιοτιμές.

Θεωρώντας ότι το λ είναι μικρό ($\lambda \ll 1$) οι όροι $\lambda^2, \lambda^3, \dots$ τείνουν στο μηδέν και παραλείπονται, οπότε έχουμε την καλούμενη **πρώτου βαθμού διατάραξη** (First-order Perturbation), δηλαδή διατάραξη με προσέγγιση πρώτου βαθμού.

Αν οι πρώτοι όροι των σειρών Ψ και E τεθούν στην εξίσωση του διαταραγμένου συστήματος και ληφθεί υπόψη ότι $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$ και $\lambda P = H$, έχουμε:

$$\lambda H_0 \Psi_1 + H \Psi_0 = \lambda E_0 \Psi_1 + \lambda E_1 \Psi_0$$

Από την εξίσωση αυτή με κατάλληλη μαθηματική επεξεργασία (πολλαπλασιασμός επί Ψ_0 και ολοκλήρωση για όλο το χώρο κλπ.) προκύπτει και η εξίσωση της ενέργειας διατάραξης (τεύχος Α', κεφ. 3.4).

Για τη μελέτη των οργανικών μορίων* χρησιμοποιείται κυρίως η μέθοδος των μεταβολών, αν και σε πολλές περιπτώσεις η μέθοδος της διατάραξης εφαρμόζεται με απλότητα και ικανοποιητική ακρίβεια (Dewar).

Αν και με την εισαγωγή του αυτοσυνεπούς πεδίου γίνεται σημαντική απλούστευση του όλου προβλήματος, εξακολουθούν ακόμα να υφίστανται σημαντικές υπολογιστικές δυσχέρειες. Έτσι, για μια οριζούσα η τάξης απαιτείται ο υπολογισμός $\sim n^5$ ολοκληρωμάτων και συνεπώς για ένα σχετικά μικρό μόριο, όπως το αιθάνιο, με θεώρηση όλων των ηλεκτρονίων του και περιορισμό στο ελάχιστο των διαφορών παραδοχών (**Μέθοδος ab initio**, Roothaan, Pople) απαιτείται ο υπολογισμός εκατομμυρίων (!) ολοκληρωμάτων, που σημαίνει απασχόληση του ηλεκτρονικού υπολογιστή για πολλές ώρες.

Επειδή στη Χημεία δεν απαιτούνται συνήθως ακριβείς ποσοτικοί υπολογισμοί, αλλά αρκούν σε ορισμένες περιπτώσεις και συγκριτικές ποσοτικές εκτιμήσεις, γι' αυτό καταφεύγουμε στη χρήση απλών ημιεμπειρικών μεθόδων.

* Αξίζει να σημειωθεί, πως με τη μέθοδο MO αναχωρούμε από κυματικές συναρτήσεις (τροχιακά) που έχουν φυσική υπόσταση, αλλά καταλήγουμε σε καταστάσεις (επιμέρους μοριακά τροχιακά), που μάλλον δεν έχουν φυσική υπόσταση. Το αντίθετο συμβαίνει με τη θεωρία του συντονισμού (βλ. τεύχος Α', σελ. 48), όπου ενώ οι αρχικές ακραίες δομές δεν έχουν φυσική υπόσταση, έχει η τελική κατάσταση που είναι η δομή συντονισμού.

δων. Σε αυτές συνήθως θεωρούνται μονάχα τα ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου και επιπλέον γίνονται και ορισμένες άλλες απλουστεύσεις.

Πολύ διαδεδομένη είναι η **μέθοδος CNDO** και οι παραλλαγές της CNDO/1 και CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap), στην οποία θεωρούνται μονάχα τα ηλεκτρόνια σθένους και αγνοούνται οι υπολογισμοί ολοκληρωμάτων που περιλαμβάνουν επιμέρους γινόμενα κυματικών συναρτήσεων $\varphi_m \cdot \varphi_n$, εκτός αν $m=n$. Τα επιμέρους αυτά γινόμενα αναφέρονται στα ολοκληρώματα απώσεων Coulomb (δε σχετίζονται με τα ολοκληρώματα Coulomb της μεθόδου Hückel, βλ. σελ. 14) και περιλαμβάνουν τις αλληλεπιδράσεις δύο ηλεκτρονίων στο χώρο (1), (2) ή την έκταση επικάλυψης δύο ατομικών τροχιακών στο χώρο (Differential Overlap) και ορίζονται ως εξής:

$$\langle k | I | mn \rangle = \int \varphi_k(1) \varphi_l(1) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_m(2) \varphi_n(2) dv$$

Έτσι λοιπόν στη μέθοδο CNDO υπολογίζονται μονάχα τα ολοκληρώματα:

$$\langle kk | mn \rangle$$

Άλλες ακριβέστερες μέθοδοι είναι η **INDO** (Intermediate Neglect of Differential Overlap) και η **MINDO** (Modified INDO). Πρόσφατα, προτάθηκε (Dewar κ.ά., 1985) η **μέθοδος AM1** (Austin Model) η οποία δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις προηγούμενες ημιεμπειρικές μεθόδους.

Στις μεθόδους αυτές γίνεται συνεχής διόρθωση της ενέργειας με συνεχή διόρθωση παραμέτρων (Parameterization) και των αλληλεπιδράσεων των ηλεκτρονίων (CI), όπως στη μέθοδο των μεταβολών, μέχρις ότου δεν επέρχεται μεταβολή στην ενέργεια, η οποία πρέπει να είναι ελάχιστη.

Όλες οι προηγούμενες μέθοδοι εξακολουθούν να παρουσιάζουν σημαντικές δυσχέρειες και να είναι αρκετά πολύπλοκες, για τον Οργανικό Χημικό, αν και σήμερα υπάρχουν κατάλληλα προγράμματα* (π.χ. Gaussian 90, AM1 κ.ά.) για ηλεκτρονικό υπολογιστή και δεν απαιτείται παρά μόνο η εισαγωγή των συντεταγμένων και ορισμένες σταθερές κάθε ατόμου της ένωσης. Οι συντεταγμένες αυτές προκύπτουν από ένα σύστημα, αυθαίρετα εκλεγμένο, Καρτεσιανών συντεταγμένων (σελ. 17).

Η πιο δραστική απλούστευση, σε βάρος βέβαια της ακρίβειας, γίνεται στη μέθοδο Hückel (1931) ή συντομογραφικά **HMO** (Hückel Molecular Orbital).

Η μέθοδος Hückel εφαρμόζεται μόνο για τη μελέτη ακόρεστων συστημά-

* Προγράμματα όλων σχεδόν των υπολογιστικών μεθόδων παρέχονται από το κέντρο QCP (Quantum Chemistry Program, Indiana, U.S.A) και το κέντρο Deutsches Rechenzentrum, Darmstadt - Γερμανίας.

των, λαμβάνονται δηλαδή υπόψη μόνο τα π τροχιακά και αγνοούνται όλα τα σ . Έτσι η κυματική συνάρτηση Ψ ακόρεστου συστήματος θεωρείται, κατά προσέγγιση, γραμμικός συνδυασμός (LCAO) των επιμέρους συναρτήσεων φ_n των p τροχιακών (4):

$$\Psi = k_1\varphi_1 + k_2\varphi_2 + \dots + k_n\varphi_n \quad (4)$$

όπου για τις παραμέτρους k_n ισχύει η γνωστή σχέση:

$$k_1^2 + k_2^2 + \dots + k_n^2 = 1 \quad \text{ή} \quad \sum k_n^2 = 1$$

Η κυματική συνάρτηση Ψ περιλαμβάνει μονάχα **ένα ηλεκτρόνιο** και αφού βρεθούν οι τιμές ενέργειας τοποθετείται το σύνολο των ηλεκτρονίων στις διάφορες στάθμες, με βάση την αρχή του Pauli και τον κανόνα του Hund.

Στη μέθοδο Hückel, για λόγους απλότητας, γίνονται και πολλές άλλες παραδοχές και γι' αυτό υπάρχει σημαντική απόκλιση, κυρίως στην ενέργεια, μεταξύ της θεωρητικά υπολογιζόμενης και της πραγματικής. Για το λόγο αυτό, τα αριθμητικά αποτελέσματα λαμβάνονται υπόψη συγκριτικά, με βάση ένα πρότυπο σύστημα (π.χ. αιθυλένιο).

Η απλότητα της μεθόδου Hückel, που προϋποθέτει ελάχιστες μαθηματικές γνώσεις, και η σπουδαιότητα των συμπερασμάτων της την έχουν καταστήσει **απαραίτητη μεθοδολογία** για τη μελέτη της δομής των οργανικών ενώσεων και των διαφόρων αντιδράσεων.

Η μέθοδος Hückel έχει επεκταθεί και λαμβάνονται υπόψη στην κυματική συνάρτηση όλα τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων (θεώρηση π και σ ηλεκτρονίων) και τα αποτελέσματα που δίνει είναι αρκετά ικανοποιητικά (**Μέθοδος EH** - Extended Hückel - Hoffmann κ.ά., 1963).

1.2. ΜΕΛΕΤΗ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ HÜCKEL (HMO)

Η μέθοδος μοριακών τροχιακών του Hückel εφαρμόζεται στο αιθυλένιο, που αποτελεί τη βάση για τη μελέτη όλων των συζυγιακών συστημάτων, ως εξής:

Η κυματική συνάρτηση Ψ αυτού του μορίου (συνάρτηση ενός ηλεκτρονίου) θεωρείται ως γραμμικός συνδυασμός (5) των δυο μονάχα p τροχιακών του άνθρακα sp^2 υβριδισμού (φ_1, φ_2):

$$\Psi = k_1\varphi_1 + k_2\varphi_2 \quad (5)$$

όπου k_1, k_2 οι παράμετροι των επιμέρους συναρτήσεων.

