

Πυρηνόφιλα και Ηλεκτρονιόφιλα Αντιδραστήρια



Οι ιοντικές αντιδράσεις (**πολικές** αντιδράσεις) είναι αυτές που περιλαμβάνουν τη συμμετοχή ιόντων σαν αντιδρώντων, ενδιάμεσων ή προϊόντων.

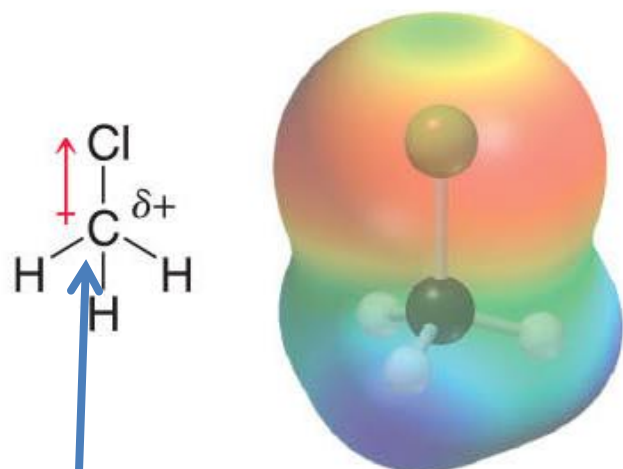
Μεγάλη σημασία αποτελεί η πρόβλεψη των προϊόντων αντιδράσεων για ιοντικές αντιδράσεις και η επεξήγηση της λειτουργίας τέτοιων αντιδράσεων.

Ιοντικές ή πολικές αντιδράσεις προκύπτουν από την δύναμη της έλξης μεταξύ αντίθετων φορτίων.

Οι ιοντικές αντιδράσεις επίσης ακολουθούν τον **κανόνα της οκτάδας**.

Οι ιοντικές αντιδράσεις γίνονται μεταξύ αντιδρώντων που το ένα έχει περιοχή υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και το άλλο μια περιοχή χαμηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας.

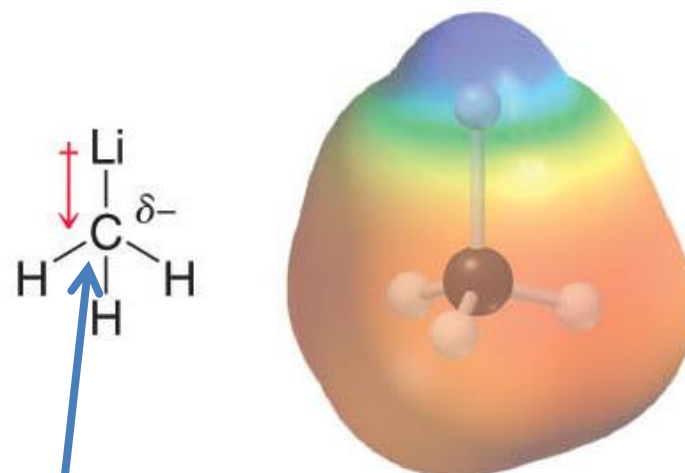
Μέθυλο χλωρίδιο



Αυτός ο άνθρακας είναι
ηλεκτρονιακά ελλειμματικός

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΟΦΙΛΟ

Μεθυλολίθιο



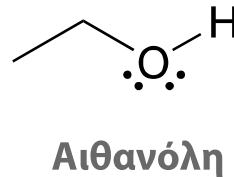
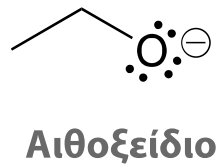
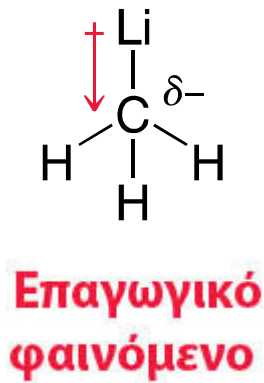
Αυτός ο άνθρακας είναι
ηλεκτρονιακά πλούσιος

ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΟ

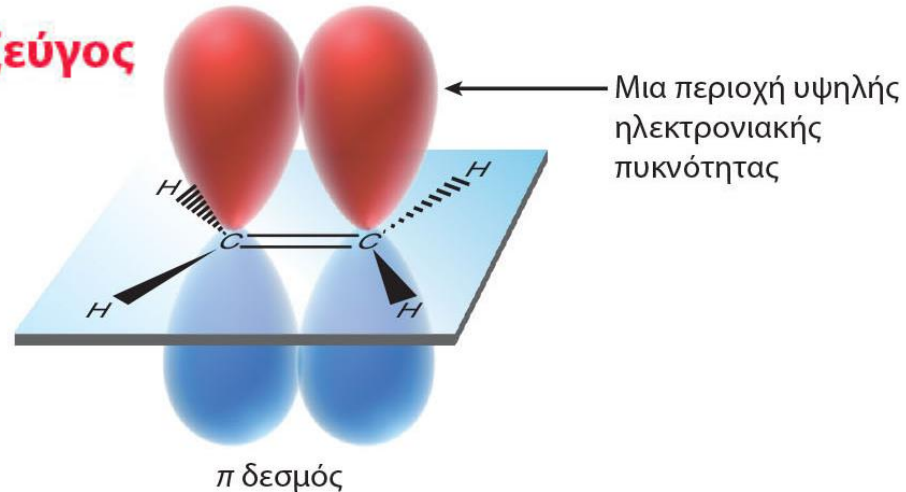
Πυρηνόφιλα

Όταν ένα άτομο φέρει ένα τυπικό ή μερικό αρνητικό φορτίο και ένα διαθέσιμο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, θεωρείται **πυρηνόφιλο** και **θέλει** να προσβάλλει έναν **πυρήνα**.

Πυρηνόφιλα:



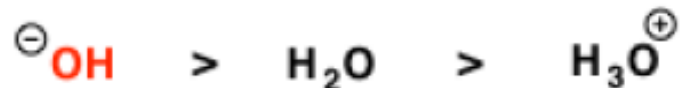
Μονήρες ζεύγος



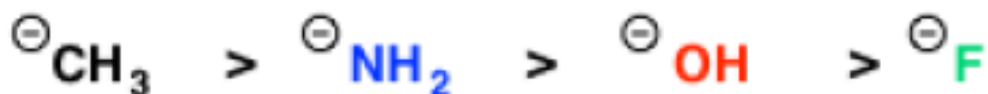
Μια **Βάση Lewis** είναι ένα πυρηνόφιλο.

Πυρηνόφιλα

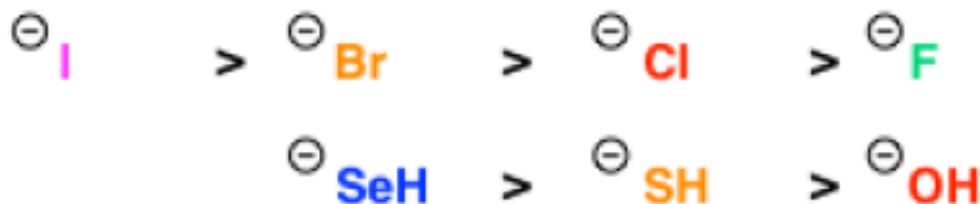
- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου:



- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με τη βασικότητα:



- Η πυρηνόφιλη ισχύς αυξάνεται με την πολωσιμότητα (μέγεθος):



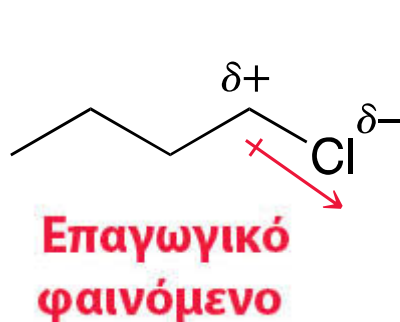
- Η αύξηση του όγκου παρεμποδίζει την πυρηνόφιλη ισχύ:



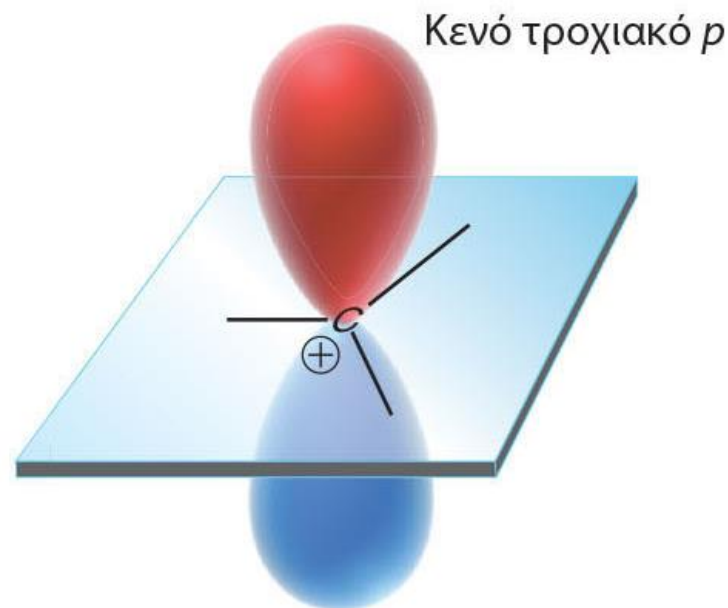
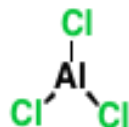
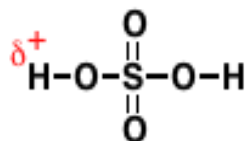
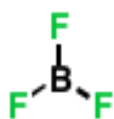
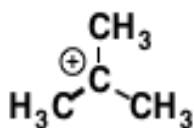
- Τα αλκένια και τα C-ούχα τμήματα οργανομεταλλικών ενώσεων είναι πυρηνόφιλα: $\text{RHC=CHR}'$, RM .