Αν η εξίσωση Schrödinger (1) πολλαπλασιαστεί με Ψ και ολοκληρωθεί για όλο το χώρο προκύπτει η σχέση που αναφέρθηκε προηγουμένως (6) και από αυτήν η τιμή της ενέργειας E :

$$\int \Psi H \Psi \, dv = E \int \Psi^2 \, dv$$

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, dv}{\int \Psi^2 \, dv} \equiv \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (6)$$

Αν στην (6) εισαχθεί η (5) έχουμε την (7):

$$E = \frac{\int (k_1 \varphi_1 + k_2 \varphi_2) H (k_1 \varphi_1 + k_2 \varphi_2) \, dv}{\int (k_1 \varphi_1 + k_2 \varphi_2)^2 \, dv} \quad (7)$$

Αν θεωρήσουμε ότι ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\int \varphi_1 H \varphi_2 \, dv = \int \varphi_2 H \varphi_1 \, dv \equiv H_{12} \equiv H_{21} \quad (\text{Τελεστής } H \text{ Hermitian})$$

$$\int \varphi_1 H \varphi_1 \, dv \equiv H_{11} = \int \varphi_2 H \varphi_2 \, dv \equiv H_{22}$$

και συμβολίσουμε:

$$\int \varphi_1^2 \, dv = S_{11}, \quad \int \varphi_2^2 \, dv = S_{22}, \quad \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv = S_{12}$$

τότε οι παραπάνω σχέσεις εισαγόμενες στην (7) δίνουν την (8):

$$E = \frac{k_1^2 H_{11} + 2k_1 k_2 H_{12} + k_2^2 H_{22}}{k_1^2 S_{11} + 2k_1 k_2 S_{12} + k_2^2 S_{22}} \quad (8)$$

Η E γίνεται ελάχιστη, σε σχέση με τις παραμέτρους k_1 , k_2 , όταν

$$\frac{\partial E}{\partial k_1} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial E}{\partial k_2} = 0$$

Έτσι με διαφορίση της (8) ως προς k_1 και k_2 προκύπτουν οι σχέσεις (9):

$$k_1 (H_{11} - ES_{11}) + k_2 (H_{12} - ES_{12}) = 0$$

$$k_1 (H_{21} - ES_{21}) + k_2 (H_{22} - ES_{22}) = 0 \quad (9)$$

Οι τιμές ενέργειας E που αντιστοιχούν στην Ψ προκύπτουν από τη λύση της καλούμενης **χαρακτηριστικής εξίσωσης** (10) (Secular Equation), που προέρχεται από τις δύο προηγούμενες σχέσεις:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} \end{vmatrix} = 0 \quad (10)$$

Τα διάφορα ολοκληρώματα που περιλαμβάνονται σ' αυτήν έχουν την ακόλουθη σημασία:

Τα ολοκληρώματα H_{11} ή H_{22} και γενικότερα H_{nn} παριστάνουν το **ολοκλήρωμα Coulomb**, α :

$$H_{nn} = \alpha = \int \varphi_n H \varphi_n \, dv \equiv \langle \varphi_n | H | \varphi_n \rangle$$

το οποίο θεωρείται ότι είναι το ίδιο για όλα τα άτομα άνθρακα sp^2 υβριδισμού και συμβολίζει την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, που βρίσκεται στην επίδραση του ατόμου n ή την απαιτούμενη ενέργεια για απόσπαση ηλεκτρονίου από το τροχιακό n .

Τα ολοκληρώματα H_{12} , H_{21} ή γενικότερα H_{mn} παριστάνουν το **ολοκλήρωμα συντονισμού**, β :

$$H_{mn} = \beta = \int \varphi_m H \varphi_n \, dv \equiv \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle$$

το οποίο συμβολίζει την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου, που βρίσκεται στην επίδραση των πυρήνων m και n ή την ενέργεια αλληλεπιδράσεων των δύο τροχιακών.

Στους κατά προσέγγιση υπολογισμούς το β θεωρείται ίσο με μηδέν, εφόσον τα m , n δεν είναι στοιχεία γειτονικών τροχιακών.

Τα ολοκληρώματα S_{11} , S_{12} , S_{22} είναι τα **ολοκληρώματα επικάλυψης** και παριστάνουν το βαθμό επικάλυψης των τροχιακών.

Κατά προσέγγιση γίνεται δεκτό ότι όλα τα S_{mn} είναι μηδέν:

$$S_{mn} = \int \varphi_m \varphi_n \, dv \equiv \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = 0$$

Στην περίπτωση αυτή οι συναρτήσεις φ_m , φ_n καλούνται **ορθογώνιες** και δεν υπάρχει δυνατότητα επικάλυψής τους. Για τα ολοκληρώματα S_{nn} ισχύει η σχέση:

$$S_{nn} = \int \varphi_n^2 \, dv = 1$$

και η συνάρτηση φ_n θεωρείται **κανονική**. Αν δεν ισχύει η σχέση, τότε αυτή κανονικοποιείται πολλαπλασιαζόμενη με το συντελεστή N :

$$N \int \varphi_n^2 dv = 1$$

Για το ολοκλήρωμα επικάλυψης S_{mn} με ορθογώνιες κυματικές συναρτήσεις ισχύει γενικά:

$$S_{mn} = S_{mm} \cdot \sin 90 = 0$$

Υπεισέρχεται δηλ. το συνημίτονο της γωνίας που σχηματίζεται μεταξύ των αξόνων των p τροχιακών που αλληλεπιδρούν.

Αν γίνουν αντικαταστάσεις των ολοκληρωμάτων στην εξίσωση (10), τότε προκύπτει η (11), της οποίας η αντίστοιχη ορίζουσα είναι διαγωνοποιημένη ως προς την ενέργεια και με επίλυση αυτής παίρνουμε τις τιμές ενέργειας E του συστήματος με ένα ηλεκτρόνιο:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

ή $(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$

Συνεπώς έχουμε:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + \beta, & \text{δεσμική κατάσταση} \\ E_2 &= \alpha - \beta, & \text{αντιδεσμική κατάσταση} \end{aligned}$$

Αν θεωρηθεί ότι στην εξίσωση (5) $k_1 = k_2 = k$, τότε:

$$2k^2 = 1 \quad \text{ή} \quad k = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} = \pm 0,707$$

και οι αντίστοιχες κυματικές συναρτήσεις έχουν τη μορφή:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad \text{δεσμική συνάρτηση αιθυλενίου}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{αντιδεσμική συνάρτηση αιθυλενίου}$$

Η περίπτωση να είναι το k αρνητικό και για τις δύο συναρτήσεις ισοδυναμεί και πάλι με τη δεσμική κατάσταση, γιατί έχουν το αυτό πρόσημο και δεν υπάρχει κανένα δεσμικό επίπεδο. Η αντιδεσμική συνάρτηση ψ_2 περιέχει συναρτήσεις με αντίθετο πρόσημο (ένα δεσμικό επίπεδο) και, κατά συνεκδοχή, η πρώτη θεωρείται με θετικό, οπότε η δεύτερη θα έχει αρνητικό.

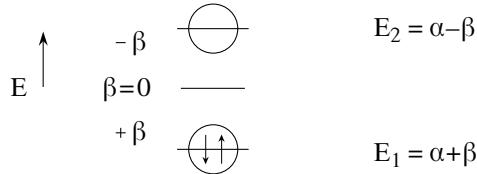
Εφόσον η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου είναι ίση με $(\alpha + \beta)$, η ενέργεια του p ηλεκτρονικού συστήματος του αιθυλενίου με δύο ηλεκτρόνια, θεωρείται

ότι είναι ίση με το διπλάσιο:

$$E_{\pi} = 2 (\alpha + \beta)$$

Είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή δε λαμβάνονται υπόψη οι απωστικές επιδράσεις των ηλεκτρονίων.

Στο σχήμα 1 δίνεται το ενεργειακό διάγραμμα του π ηλεκτρονικού συστήματος του αιθυλενίου.



Σχ. 1. Στάθμες ενέργειας π ηλεκτρονικού συστήματος του αιθυλενίου.

(Τα α , β θεωρούνται με αρνητικό πρόσημο).

Αν ληφθούν υπόψη και τα ολοκληρώματα επικάλυψης, θεωρηθεί δηλ. ότι $S_{12} \neq 0$, τότε οι τιμές ενέργειας έχουν ως εξής:

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad \text{και} \quad E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

Επειδή η αριθμητική τιμή του S είναι γενικά μικρή ($S \approx 0,25$), συνήθως παραλείπεται.

Τα α και β για p τροχιακά άνθρακα sp^2 υβριδισμού έχουν τις τιμές:

$$\alpha = -11,16 \text{ eV}, \quad \beta = -2,32 \text{ eV}$$

Έτσι, η διαφορά ενέργειας ΔE ενός π ηλεκτρονίου μεταξύ αντιδεσμικής E_2 και δεσμικής κατάστασης E_1 είναι:

$$\Delta E = -2\beta = -8,84 - (-13,48) = 4,64 \text{ eV}$$

ενώ η φασματοσκοπικά προσδιοριζόμενη είναι $\approx 7 \text{ eV}$.

Η διαφορά των δύο τιμών είναι βέβαια σημαντική, αλλά αν ληφθεί υπόψη η απλότητα των υπολογισμών, το αποτέλεσμα πρέπει να θεωρείται ως ιδιαίτερα ικανοποιητικό. Εξάλλου, με κατάλληλη διόρθωση των τιμών ενέργειας του αιθυλενίου, τα υπόλοιπα συστήματα δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

Αν θεωρήσουμε ότι η κυματική συνάρτηση Ψ περιλαμβάνει στο γραμμικό συνδυασμό n συναρτήσεις, τότε με ανάλογο τρόπο προκύπτει η γενική χαρακτηριστική εξίσωση (12), η λύση της οποίας δίνει τις τιμές ενέργειας του π συστήματος:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \dots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \dots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \dots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (12)$$

Η (12) γράφεται κατά συνοπτικό τρόπο:

$$\text{ορίζ. } |H_{mn}-ES_{mn}| = 0$$

Η ορίζουσα (12) είναι και πάλι διαγωνοποιημένη ως προς την ενέργεια και συνολικά λαμβάνονται n τιμές ενέργειας. Στη συνέχεια τα n ηλεκτρόνια του συστήματος τοποθετούνται σε κάθε στάθμη E_n ανά 2 με αντιπαράλληλο spin και κατά σειρά αυξανόμενης τιμής $E_1 \rightarrow E_n$.

Η ενέργεια E ηλεκτρονικού συστήματος είναι της μορφής:

$$E = \alpha + x\beta$$

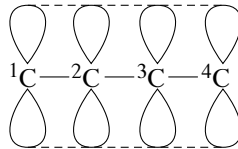
όπου x αριθμητικός συντελεστής.

Έτσι, αν $x > 0$, η κατάσταση είναι δεσμική

αν $x < 0$, η κατάσταση είναι αντιδεσμική

αν $x = 0$, η κατάσταση είναι αδεσμική (Non-bonding), δηλ. $E = \alpha$.

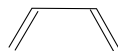
Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη του 1,3-βουταδιενίου, το οποίο αποτελείται από $4p$ τροχιακά:



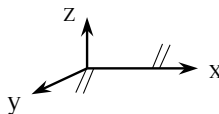
Συνεπώς η κυματική συνάρτηση αυτού Ψ θα είναι:

$$\Psi = k_1\varphi_1 + \dots + k_4\varphi_4$$

Το σύστημα θεωρείται ως γραμμικό, αν και υπάρχουν δύο ακραίες διαμορφώσεις, η *s-cis*- και η *s-trans*-:



s-cis-



s-trans-

Μελέτη των διαμορφωμένων γίνεται με πιο προχωρημένες μεθόδους, όπως με τη CNDO, στην οποία κάθε συνάρτηση ατομικού τροχιακού εισάγεται με τη μορφή των συντεταγμένων (x, y, z) που του αντιστοιχούν. Στην

περίπτωση αυτή, το μόριο τίθεται στο σύστημα συντεταγμένων, σε κλίμακα που αντιστοιχεί στις ενδομοριακές διαστάσεις (μήκη και γωνίες δεσμών). Αν το μόριο είναι επίπεδο, τότε για όλα τα άτομα είναι $z=0$.

Τονίζεται, πως με τη μέθοδο Hückel δε μπορεί να μελετηθούν διαμορφωμερή, όπως και υποκατεστημένα συστήματα, δεδομένου ότι όλα τα σ τροχιακά αγνοούνται. Επίσης δε μπορεί η μέθοδος αυτή να διαφοροποιήσει απλές και τριπλές καταστάσεις, δηλαδή με δύο μονήρη ηλεκτρόνια.

Οι τιμές ενέργειας λοιπόν του γραμμικού βουταδιενίου προκύπτουν από τη χαρακτηριστική εξίσωση (13):

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \quad (13)$$

Η λύση της εξίσωσης απλουστεύεται αν κάθε στοιχείο της ορίζουσας διαιρεθεί με β και τεθεί:

$$x = \frac{\alpha-E}{\beta}$$

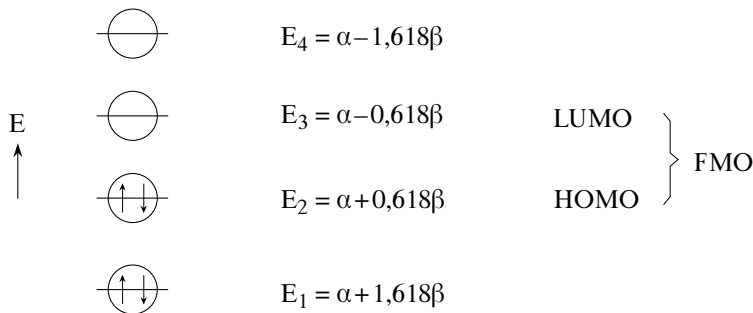
Έτσι, λαμβάνεται η (14), από την οποία προκύπτουν 4 τιμές ενέργειας, σε πλήθος ίσες με την τάξη της ορίζουσας. Με τη μορφή αυτή, η επίλυσή της είναι ιδιαίτερα απλή με ηλεκτρονικό υπολογιστή και όταν ακόμα η τάξη της είναι πολύ μεγαλύτερη.

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (14)$$

Οι τέσσερις ρίζες της (13) έχουν τις παρακάτω τιμές ενέργειας από τις οποίες 2 είναι δεσμικές και 2 αντιδεσμικές, όλες συμμετρικά διαταγμένες ως προς την τιμή $\beta=0$ (Σχ. 2).

Το υψηλότερης ενέργειας κατεχόμενο μοριακό τροχιακό (E_2) καλείται **HOMO** (Highest Occupied MO), ενώ το χαμηλότερης ενέργειας μη κατεχόμενο τροχιακό (E_3) καλείται **LUMO** (Lowest Unoccupied MO). Οι καταστάσεις αυτές παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον για τη μελέτη των συγχρόνων αντιδράσεων και οι δύο μαζί, κατά το Fukui, αποτελούν τα **μετωπικά μοριακά τροχιακά** (Frontier MO, FMO). Οι σύγχρονες αντιδράσεις (τμ. 11.2) χωρούν θερμικά από τη HOMO και φωτοχημικά από τη LUMO.

Οι τιμές των παραμέτρων k_n προκύπτουν αν στις σχέσεις τις ανάλογες των (9) τεθούν διαδοχικά οι τιμές ενέργειας, οπότε από την τιμή της E_1 λαμβάνεται η σχέση:



Σχ. 2. π Ενεργειακό διάγραμμα 1,3-βουταδιενίου.

$$k_1 : k_2 : k_3 : k_4 = 1 : 1,618 : 1,618 : 1$$

Και επειδή

$$\sum k_n^2 = 1$$

έχουμε

$$k^2 + 2,62k^2 + 2,62k^2 + k^2 = 1$$

Έτσι, για την πρώτη κυματική συνάρτηση ψ_1 προκύπτει:

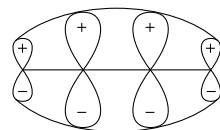
$$k_1 = k_4 = 0,372$$

και

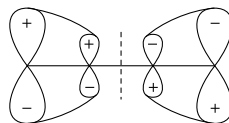
$$k_2 = k_3 = 0,601$$

Ανάλογα προσδιορίζονται οι παράμετροι των άλλων συναρτήσεων, οι οποίες έχουν ως εξής:

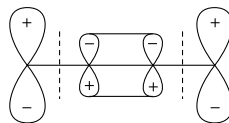
$$\psi_1 = 0,372\varphi_1 + 0,601\varphi_2 + 0,601\varphi_3 + 0,372\varphi_4$$



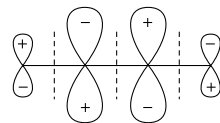
$$\psi_2 = 0,601\varphi_1 + 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 - 0,601\varphi_4$$



$$\psi_3 = 0,601\varphi_1 - 0,372\varphi_2 - 0,372\varphi_3 + 0,601\varphi_4$$



$$\psi_4 = 0,372\varphi_1 - 0,601\varphi_2 + 0,601\varphi_3 - 0,372\varphi_4$$



Η ολική π ενέργεια E_{π} , οφειλόμενη μονάχα στα π ηλεκτρόνια, είναι:

$$E_{\pi} = 2(E_1 + E_2) = 4\alpha + 4,472\beta$$

Αν το βουταδιένιο ήταν ένα σύστημα με εντοπισμένους διπλούς δεσμούς ($H_{23}=0$), η ενέργεια αυτού E'_{π} θα ήταν το διπλάσιο της ενέργειας του αιθυλενίου:

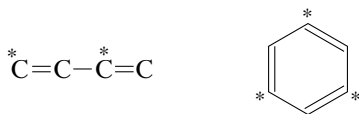
$$E'_{\pi} = 2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta$$

Η διαφορά των δύο ενεργειών ($E_{\pi} - E'_{\pi} = 0,472\beta$) παριστάνει την **ενέργεια μετατόπισης** (Delocalization Energy), που ταυτίζεται με την ενέργεια συντονισμού.

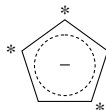
Επειδή η ενέργεια του συντονισμού (μετατόπισης) στο βενζόλιο είναι $2\beta = 36$ kcal/mol, έπεται ότι η ενέργεια συντονισμού στο βουταδιένιο θα είναι 8,5 kcal/mol, ενώ η πειραματική τιμή είναι ≈ 3 kcal/mol.

Η προσέγγιση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως ικανοποιητική, παρόλες τις απλουστεύσεις που έχουν γίνει.

Οι τιμές ενέργειας του βουταδιενίου και οι τιμές των παραμέτρων k , στις διάφορες συναρτήσεις, εμφανίζουν μια ορισμένη συμμετρία, όπως άλλωστε φαίνεται και στην ορίζουσα (13) ή (14), που είναι **κεντροσυμμετρική**. Η συμμετρία του μορίου αντανακλάται στη συμμετρία της κυματικής συνάρτησης και συνεπώς και στις ιδιοτιμές της. Το βουταδιένιο επειδή είναι **εναλλασσόμενος υδρογονάνθρακας** (Alternant Hydrocarbon, AH) παρουσιάζει αυτή τη συμμετρία στις ιδιοτιμές και στις ιδιοσυναρτήσεις. Εναλλασσόμενος ονομάζεται ένας υδρογονάνθρακας όταν κατά την εναλλακτική (ένα παρά ένα) επισήμανση των ατόμων άνθρακα, δύο επισημασμένα άτομα δε βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις, όπως:



Είναι φανερό ότι οι περιττοί δακτύλιοι είναι **μη εναλλασσόμενοι** (Non-Alternant, NAH), όπως:



Τα ενεργειακά επίπεδα στα εναλλασσόμενα συστήματα βρίσκονται σε

συμμετρικές θέσεις, σε σχέση με το επίπεδο 0 ($\beta=0$). Εξάλλου, εναλλασσόμενοι υδρογονάνθρακες με άρτιο αριθμό ατόμων C έχουν πυκνότητα φορτίου (βλ. σελ. 26) την ίδια για όλα τα άτομα και ίση με μηδέν.

Οι παράμετροι εναλλασσόμενων υδρογονοανθράκων με ευθεία αλυσίδα μπορούν να υπολογιστούν απευθείας με τη σχέση:

$$k_m = \sqrt{\frac{2}{n+1}} \eta \mu \frac{I m \pi}{n+1}$$

όπου n ο αριθμός των ατόμων άνθρακα (τάξη ορίζουσας), I η σειρά της κυματικής συνάρτησης ($\psi_1, \psi_2 \dots$), m η σειρά του τροχιακού φ σε κάθε συνάρτηση ψ_n και $\pi=180^\circ$.

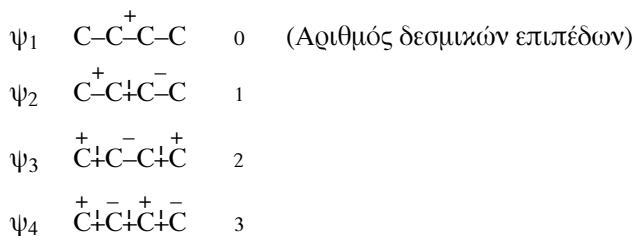
Εξάλλου, οι τιμές ενέργειας των γραμμικών πολυενίων (τιμές παραμέτρου x στη σχέση $E = \alpha + x\beta$) δίνονται από την εξίσωση:

$$x_I = 2 \operatorname{cosec} \frac{I\pi}{n+1}$$

$$\text{ή} \quad E = \alpha + 2\beta \operatorname{cosec} \frac{I\pi}{n+1}$$

όπου n ο αριθμός των ατόμων του πολυενίου και $I = 1, 2, \dots, n$ η σειρά των επιμέρους κυματικών συναρτήσεων.

Στα εναλλασσόμενα συστήματα συμμετρική θέση έχουν και τα δεσμικά επίπεδα στις διάφορες συναρτήσεις. Από αυτές, η πρώτη πάντοτε δεν περιέχει κανένα δεσμικό επίπεδο (πλήρως δεσμική), ενώ η τελευταία είναι πλήρως αντιδεσμική και στα άκυκλα συστήματα περιέχει $n-1$ δεσμικά επίπεδα. Έτσι στο βουταδιένιο έχουμε τη διάταξη του Σχ. 3.



Σχ. 3. Διάταξη δεσμικών επιπέδων στις συναρτήσεις του 1,3-βουταδιενίου. (Τα + και - υποδηλούν τα πρόσημα των παραμέτρων k).

Σε ποιοτικές μελέτες, όπως η ερμηνεία των συγχρόνων αντιδράσεων, στις οποίες δεν απαιτείται παρά μονάχα το πρόσημο των παραμέτρων, η συμμετρία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, γιατί μας παρέχεται αμέσως η πληροφορία

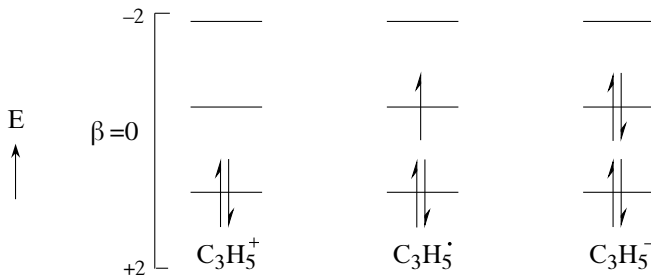
ρία που θέλουμε, χωρίς την επίλυση εξισώσεων*.