Ηλεκτρονιόφιλα

Όταν ένα άτομο φέρει ένα τυπικό ή μερικό θετικό φορτίο και μπορεί να δεχτεί ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, θεωρείται **ηλεκτρονιόφιλο**, του **αρέσουν** τα διαθέσιμα **ηλεκτρόνια**.
Τα Οξέα κατά Lewis είναι ηλεκτρονιόφιλα.



Lewis acids



Τυπικά Ηλεκτρονιόφιλα:

R^+ , $R-C^+(=O)$, $R_2C:$, $^+NO_2$, $R-X$, X^+ ($X=Cl, Br, I$)

Μηχανισμοί και Ώθηση Ηλεκτρονίων με Βέλη

Χρησιμοποιούνται τα βέλη για να δείξουμε πώς κινούνται τα ηλεκτρόνια όταν διασπώνται και σχηματίζονται οι δεσμοί. Θα είναι πολύ χρήσιμο να μάθει κανείς καλά τη σχεδίαση σωστών ωθήσεων ηλεκτρονίων με βέλη.

Υπάρχουν τέσσερις βασικοί τρόποι που τα ηλεκτρόνια κινούνται στις ιοντικές αντιδράσεις:

1. Πυρηνόφιλη προσβολή
2. Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας
3. Μεταφορές πρωτονίου (Οξύ/Βάση)
4. Αναδιατάξεις ανθρακικού σκελετού

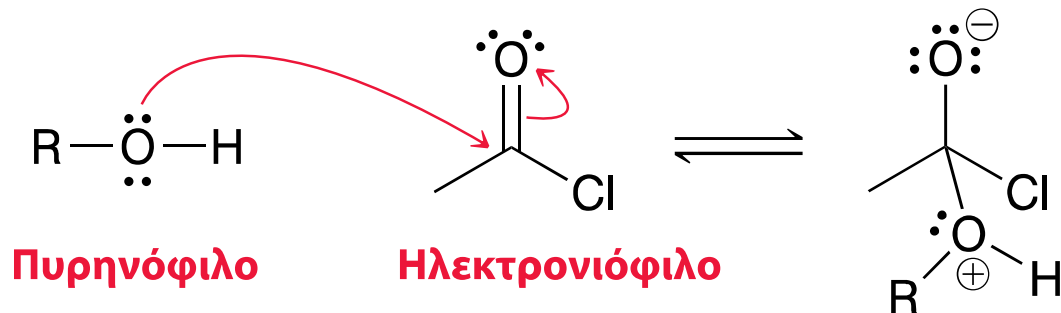
Όταν αναγνωρίζεται μια πυρηνόφιλη θέση και μία ηλεκτρονιόφιλη θέση, το βέλος δείχνει το πυρηνόφιλο που προσβάλλει το ηλεκτρονιόφιλο.



Η ουρά του βέλους ξεκινά από τα ηλεκτρόνια (- φορτίο).
Η κεφαλή του βέλους καταλήγει σε έναν πυρήνα (+ φορτίο).
Τα ηλεκτρόνια καταλήγουν να διαμοιράζονται αντί να μεταφέρονται.

1. ΠΥΡΗΝΟΦΙΛΗ ΠΡΟΣΒΟΛΗ

Η **πυρηνόφιλη προσβολή** μπορεί να φαίνεται ότι συμβαίνει σε δύο στάδια.