Αν ο εναλλασσόμενος υδρογονάνθρακας έχει περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα, τότε στη δεύτερη κυματική συνάρτηση ψ_2 το δεσμικό επίπεδο διέρχεται από το κεντρικό άτομο, που έχει παράμετρο $k=0$.

Έτσι, στο κατιόν του αλλυλίου $(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2)^+$ έχουμε:

$$\begin{array}{lll}
 E_1 = \alpha + \sqrt{2} \beta & \begin{array}{c} \text{C}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \end{array} & \psi_1 = 0,5\varphi_1 + 0,7\varphi_2 + 0,5\varphi_3 \\
 E_2 = \alpha & \begin{array}{c} \text{C}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{C}^- \\ | \qquad | \end{array} & \psi_2 = 0,7\varphi_1 - 0,7\varphi_3 \\
 E_3 = \alpha - \sqrt{2} \beta & \begin{array}{c} \text{C}^+ \text{---} \text{C}^- \text{---} \text{C}^+ \end{array} & \psi_3 = 0,5\varphi_1 - 0,7\varphi_2 + 0,5\varphi_3
 \end{array}$$

Θα πρέπει ιδιαίτερα να τονιστεί ότι τόσο στο κατιόν, αλλά και στη ρίζα $(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2)^\cdot$ και στο ανιόν $(\text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2)^-$ αντιστοιχεί η ίδια χαρακτηριστική εξίσωση. Τα συστήματα όμως αυτά, όπως και άλλα ανάλογα, διαφοροποιούνται ως προς την ολική ενέργεια, δηλ. το πλήθος των ηλεκτρονίων που τοποθετούνται στις στάθμες ενέργειας, όπου έχουμε 2 στην πρώτη, 3 στη δεύτερη και 4 στην τρίτη (Σχ. 4).



Σχ. 4. π Ενεργειακό διάγραμμα για τα αλλυλικά συστήματα.

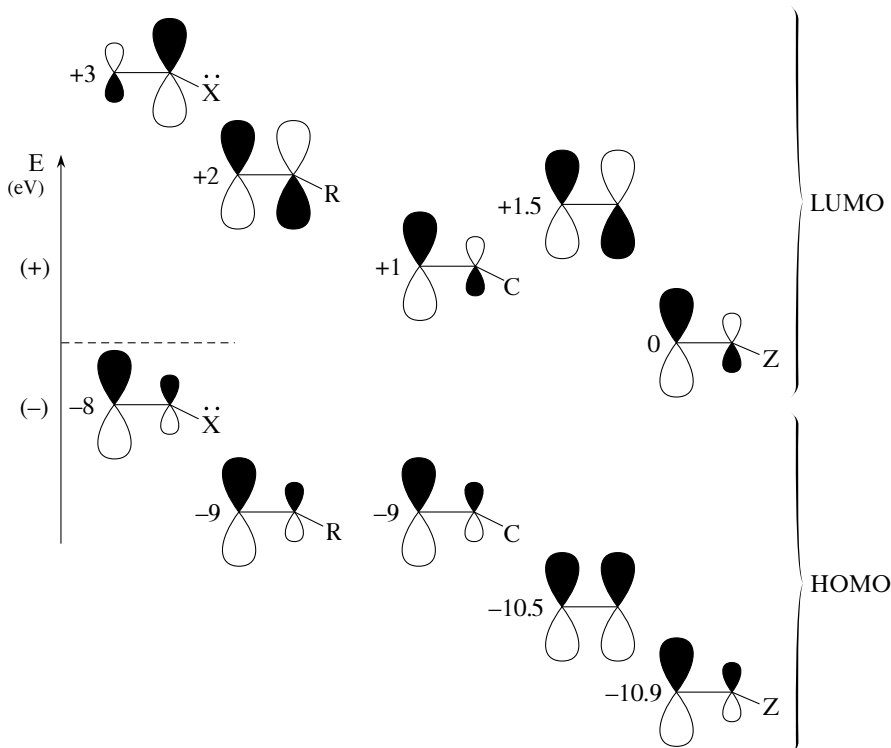
Σχετικά με την επίδραση των υποκαταστατών στις στάθμες ενέργειας και

* Σημειώνεται πως σήμερα κυκλοφορούν πολλά βιβλία, με μορφή καταλόγων, που περιλαμβάνουν όλες τις πληροφορίες σχετικά με τις ιδιοτιμές, ιδιοσυναρτήσεις, ηλεκτρονικές πυκνότητες κλπ. για διάφορα ηλεκτρονικά συστήματα.

Τέτοια βιβλία είναι τα εξής:

1. C. Coulson, A. Streitwieser, Jr., Dictionary of π Electron Calculations, Pergamon, Oxford, 1965.
2. W. Jorgensen, L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic, N. York, 1973.
3. T. Van Wazer, I. Absar, Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals, Academic, N. York, 1975.

στις παραμέτρους του μορίου του αιθυλενίου, από ακριβέστερους υπολογισμούς που έγιναν με τη μέθοδο CNDO/2 (Houk, κ.ά., 1973) έχουν προκύψει τα παρακάτω συμπεράσματα, που σχηματικά δίνονται στο Σχ. 5.



Σχ. 5. Εκτίμηση επίδρασης υποκαταστατών στα μετωπικά τροχιακά και στις στάθμες ενέργειας του αιθυλενίου (X=δότης ηλεκτρονίων, R=αλκύλιο, C=συζυγιακός υποκαταστάτης, π.χ. 1,3-βουταδιένιο, Z=δέκτης ηλεκτρονίων). (Σημειώνεται ότι οι μαύροι λοβοί παριστάνουν θετικό πρόσημο των αντίστοιχων παραμέτρων).

Στη θεωρία MO έχουν εισαχθεί από τον Coulson (1939) ορισμένοι όροι (σταθερές), που υπολογίζονται από τις παραμέτρους των συναρτήσεων ψ_n και μας δίνουν μια πληρέστερη εικόνα της ηλεκτρονικής δομής του π συστήματος. Οι όροι αυτοί είναι η τάξη (κλάσμα) δεσμού, p (Bond Order), ο αριθμός ελεύθερου σθένους, F (Free Valence Number) και η πυκνότητα φορτίου, q (Charge Density).

Η τάξη δεσμού (p) παριστάνει το ποσοστό διπλού δεσμού, που υπάρχει μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα m , n . Το p_{mn} παρέχεται από τη σχέση:

$$p_{mn} = \sum N k_m k_n$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη συνάρτηση ($N=0, 1, 2$) και k_m, k_n οι παράμετροι των τροχιακών m, n .

Έτσι, στο 1,3-βουταδιένιο έχουμε:

$$p_{1,2} = p_{3,4} = 2 \cdot 0,372 \cdot 0,601 + 2 \cdot 0,601 \cdot 0,372 = 0,894$$

$$p_{2,3} = 2 \cdot 0,601 \cdot 0,601 + 2 \cdot 0,372 \cdot (-0,372) = 0,447$$

Το p βρίσκεται σε γραμμική συνάρτηση με το μήκος δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα. Η τιμή $p=0$ αντιστοιχεί σε $r_{C-C}=1,54 \text{ \AA}$, ενώ η τιμή $p=1$ σε $r_{C-C}=1,34 \text{ \AA}$.

Γενικώς, το μήκος ενός δεσμού r_{xy} δίνεται από τη σχέση:

$$r_{xy} = 1,34 + (1,54 - 1,34) (1 - p_{xy}) = 1,34 + 0,2 (1 - p_{xy})$$

όπου p_{xy} η τάξη δεσμού του συστήματος xy .

Με βάση τις προηγούμενες τιμές p του βουταδιενίου βρίσκουμε τις ακόλουθες αποστάσεις, που βρίσκονται σε πολύ ικανοποιητική ακρίβεια με τις πειραματικές:

θεωρ.	πειρ.
$C_1-C_2 = 1,36 \text{ \AA}$	$1,37 \text{ \AA}$
$C_2-C_3 = 1,45$	$1,47$

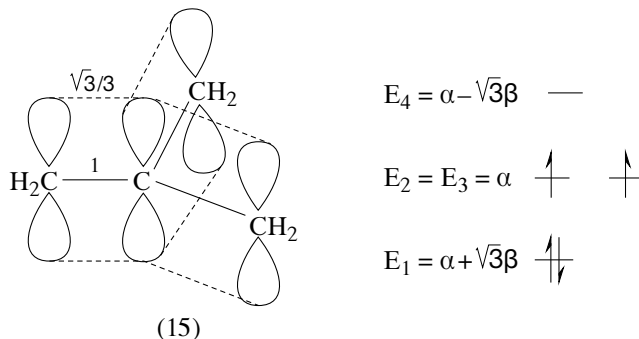
Βλέπουμε λοιπόν πως η θεωρία HMO δίνει πληροφορίες για τα μήκη δεσμών, όχι όμως και για τις γωνίες δεσμών.

Ο αριθμός ελευθέρου σθένους (F) σχετίζεται με τις «μερικές μονάδες σθένους» κατά Thiele και παριστάνει την απομένουσα δεσμική ικανότητα ενός ατόμου n , μετά τη σύνδεσή του με όλα τα γειτονικά άτομα. Ο αριθμός F έχει ενδιαφέρον από χημικής πλευράς, γιατί αποτελεί το μέτρο της χημικής δραστηριότητας ενός ατόμου, κατά την επίδραση μιας ουδέτερης ομάδας (ρίζα). Για το F ισχύει η σχέση:

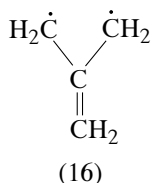
$$F_n = F_{\max} - \sum p_n$$

Το F_{\max} δεν είναι ίσο με 4, όπως θα περίμενε κανείς και όπως αυτό ισχύει στις κορεσμένες ενώσεις, αλλά ίσο με 4,732, τιμή που αντιστοιχεί στο κεντρικό άτομο C του ιδιότυπου μορίου του **τριμεθυλενομεθανίου** (15), το οποίο είναι ενωμένο με 3 σ δεσμούς ($p=1$) και 3 π ($p=\sqrt{3}/3$), οπότε έχουμε:

$$F_{\max} = 3 + 3 \frac{\sqrt{3}}{3} = 4,732$$



Από το παρατιθέμενο ενεργειακό διάγραμμα για το μόριο (15), προκύπτει ότι αυτό απαντά με μορφή δίροζας (16) (τριπλή κατάσταση):



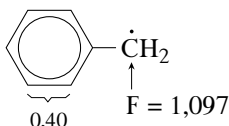
Ο υπολογισμός των τιμών F στο 1,3-βουταδιένιο έχει ως εξής, θεωρώντας ότι όλοι οι σ δεσμοί έχουν $p=1$:

$$F_1 = F_4 = 4,732 - (3 + 0,894) = 0,838$$

$$F_2 = F_3 = 4,732 - (3 + 0,894 + 0,447) = 0,391$$

Έτσι, τα ακραία άτομα C του βουταδιενίου θα είναι πιο δραστικά, κατά τη χημική επίδραση μιας ουδέτερης ομάδας (ρίζα), δεδομένου ότι αυτά έχουν μεγαλύτερη τιμή F .

Σε συμφωνία με τα παραπάνω αναφέρεται ότι ενώ τα άτομα άνθρακα του βενζολίου έχουν $F=0,40$ και είναι αδρανή, η ρίζα του βενζυλίου έχει στην ομάδα CH_2 μεγάλη τιμή F , σε συμφωνία με τη μεγάλη δραστικότητά της:



Σημειώνεται, ότι ο αριθμός ελευθέρου σθένους του κεντρικού ατόμου του τριμεθυλενομεθανίου (15) είναι ίσος με μηδέν:

$$F_n = 4,73 - \left(3 + 3 \frac{\sqrt{3}}{3}\right) = 0$$

Η πυκνότητα φορτίου (q) παριστάνει την απόκλιση από την κανονική ηλεκτρονική πυκνότητα* ($q=1$) ενός ατόμου, που είναι ενωμένο με π δεσμό και ορίζεται ως εξής:

$$q_n = 1 - \sum N k_n^2$$

όπου N ο αριθμός των ηλεκτρονίων μιας κατάστασης ($N=0, 1, 2$) και k_n η παράμετρος του τροχιακού n .

Στο 1,3-βουταδιένιο για όλα τα άτομα C έχουμε $q=0$, σαν αποτέλεσμα του αυτοσυνεπούς πεδίου (σελ. 21):

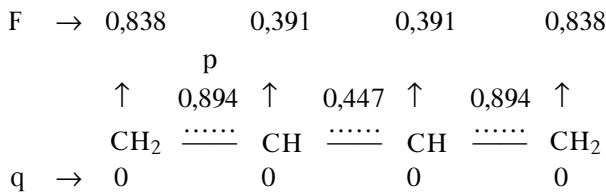
$$q = 1 - (2 \cdot 0,372^2 + 2 \cdot 0,601^2) = 0$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις η πυκνότητα φορτίου δίνεται και με τη μορφή:

$$q_n = \sum N k_n^2$$

Η πυκνότητα φορτίου σχετίζεται με τη χημική δραστηριότητα ενός ατόμου n , με την επίδραση μιας φορτισμένης ομάδας. Έτσι, με τη σταθερά q μπορούμε να προβλέψουμε τη θέση της προσβολής μέσα στο μόριο, κατά την επίδραση μιας πυρηνόφιλης ή ηλεκτρονιόφιλης ομάδας, όπως στην ηλεκτρονιόφιλη και πυρηνόφιλη αρωματική υποκατάσταση (βλ. τεύχος Α', κεφ. 15.2).

Όλα τα προηγούμενα δεδομένα που αφορούν το 1,3-βουταδιένιο δίνονται συγκεντρωμένα στο καλούμενο **μοριακό διάγραμμα** που έχει ως εξής:



Για καλύτερη κατανόηση των προηγούμενων εννοιών αναφέρουμε το εξής παράδειγμα.

Δίδεται το σύστημα $X=Y^{1-}$, το οποίο έχει τις εξής (μη κανονικοποιημένες) κυματικές συναρτήσεις:

$$\psi_1 = 0,4\varphi_x + 0,6\varphi_y$$

$$\psi_2 = 0,5\varphi_x - 0,6\varphi_y$$

* Η διαφορά από τη μονάδα είναι συνέπεια της θεώρησης κυματικής συνάρτησης ενός ηλεκτρονίου.

α) Να γίνει υπολογισμός του μήκους του δεσμού r_{xy} .

β) Να βρεθεί η θέση προσβολής από μια ηλεκτρονιόφιλη ομάδα.

α) Για τον υπολογισμό του μήκους του δεσμού της ανιονικής ρίζας, πρέπει να υπολογίσουμε την τάξη δεσμού p_{xy} και να γίνει συσχέτισή του με την τάξη δεσμού του αιθυλινίου.

Στο σύστημα συμμετέχουν 3 p ηλεκτρόνια (2 του διπλού δεσμού και 1 της ανιονικής ρίζας), συνεπώς έχουμε:

$$p_{xy} = 2 \cdot 0,4 \cdot 0,6 + 1 \cdot 0,5 \cdot (-0,6) = 0,18$$

ενώ για το αιθυλένιο έχουμε:

$$p_{CC} = 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} = 1$$

Αν λάβουμε υπόψη μας ότι για $p=0$ έχουμε μήκος C-C 1,54 Å και για $p=1$ μήκος 1,34 Å, με γραφικό ή υπολογιστικό τρόπο βρίσκουμε, δεδομένου ότι η μεταβολή είναι γραμμική, το μήκος του δεσμού r_{xy} (βλ. σελ. 24):

$$r_{xy} = 1,34 + (1,54 - 1,34) \cdot (1 - 0,18) = 1,50 \text{ \AA}$$

β) Για να βρούμε τη θέση προσβολής πρέπει να υπολογίσουμε τα q_x και q_y . Έτσι έχουμε:

$$q_x = 1 - (2 \cdot 0,4^2 + 1 \cdot 0,5^2) = 0,43$$

$$q_y = 1 - (2 \cdot 0,6^2 + 1 \cdot (-0,6)^2) = -0,08$$

Συνεπώς, η ηλεκτρονιόφιλη ομάδα θα προσβάλει την ομάδα Y, δεδομένου ότι σε αυτήν αντιστοιχεί περισσότερη αρνητική φορτία.

1.3. ΜΕΛΕΤΗ ΚΥΚΛΙΚΩΝ ΣΥΖΥΓΙΑΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ HÜCKEL

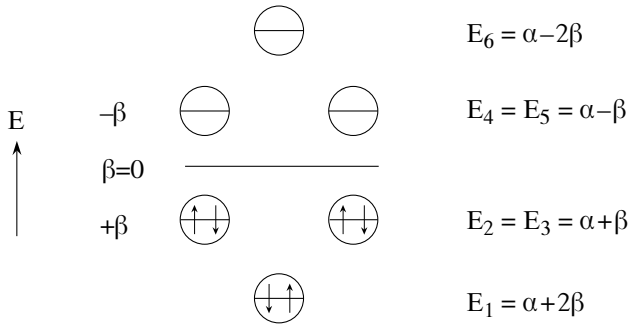
Η μέθοδος HMO εφαρμόζεται με ανάλογο τρόπο και στα κυκλικά συστήματα. Ειδικά το μόριο του βενζολίου αποτελείται, όπως είναι γνωστό, από 6 p τροχιακά άνθρακα, που όλα έχουν τα ίδια α και β. Έτσι, η μέθοδος HMO δίνει για το βενζόλιο τη χαρακτηριστική εξίσωση (17) (βλ. σελ. 18):

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

Με κατάλληλη επίλυση της (17) λαμβάνονται 6 συνολικά τιμές ενέργειας:

$$\begin{aligned} E_1 &= \alpha + 2\beta & E_4 &= E_5 = \alpha - \beta \\ E_2 &= E_3 = \alpha + \beta & E_6 &= \alpha - 2\beta \end{aligned}$$

Το ενεργειακό διάγραμμα του βενζολίου δίνεται στο Σχ. 6.



Σχ. 6. π Ενεργειακό διάγραμμα βενζολίου.

Οι τιμές ενέργειας είναι συμμετρικές σε σχέση με την τιμή $\beta=0$, γιατί το σύστημα είναι εναλλασσόμενος υδρογονάνθρακας και 2 δεσμικές καταστάσεις (E_2, E_3) και 2 αντιδεσμικές (E_4, E_5) είναι εκφυλισμένες.

Η συνολική π ενέργεια του συστήματος είναι:

$$E_{\pi} = 2(E_1 + E_2 + E_3) = 6\alpha + 8\beta$$

Αν το σύστημα είχε εντοπισμένους διπλούς δεσμούς η ενέργεια αυτού E'_{π} θα ήταν το τριπλάσιο της ενέργειας του αιθυλενίου ($E'_{\pi} = 6\alpha + 6\beta$). Η διαφορά ενέργειας $E_{\pi} - E'_{\pi} = 2\beta$ παριστάνει την *ενέργεια συντονισμού* (ενέργεια μετατόπισης), που πειραματικά βρέθηκε ίση με 36 kcal/mol.

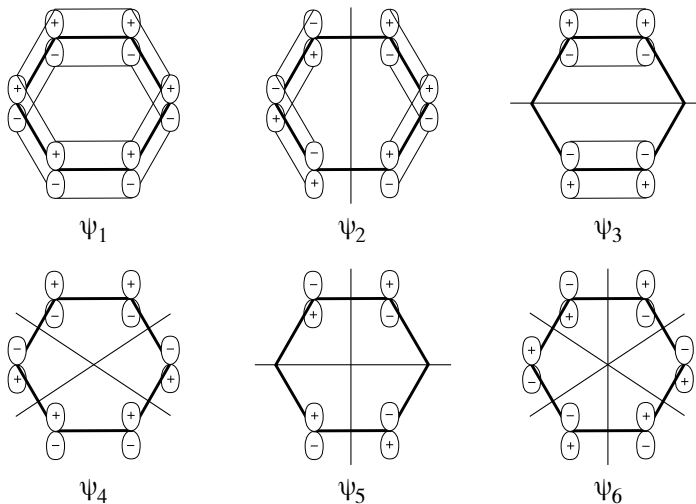
Οι κυματικές συναρτήσεις που αντιστοιχούν στις διάφορες ενεργειακές καταστάσεις παρέχονται στο Σχ. 7 και αυτές που αντιστοιχούν στις εκφυλισμένες καταστάσεις έχουν ίδιο αριθμό δεσμικών επιπέδων, αλλά είναι διαφορετική η θέση τους.

Εξάλλου, οι παράμετροι των δεσμικών κυματικών συναρτήσεων έχουν ως εξής:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\varphi_1 + \dots + \varphi_6)$$

$$\psi_2 = 0,29 (\varphi_1 + \varphi_3) + 0,57 \varphi_2 - 0,29 (\varphi_4 + \varphi_6) - 0,57 \varphi_5$$

$$\psi_3 = 0,5 (\varphi_1 + \varphi_2) - 0,5 (\varphi_4 + \varphi_5)$$



Σχ. 7. π Μοριακές συναρτήσεις του βενζολίου (κατανομή δεσμικών επιπέδων).

Η τιμή των σταθμών ενέργειας ενός μονοκυκλικού συζυγιακού συστήματος n ατόμων μπορεί να υπολογιστεί από τη γενική εξίσωση:

$$E = \alpha + 2\beta \cos \frac{2\pi r}{n}$$

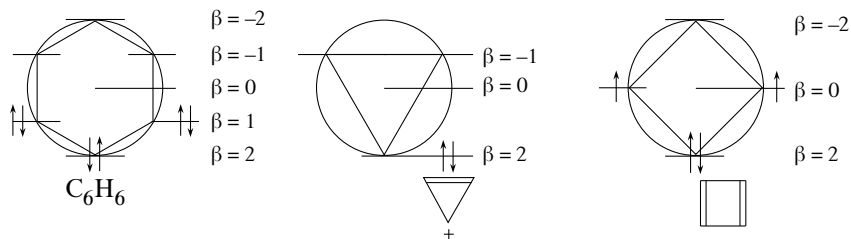
όπου $r = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm n/2$, αν το n είναι άρτιο
και $r = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm n-1/2$, αν το n είναι περιττό.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ένας γραφικός τρόπος υπολογισμού των τιμών ενέργειας κυκλικών συζυγιακών συστημάτων (Frost, Musulin, Longuet-Higgins). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, θεωρείται κύκλος με ακτίνα 2β και εντός αυτού εγγράφεται το κυκλικό συζυγιακό σύστημα, που λαμβάνεται σαν επίπεδο, κανονικό πολύγωνο. Σε κάθε κορυφή του πολύγωνου, αντιστοιχεί μια στάθμη ενέργειας και μια από αυτές τοποθετείται στη χαμηλότερη δυνατή τιμή ενέργειας (2β).