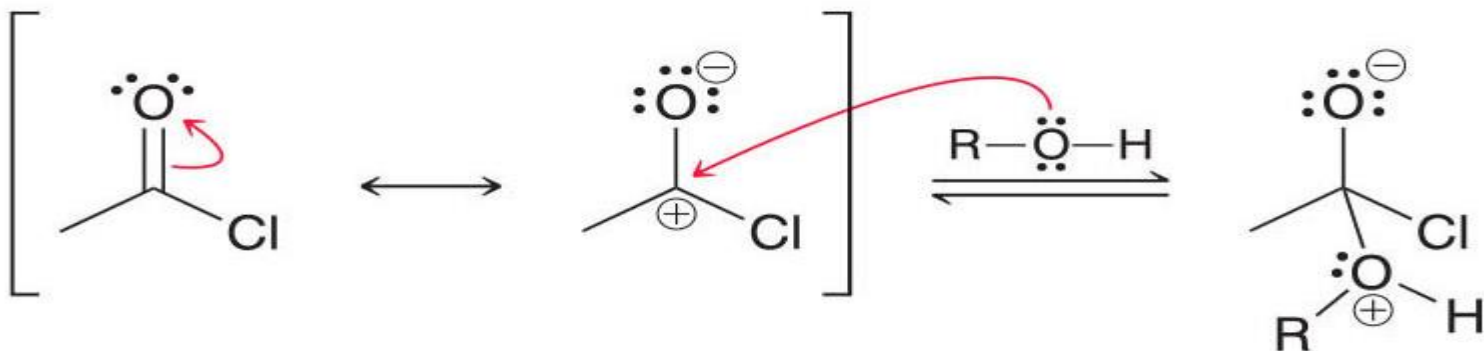


Η αλκοόλη είναι το πυρηνόφιλο σε αυτό το παράδειγμα.

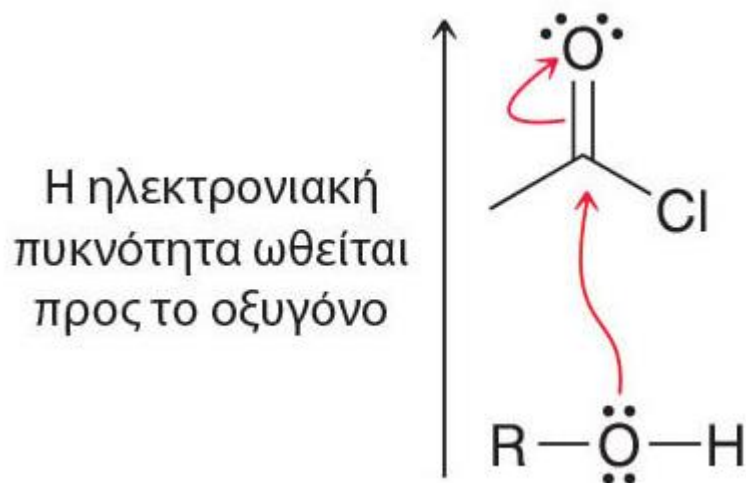
Προσβάλλει τον άνθρακα με το δ⁺ φορτίο.

Το δεύτερο βέλος δείχνει τη ροή των ηλεκτρονίων.

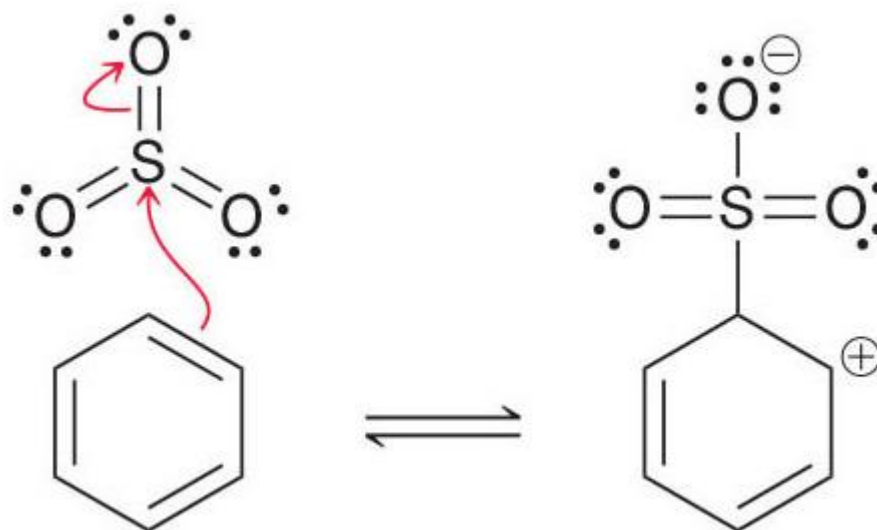
Το δεύτερο βέλος θα μπορούσε να είναι ένα βέλος δομής συντονισμού:



Πυρηνόφιλη προσβολή

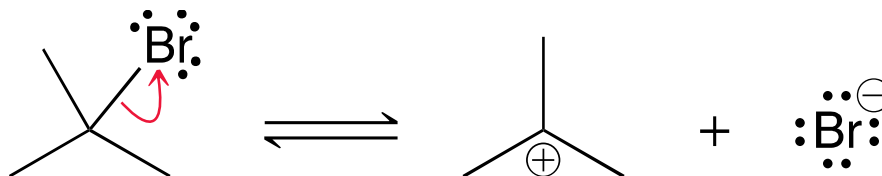


Οι π δεσμοί συμπεριφέρονται σαν πυρηνόφιλα.

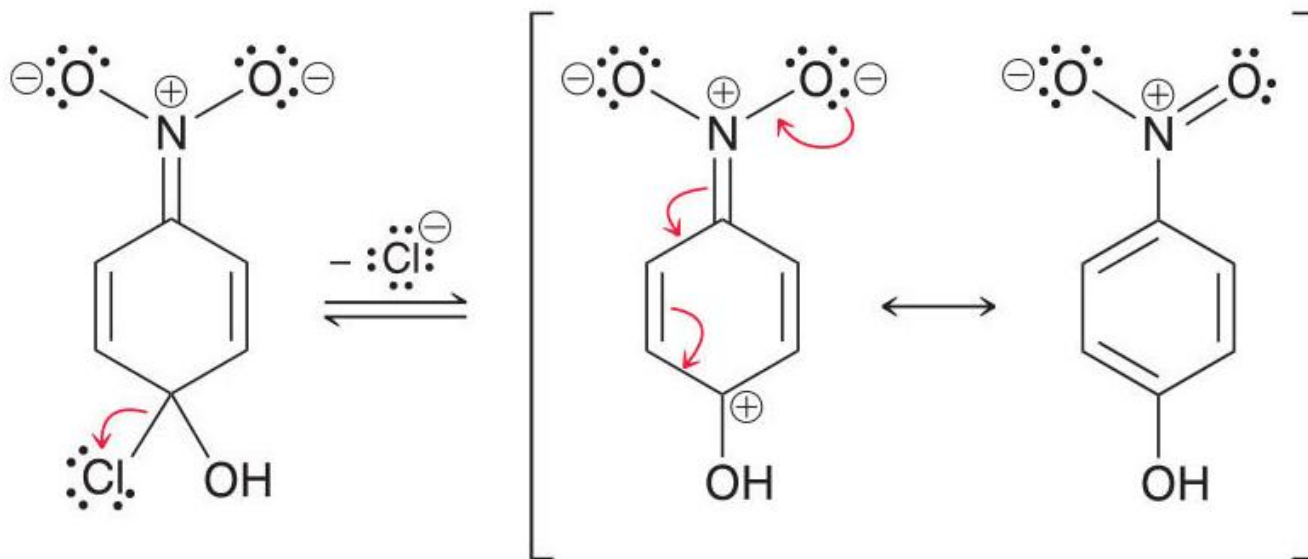


2. Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας

Η απομάκρυνση μιας αποχωρούσας ομάδας συμβαίνει όταν ένας δεσμός διασπάται και ένα άτομο παίρνει ΚΑΙ ΤΑ ΔΥΟ ηλεκτρόνια:

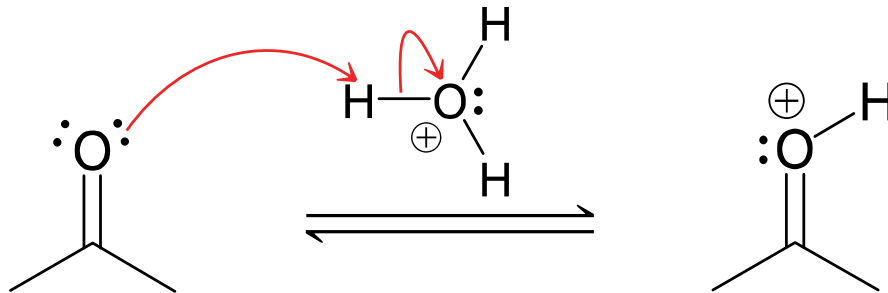


Βέλη συντονισμού

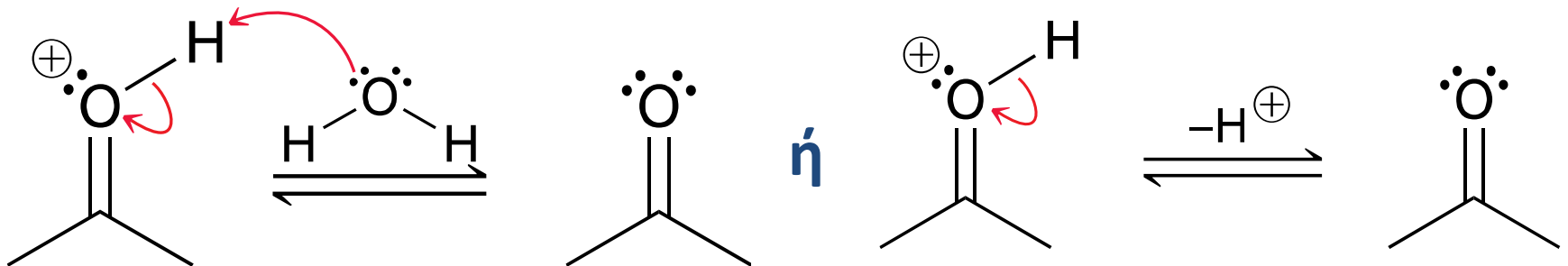


3. Μεταφορά Πρωτονίων

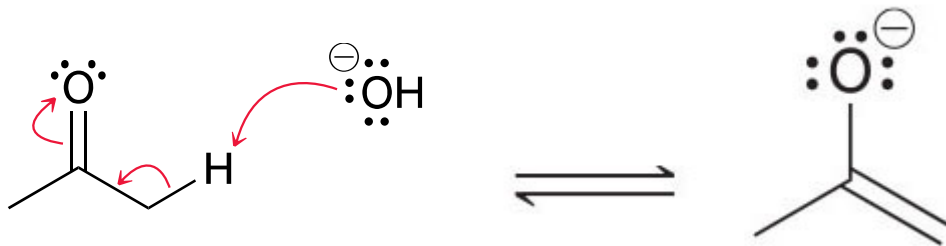
Μία βάση πρωτονιώνεται χρησιμοποιώντας ένα ζεύγος ηλεκτρονίων για να αποσπάσει ένα H^+ από το οξύ. Το οξύ διατηρεί το ζεύγος ηλεκτρονίων του.



Μια ομάδα μπορεί επίσης να αποπρωτονιωθεί (μερικές φορές καταγράφεται με το $-\text{H}^+$ πάνω στο βέλος της αντίδρασης).

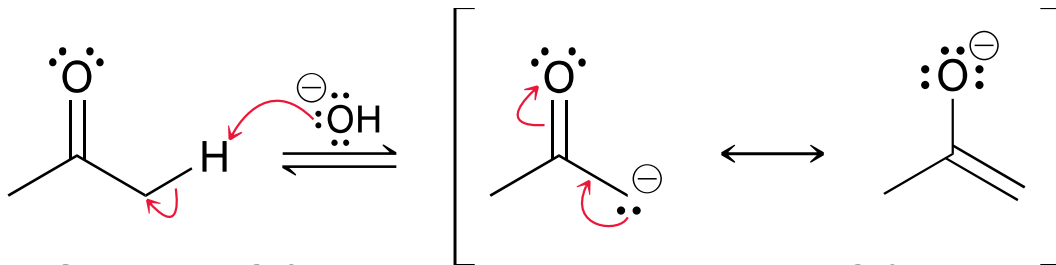


Πολλαπλά βέλη μπορεί να είναι απαραίτητα για να δείξουν την πλήρη ροή των ηλεκτρονίων όταν ανταλλάσσεται ένα πρωτόνιο.



Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταφέρεται στο οξυγόνο της κετόνης

Τέτοια ροή ηλεκτρονίων μπορεί να θεωρηθεί και ως μεταφορά πρωτονίου μαζί με δομές συντονισμού.