Στο Σχ. 8 δίνονται οι στάθμες ενέργειας ορισμένων κυκλικών συστημάτων, όπως προσδιορίζονται με τη μέθοδο αυτή.

Από το ενεργειακό διάγραμμα του βενζολίου (Σχ. 6, 8) προκύπτει ότι αυτό έχει τις εκφυλισμένες καταστάσεις συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια, ενώ το κυκλοβουταδιένιο (Σχ. 8) τις έχει ασυμπληρωτες και επιπλέον απαντά με μορφή δίροζας.

Με βάση αυτήν την ιδιομορφία του βενζολίου, αλλά και άλλων ανάλογων συστημάτων, ο Hückel (1937) διατύπωσε τον εξής κανόνα για την **αρωματικότητα**: Ένα κυκλικό συζυγιακό σύστημα παρουσιάζει αρωματικό χαρακτήρα, μεγάλη σταθερότητα, όταν περιέχει $4n+2$ π ηλεκτρό-

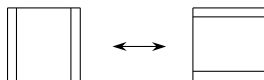


Σχ. 8. Γραφικός υπολογισμός π ενέργειας, σε τιμές β , ορισμένων κυκλικών συζυγιακών συστημάτων. (Ενέργεια κάθε στάθμης $E = \alpha + x\beta$).

για, όπου $n = 0, 1, 2, 3 \dots$ (**κανόνας του Hückel**).

Ο κανόνας αυτός, απόρροια της θεωρίας των μοριακών τροχιακών, όχι μονάχα εξηγεί αλλά και προβλέπει την αρωματικότητα ενός συστήματος. Αντίθετα, η θεωρία του συντονισμού μπορεί να εξηγήσει, αλλά δε μπορεί να προβλέψει την αρωματικότητα (βλ. τεύχος Α', κεφ. 15.1).

Έτσι, με το συντονισμό το 1,3-κυκλοβουταδιένιο θα μπορούσε να περιγραφεί, ανάλογα με το βενζόλιο, σαν υβρίδιο των τύπων συντονισμού:



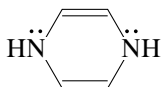
Με τη θεωρία όμως των μοριακών τροχιακών η ολική π ενέργεια αυτού (Σχ. 8) είναι:

$$E_{\pi} = 2E_1 + E_2 + E_3 = 4\alpha + 4\beta$$

ίση δηλαδή με την ενέργεια δύο μορίων αιθυλενίου και συνεπώς το κυκλοβουταδιένιο έχει ενέργεια συντονισμού μηδέν και επιπλέον απαντά ως δί-ριζα.

Η θεωρία λοιπόν των μοριακών τροχιακών ορθά προβλέπει ότι συστήματα με $4n$ π ηλεκτρόνια δεν παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα. Τα συστήματα αυτά με $4n$ π ηλεκτρόνια ($n = 1, 2, 3, \dots$), όπως το κυκλοβουταδιένιο, χαρακτηρίζονται από μεγάλη αστάθεια και καλούνται **αντι-αρωματικά** (βλ. τεύχος Α', κεφ. 15.1).

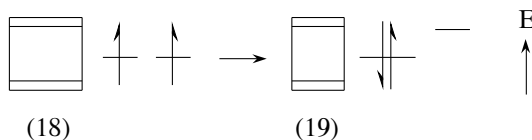
Απαραίτητη προϋπόθεση για την εφαρμογή του κανόνα του Hückel είναι η ομοεπιπεδότητα του συστήματος και είναι δυνατόν ορισμένες ενώσεις, παρόλο που δεν πληρούν τον παραπάνω κανόνα, να είναι αρκετά σταθερές. Αυτό παρατηρείται μεταξύ άλλων στην 1,4-διυδροπυραζίνη



η οποία συνολικά περιέχει 8 (π , p) ηλεκτρόνια, αλλά δεν είναι ομοεπίπεδη και χαρακτηρίζεται ως **μη αρωματική** (Non-aromatic).

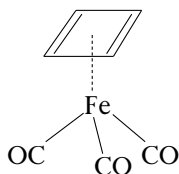
Το βαθύτερο νόημα του αρωματικού χαρακτήρα συνίσταται στην ύπαρξη συμπληρωμένων με ηλεκτρόνια των εκφυλισμένων καταστάσεων. Όταν οι καταστάσεις αυτές είναι ασυμπλήρωτες, τότε σύμφωνα με το **θεώρημα Jahn-Teller** (1937) επέρχεται παραμόρφωση στο μη γραμμικό σύστημα, προκειμένου να επέλθει άρση της εκφύλισης.

Εφαρμογή του θεωρήματος Jahn-Teller στο κυκλοβουταδιένο θα είχε ως συνέπεια τη μετατροπή της τετραγωνικής διάταξης (18) στην ορθογώνια (19), με άρση της εκφύλισης (**Μη αρωματικό**):



Το πρόβλημα είναι στην πραγματικότητα πολύπλοκότερο και είναι δυνατόν, παρά την παραμόρφωση, να μην επέρχεται σταθεροποίηση του συστήματος, γιατί εισέρχονται και άλλοι παράγοντες, όπως η τάση του συστήματος κλπ.

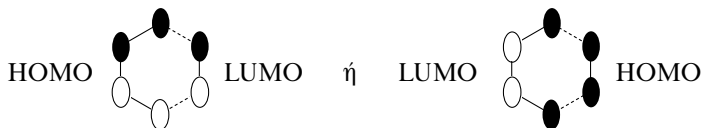
Πρέπει να σημειωθεί, πως ενώ το κυκλοβουταδιένο είναι ιδιαίτερα ασταθές, με μέση διάρκεια ζωής στη συνήθη θερμοκρασία της τάξης του msec, το σύμπλοκο με το σιδηρο-τρικαρβονύλιο είναι ιδιαίτερα σταθερό:



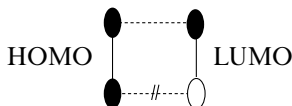
Στην περίπτωση αυτή το μέταλλο συμβάλλει στη συμπλήρωση ηλεκτρονικής εξάδας του συστήματος και συνεπώς το σταθεροποιεί.

Διαταραχή εξάλλου της π ηλεκτρονικής εξάδας του βενζολίου θα είχε σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση του συστήματος από την ευνοϊκή του διάταξη και την αύξηση της ενέργειάς του (αποτέλεσμα Jahn-Teller). Για την ιδιαιτερότητα της δομής του βενζολίου βλ. Τεύχος Α', κεφ. 4.2 και 15.1.

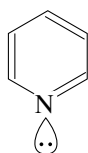
Κατά το Fukui η αρωματικότητα του βενζολίου μπορεί να εξηγηθεί θεωρώντας ότι το μόριο αυτό αποτελείται από δύο επιμέρους τμήματα (τύπου του 1,3-βουταδιενίου και του αιθυλενίου) και μεταξύ τους γίνεται η γνωστή αλληλεπίδραση HOMO-LUMO, που οδηγεί στη σταθεροποίηση του συστήματος:



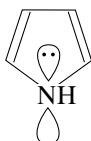
Απεναντίας, στο κυκλοβουταδιένιο δεν υπάρχει η δυνατότητα αλληλεπίδρασης HOMO-LUMO μεταξύ των επιμέρους τμημάτων:



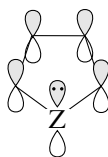
Η μέθοδος HMO εφαρμόζεται με την ίδια επιτυχία σε άκυκλα ετεροσυζυγιακά συστήματα, όπως η φορμαλδεΐδη ($\text{CH}_2=\text{O}$), η ακρολεΐνη ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$) κ.ά. ή σε κυκλικά (χλωροβενζόλιο, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$, φαινόλη, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ κλπ.), καθώς επίσης και σε ετεροκυκλικά, όπως η πυριδίνη (20), το πυρρόλιο (21) κ.ά.



(20)



(21)



(22)

Z = O, S, NH

Αναφορικά με την αρωματικότητα των ετεροκυκλικών συστημάτων, τόσο η πυριδίνη, όσο και το πυρρόλιο είναι συστήματα με 6 π ηλεκτρόνια (**αρωματικά**) και στο πυρρόλιο η εξάδα συμπληρώνεται με τα 2 ηλεκτρόνια από το μονήρες ζεύγος του αζώτου και όλα τα p τροχιακά είναι κάθετα στο επίπεδο του δακτυλίου (22) και παράλληλα μεταξύ τους. Στην πυριδίνη το μονήρες τροχιακό του αζώτου με τα 2 ηλεκτρόνια βρίσκεται στο επίπεδο του δακτυλίου, λόγω του sp^2 υβριδισμού, οπότε αυτά δε συμμετέχουν στη συζυγία και δε λαμβάνονται υπόψη στη μέθοδο Hückel, αλλά αυτό γίνεται μονάχα σε προχωρημένους υπολογισμούς (π.χ. MINDO).

Η μόνη αλλαγή που γίνεται στους υπολογισμούς για τα συστήματα αυτά, είναι η χρησιμοποίηση διαφορετικών ολοκληρωμάτων α_X και β_{CX} για το ετεροάτομο* από εκείνα του άνθρακα, λόγω της διαφορετικής ηλεκτραρνη-

* Ο όρος ετεροάτομο χρησιμοποιείται με ευρεία έννοια και δεν αναφέρεται μονάχα στις ετεροκυκλικές ενώσεις, αλλά σε κάθε αλλαγή ατόμου άνθρακα από άλλο άτομο.

τικότητας που έχουν μεταξύ τους. Τα α_X και β_{CX} σχετίζονται με τα α , β με τη σχέση:

$$\alpha_X = \alpha + h_X \beta$$

$$\beta_{CX} = K_{CX} \beta$$

όπου h_X και K_{CX} σταθερές για τα διάφορα ετεροάτομα. Η h_X αντιστοιχεί στη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων ($X-C$).

Έτσι, για ορισμένα άτομα έχουμε τη σειρά:

$$h_F > h_O > h_N > h_C$$

Η σταθερά K_{CX} σχετίζεται, σε πρώτη προσέγγιση, με το μήκος του δεσμού $C-X$ και όσο μεγαλύτερο είναι το μήκος δεσμού τόσο μικρότερη είναι η τιμή K_{CX} . Στον πίνακα 1 δίνονται οι τιμές h_X και K_{CX} για ορισμένα ετεροάτομα.

Πίνακας 1

Τιμές σταθερών h_X και K_{CX} ορισμένων ετεροατόμων.

Πυριδίνη	$h_{\dot{N}}$	0,5	$K_{C=\dot{N}}$	0,8
Πυρρόλιο	$h_{\dot{N}}$	1,5	$K_{C-\dot{N}}$	1
Καρβονύλιο	$h_{\dot{O}}$	1	$K_{C=\dot{O}}$	1
Αλκοόλη, αιθέρας	$h_{\dot{O}}$	2	$K_{C-\dot{O}}$	0,8
Χλώριο	$h_{\dot{Cl}}$	2	$K_{C-\dot{Cl}}$	0,4

(Οι συμβολισμοί γενικά $h_{\dot{Z}}$ και $h_{\ddot{Z}}$ αναφέρονται στη συμμετοχή του ετεροατόμου στο συζυγικό σύστημα αντίστοιχα με ένα ή δύο ηλεκτρόνια).

Με βάση τα παραπάνω, έχουμε τις εξής τιμές ενέργειας (σε τιμές β) και παραμέτρους των τροχιακών 1-4, για το μόριο της ακρολεΐνης (2-προπενάλης):

	E_1	1,88	E_2	1,00	E_3	-0,35	E_4	-1,53 (β)	
1.	0,66		-0,58		0,43		0,23		
2.	0,58		0,00		-0,58		-0,57		${}^4\text{CH}_2=\overset{3}{\text{C}}\text{H}-\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{1}{\text{O}}$
3.	0,43		0,58		-0,23		0,65		
4.	0,23		0,58		0,65		-0,43		
			(HOMO)		(LUMO)				

Επίσης για το μόριο της πυριδίνης (20) παίρνουμε την οριζούσα (23) με βάση τις τιμές:

$$\alpha_N = \alpha + 0,5 \beta$$

$$\beta_{CN} = 0,8 \beta$$

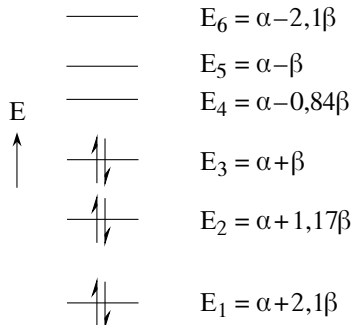
και θεωρώντας, όπως στην ορίζουσα του βενζολίου (17):

$$x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

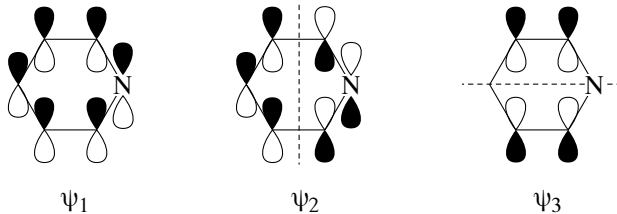
Στην ορίζουσα του μορίου της πυριδίνης (23) το στοιχείο H_{11} αντιστοιχεί στο άτομο του αζώτου:

$$\begin{vmatrix} x+0,5 & 0,8 & 0 & 0 & 0 & 0,8 \\ 0,8 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0,8 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (23)$$

Σε πολλές περιπτώσεις λαμβάνεται κατά προσέγγιση $b_{CN} \approx \beta = 1$. Με την προϋπόθεση αυτή η (23) δίνει το εξής π ενεργειακό διάγραμμα για την πυριδίνη:



Εξάλλου, οι κυματικές συναρτήσεις, των δεσμικών καταστάσεων της πυριδίνης έχουν, από ποιοτικής πλευράς, τη μορφή:



(Οι μαύροι λοβοί των τροχιακών σημαίνουν θετική φάση +, θετικό πρόσημο των αντίστοιχων παραμέτρων της κυματοσυνάρτησης, ενώ οι λευκοί αρνητική -).

Το κύριο χαρακτηριστικό του ενεργειακού διαγράμματος της πυριδίνης είναι ότι μεταξύ των σταθμών E_2 , E_3 και E_4 , E_5 παρατηρείται άρση της εκφύλισης και οι στάθμες είναι διαφοροποιημένες σε σχέση με το βενζόλιο, λόγω της παρουσίας του ετεροατόμου.

Το σύστημα βέβαια εξακολουθεί να είναι αρωματικό, αλλά το ετεροάτομο προκαλεί μια σχετικά έντονη διαταραχή, με συνέπεια την τροποποίηση των χημικών και φασματοσκοπικών ιδιοτήτων της ένωσης, σε σχέση με το βενζόλιο.

1.4. ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΚΑΤΑ HÜCKEL ΚΑΙ MÖBIUS - ΟΜΟΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (βλ. σελ. 29 και τεύχος Α', κεφ. 15.1) ορισμένα κυκλικά συζυγιακά συστήματα, που σύμφωνα με την κανόνα του Hückel περιέχουν $4n+2$ π ηλεκτρόνια, προβλέπεται να παρουσιάζουν μια ιδιότυπη συμπεριφορά που ονομάζεται **αρωματικός χαρακτήρας** ή **αρωματικότητα**.

Τα πειραματικά κριτήρια που συνήθως χρησιμοποιούνται για να διαπιστωθεί η αρωματικότητα ενός συστήματος είναι τρία: το **χημικό**, το **θερμοχημικό** και το **φασματοσκοπικό**.

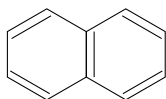
Σύμφωνα με το χημικό κριτήριο μια ένωση είναι αρωματική, όταν δίνει προϊόντα υποκατάστασης. Θα πρέπει όμως να τονιστεί, πως μια αρωματική ένωση με κατάλληλη υποκατάσταση μπορεί να ανενεργοποιηθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μη δίνει προϊόντα υποκατάστασης (βλ. τεύχος Α', κεφ. 15.2) ή ακόμα να μην είναι σταθερή στις συνθήκες του πειράματος.

Κατά το θερμοχημικό, μια αρωματική ένωση πρέπει να δίνει μεγάλες ενέργειες συντονισμού, αλλά και εδώ εμφανίζονται πολλές δυσκολίες, που αφορούν στον προσδιορισμό της θερμοότητας καύσης ή της θερμοότητας υδρογόνωσης, καθώς επίσης και στην επιλογή του κατάλληλου συστήματος αναφοράς. Έτσι, η ενέργεια συντονισμού ετεροκυκλικών συστημάτων ποικίλλει σημαντικά, ανάλογα με τη μέθοδο μετρήσεων και την ένωση με την οποία γίνεται η σύγκριση.

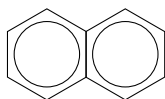
Κατά το φασματοσκοπικό κριτήριο, που κυρίως στηρίζεται στη φασματοσκοπία NMR, τα πρωτόνια των αρωματικών ενώσεων, λόγω του «π ρεύματος» του δακτυλίου, υφίστανται παραμαγνητική αποπροστασία και συντονίζονται σε χαμηλές τιμές πεδίου (7-9 δ). Στο κριτήριο αυτό υπάγεται και η φασματοσκοπία UV (κεφ. 2.3), όπου οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν τη βενζοειδή ταινία B, στα 250 nm περίπου.

Άλλο κριτήριο για την αρωματικότητα ενός συστήματος είναι η **σκληρότητα** (Hardness), που πρόσφατα προτάθηκε από τον Pearson (βλ. Τεύχος

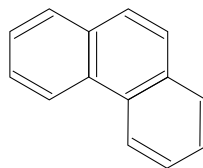
Πολλά από τα βενζοειδή συμπυκνωμένα συστήματα παρουσιάζουν αρωματικό χαρακτήρα, όπως το ναφθαλίνιο (25), το φαινανθρένιο (26) κ.ά. Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί, ότι η γραφή των συστημάτων αυτών με τον τρόπο (25A), σε αναλογία προς τα απλά βενζολικά παράγωγα, δεν είναι απόλυτα ορθή, γιατί υπάρχει κάποιος εντοπισμός των διπλών δεσμών.



(25)

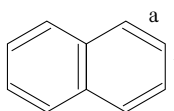


(25A)

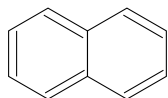


(26)

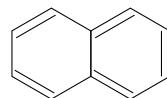
Έτσι, από τις 3 κύριες δομές συντονισμού του ναφθαλινίου διαπιστώνουμε πως η (25) θα είναι επικρατέστερη, γιατί και οι δύο δακτύλιοι είναι «βενζολικοί», ενώ στις δομές (25 α, β) ο ένας δακτύλιος είναι ο-κινουειδής.



(25)



(25α)

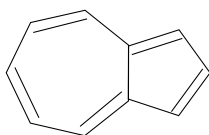


(25β)

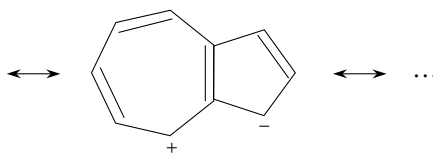
Εξάλλου, από το συντονισμό αυτόν προκύπτει, θεωρώντας ίση συμμετοχή των επιμέρους δομών, πως ο δεσμός a θα πρέπει να είναι κατά 2/3 διπλός, ενώ ο b κατά 1/3. Πράγματι, οι πειραματικές τιμές για τα μήκη των δεσμών $a=1,36 \text{ \AA}$ και $b=1,40 \text{ \AA}$ βρίσκονται σε συμφωνία με την προηγούμενη πρόβλεψη. Με τον τρόπο αυτό η ποιοτική θεωρία του συντονισμού επιτρέπει να κάνουμε και ποσοτικές εκτιμήσεις.

Από τα μη βενζοειδή συμπυκνωμένα συστήματα ενδιαφέρον παρουσιάζει το **αζουλένιο** (27), το οποίο είναι ισομερές με το ναφθαλίνιο και το οποίο παρουσιάζει αρωματικό χαρακτήρα, με συνολικά 10 π ηλεκτρόνια.

Στο αζουλένιο (μη εναλλασσόμενος υδρογονάνθρακας) συμμετέχουν και πολικές δομές του τύπου (28), με συνέπεια η ένωση να εμφανίζει διπολική ροπή ίση με 1 D. Η πόλωση του μορίου γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε και οι δύο επιμέρους δακτύλιοι να είναι αρωματικοί.



(27)



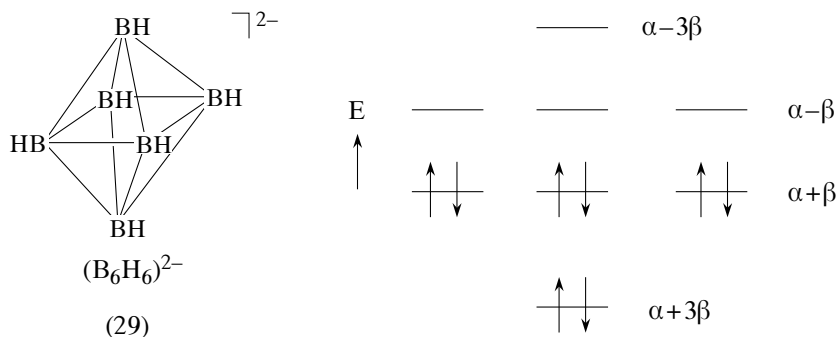
(28)

Μεταξύ των δύο συστημάτων (25) και (27) πιο σταθερό είναι το ναφθαλίλιο, με ενέργεια συντονισμού 61 kcal/mol, ενώ το αζουλένιο έχει 33 kcal/mol. Για συγκριτικούς λόγους αναφέρεται, ότι το διφαινύλιο έχει ενέργεια συντονισμού 71 kcal/mol, που είναι πολύ κοντά στο διπλάσιο της ενέργειας συντονισμού του βενζολίου.