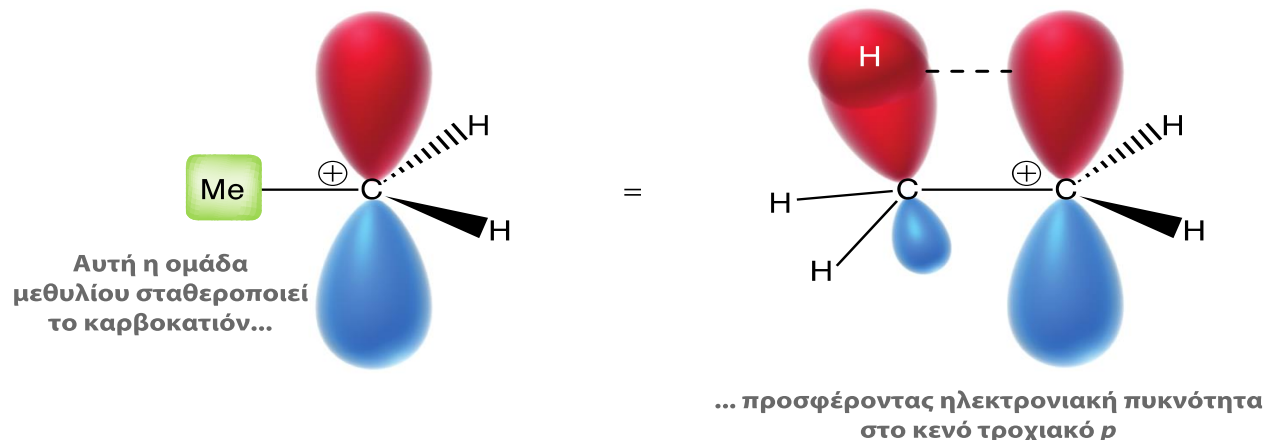


Αυτά τα δύο κυρτά βέλη υποδεικνύουν τη μεταφορά πρωτονίου

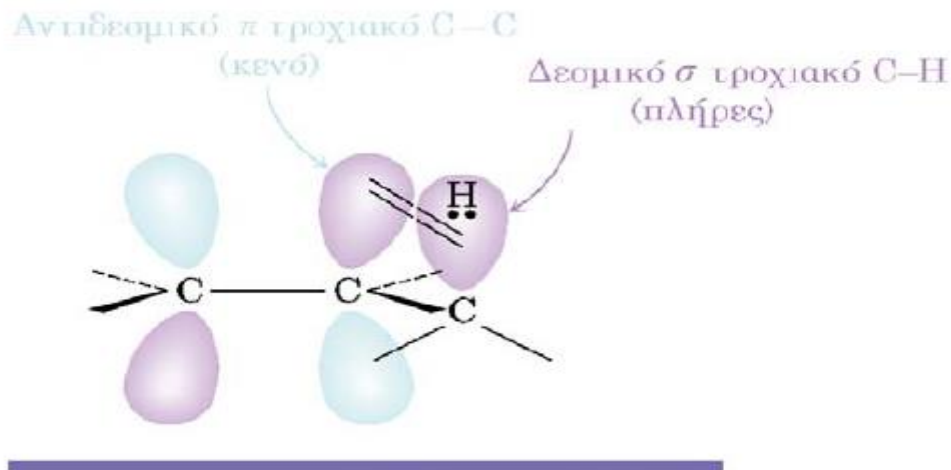
Αυτά τα κυρτά βέλη υποδεικνύουν συντονισμό