Ο κανόνας του Hückel έχει προκύψει από την ιδιομορφία που έχουν οι στάθμες ενέργειας των αννουλενίων με επίπεδη διάταξη. Είναι φανερό πως ο κανόνας $4n+2$ δε μπορεί να ισχύει για τρισδιάστατα συστήματα, που η γεωμετρία τους και συνεπώς και οι στάθμες ενέργειας είναι διαφορετικές.

Έτσι, για τα τρισδιάστατα αρωματικά συστήματα, που η μελέτη τους είναι ιδιαίτερα δυσχερής, προτείνουμε έναν άλλο κανόνα. Ένα ιδιαίτερα πρόσφορο τρισδιάστατο σύστημα είναι τα πολυεδρικά βοράνια $(B_nH_n)^{2-}$, που η αρωματικότητά τους έχει πρόσφατα μελετηθεί από τον Aihara.

Θα περιοριστούμε τη μελέτη στο σύστημα $B_6H_6^{2-}$ (29), το οποίο είναι πράγματι αρωματικό και έχει οκταεδρική δομή. Οι στάθμες ενέργειας αυτού του συστήματος μπορεί να υπολογιστούν με τη συνήθη μέθοδο HMO, θεωρώντας ότι σε κάθε έδρα που αποτελείται από τα άτομα BBB εδράζεται ένα ηλεκτρόνιο, όπως συμβαίνει με τα π ηλεκτρόνια, και ότι επικάλυψη υπάρχει μεταξύ πλευρών (ηλεκτρονίων) που έχουν κοινή ακμή. Έτσι το σύστημα αυτό με τις 8 έδρες έχει 8 ηλεκτρόνια, που ουσιαστικά συμμετέχουν σε ένα είδος **τρειςδιάστατης συζυγίας**. Οι στάθμες ενέργειας αυτού του συστήματος έχουν τις επόμενες τιμές: όπου α ολοκλήρωμα Coulomb και β ολοκλήρωμα συντονισμού.



Οι αριθμητικές τιμές των α , β είναι βέβαια διαφορετικές από τις τιμές για τα άτομα άνθρακα.

Από το προηγούμενο ενεργειακό διάγραμμα σαφώς προκύπτει ότι η αρωματικότητα αυτού του συστήματος δεν ακολουθεί τον κανόνα του Hückel, αλλά αυτό υπακούει στον κανόνα: **$6n+2$** ηλεκτρόνια.

Ο ίδιος κανόνας προβλέπει την αρωματικότητα ή μη και άλλων αναλόγων συστημάτων και αποτελεί μια πρώτη προσέγγιση αντιμετώπισης των

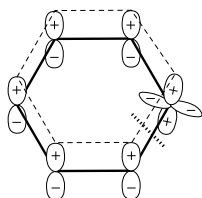
τριδιάστατων συμμετρικών αρωματικών συστημάτων, όπως είναι το οκταεδρικό βοράνιο (29). Θα πρέπει πάντως να σημειωθεί, πως σε πολυπλοκότερα και λιγότερο συμμετρικά τριδιάστατα συστήματα εμφανίζονται ορισμένες αποκλίσεις.

Οι δύο κανόνες μπορούν να συγχωνευθούν στον εξής γενικότερο τύπο που δίνει την αρωματικότητα επιπέδων, διδιαστάτων, και **πολυδιαστάτων συστημάτων**: $(2n)p+2$ ηλεκτρόνια, όπου n οι διαστάσεις του συστήματος ($n = 2, 3, \dots$) και $p = 0, 1, 2, 3, \dots$ με την τιμή $p=0$ ισχύουσα μονάχα για $n=2$. Η πρόταση αυτή μπορεί να αποτελέσει την αφετηρία για τη θεωρήση χημικών συστημάτων n διαστάσεων(!).

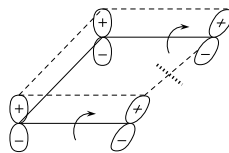
Όλα τα επίπεδα κυκλικά συζυγιακά συστήματα που εξετάστηκαν μέχρι τώρα αποτελούν συστήματα αρωματικά ή αντιαρωματικά κατά Hückel, στα οποία η βασική δομή συντονισμού περιλαμβάνει p τροχιακά που όλα βρίσκονται με την ίδια φάση. Γενικώς, όλα τα κυκλικά συζυγιακά συστήματα είναι **τύπου Hückel**, όταν δεν έχουν καμιά αλλαγή φάσεως ή έχουν άρτιο αριθμό αλλαγών φάσεων στα τροχιακά τους, στη βασική κατάσταση του μορίου. Σημειώνεται ότι το δεσμικό επίπεδο αντιστοιχεί σε δύο αλλαγές φάσεων και το σύστημα είναι πάλι τύπου Hückel. Έτσι, τα αρωματικά συστήματα κατά Hückel περιέχουν $4n+2$ π ηλεκτρόνια, ενώ τα αντιαρωματικά $4n$ ηλεκτρόνια.

Εκτός όμως από τα συζυγιακά συστήματα τύπου Hückel είναι δυνατό να προκύψουν και συστήματα με διακοπή της συζυγίας, με μια αλλαγή στη φάση των τροχιακών, οπότε τα συστήματα αυτά είναι συζυγιακά **τύπου Möbius**. Γενικώς, τα συστήματα *Möbius* περιέχουν περιττό αριθμό αλλαγών φάσεων στα τροχιακά τους.

Ένα σύστημα Möbius δημιουργείται όταν π.χ. στη συζυγία εισαχθεί ένα άτομο με d τροχιακό (30) ή όταν στραφούν τροχιακά ενός Hückel συστήματος προς την ίδια κατεύθυνση (31), όπως φαίνεται στα παρακάτω σχήματα:



(30)



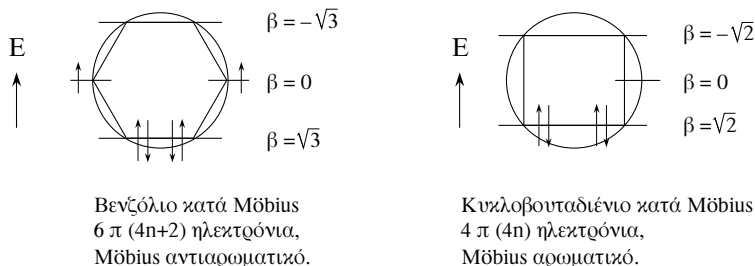
(31)

Τα συστήματα Möbius είναι φανερό ότι είναι ασταθέστερα από τα Hückel και κυρίως απαντούν σε διεγερμένες καταστάσεις, βρίσκουν όμως μεγάλη εφαρμογή στη μελέτη των συγχρόνων αντιδράσεων (κεφ. 11.2).

Σημειώνεται, πως η αρωματικότητά τους είναι αντίθετη από εκείνη που

καθορίζεται από τον κανόνα του Hückel. Έτσι, ένα σύστημα με $4n$ ηλεκτρόνια είναι **Möbius αρωματικό**, ενώ με $4n+2$ π ηλεκτρόνια είναι **Möbius αντιαρωματικό**.

Για το γραφικό υπολογισμό των ενεργειακών σταθμών (σελ. 30) των Möbius αννουλενίων η εγγραφή του δακτυλίου γίνεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε στην ελάχιστη τιμή ενέργειας να τοποθετηθεί μια πλευρά (Σχ. 9) και όχι κορυφή, όπως γίνεται στα συστήματα Hückel.



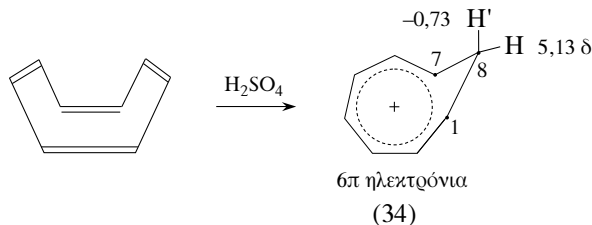
Σχ. 9. Στάθμες ενέργειας αννουλενίων κατά Möbius.

Σχετικά με την έννοια της **ομοαρωματικότητας** αναφέρεται πως στα συνήθη αρωματικά συστήματα γίνεται αλληλεπίδραση των τροχιακών που βοίσκονται σε γειτονικά άτομα άνθρακα και είναι ενωμένα με σ δεσμό. Είναι όμως δυνατό να γίνει και μια αλληλεπίδραση, μεταξύ μη γειτονικών τροχιακών που τα άτομά τους δεν είναι απευθείας ενωμένα, αλληλεπίδραση διαμέσου του χώρου, με δημιουργία αρωματικής κατάστασης. Τα συστήματα αυτά ονομάστηκαν από το Winstein (1960) **ομοαρωματικά** (Homoaromatic) και το κλείσιμο της συζυγίας διαμέσου του χώρου **ομοαρωματικότητα**.

Η αλληλεπίδραση αυτή είναι ανάλογη με εκείνη που παρατηρείται στο κατιόν του **ομοαλλυλίου** (32)–(33), στο ομόλογο δηλ. του αλλυλίου:



Το πιο τυπικό ομοαρωματικό σύστημα είναι το κατιόν του ομοτροπυλίου (34), που σχηματίζεται με την επίδραση H_2SO_4 στο κυκλοοκτατετραένιο:



Αν θεωρήσουμε ότι γίνεται ένα είδος επικάλυψης διαμέσου του χώρου μεταξύ των τροχιακών των θέσεων 1 και 7, τότε προκύπτει σύστημα ισοηλεκτρονικό με το κατιόν του τροπυλίου, που είναι αρωματικό. Σε συμφωνία με τα προηγούμενα, το φάσμα NMR του (34) με τη μορφή άλατος με HClO_4 έδωσε για τα πρωτόνια της μεθυλενικής ομάδας 2 σήματα, το ένα σε υψηλές τιμές πεδίου ($-0,73 \delta$), που δείχνει έντονη διαμαγνητική προστάσια και το άλλο στην περιοχή περίπου των αρωματικών ($5, 13 \delta$), όπως συμβαίνει και στα φάσματα άλλων αρωματικών αννουλενίων (σελ. 36).

Η ομοαρωματικότητα προτάθηκε για να εξηγηθεί η μη αναμενόμενη σταθερότητα ορισμένων συστημάτων, για τα οποία ισχύει και πάλι ο κανόνας του Hückel. Σημειώνεται, πως ανάλογη αλληλεπίδραση τροχιακών διαμέσου του χώρου (φαινόμενο πεδίου) μπορεί να οδηγήσει στη δημιουργία αντιαρωματικών συστημάτων, τα οποία καλούνται **ομοαντιαρωματικά**. Ένα ομοαντιαρωματικό σύστημα είναι το 2,5-δικυκλο [2.2.1] επταδιένιο (35):