4. Αναδιατάξεις καρβοκατιόντων

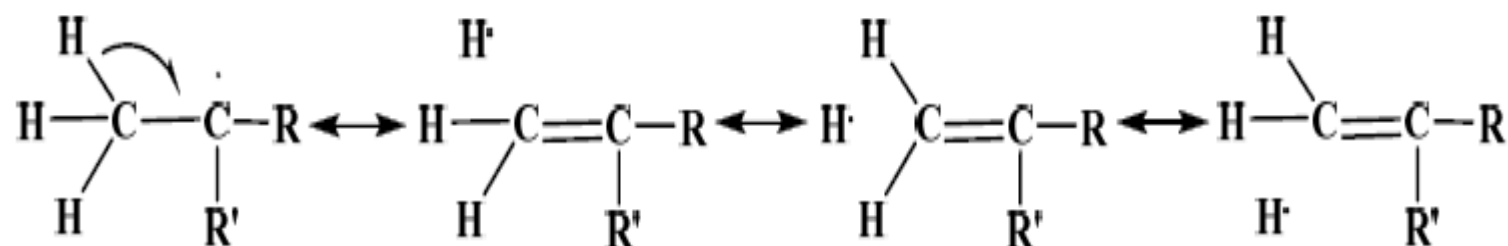
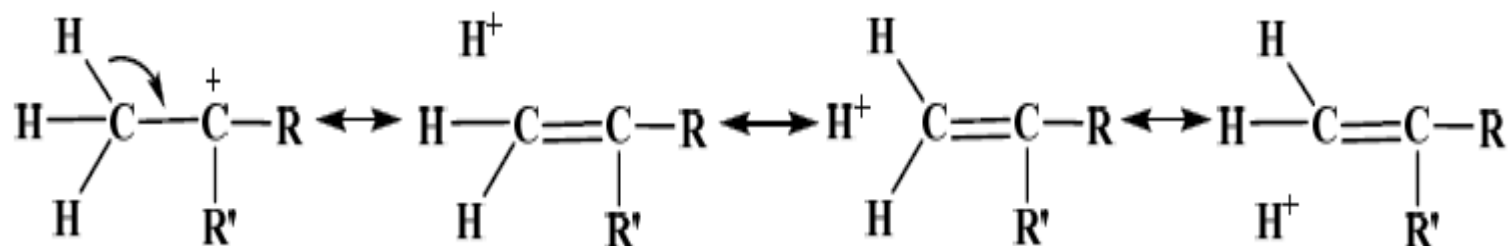
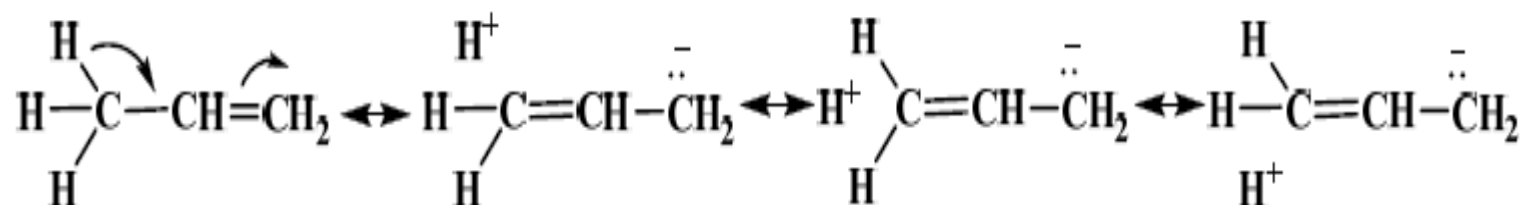
Τα καρβοκατιόντα μπορούν να σταθεροποιηθούν από γειτονικές ομάδες μέσω αλληλεπικάλυψης τροχιακών (**υπερσυζυγικό φαινόμενο**).



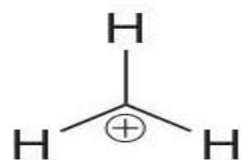
Αντίστοιχα συμβαίνει στα αλκένια:



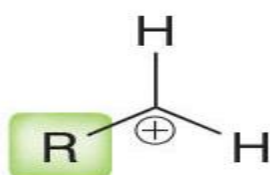
ΥΠΕΡΣΥΖΥΓΙΑΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (HYPERCONJUGATION)



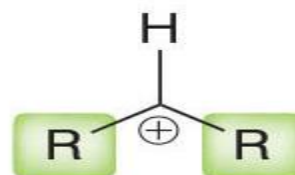
Αύξηση σταθερότητας



Μέθυλο



Πρωτοταγές



Δευτεροταγές



Τριτοταγές

ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΚΑΡΒΩΝΙΟΝΤΩΝ:



ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΕΛΕΥΘΕΡΩΝ ΡΙΖΩΝ:

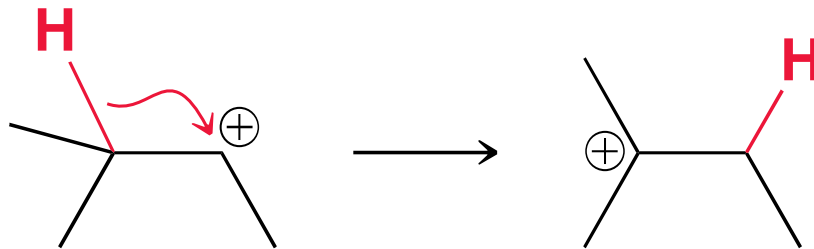


ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΠΟΛΥΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

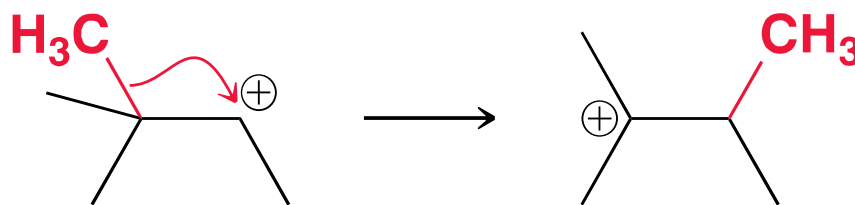


Δύο είναι οι πιο κοινοί τύποι αναδιατάξεων καρβοκατιόντων:

– Μετατόπιση υδριδίου



– Μετατόπιση μεθυλίου

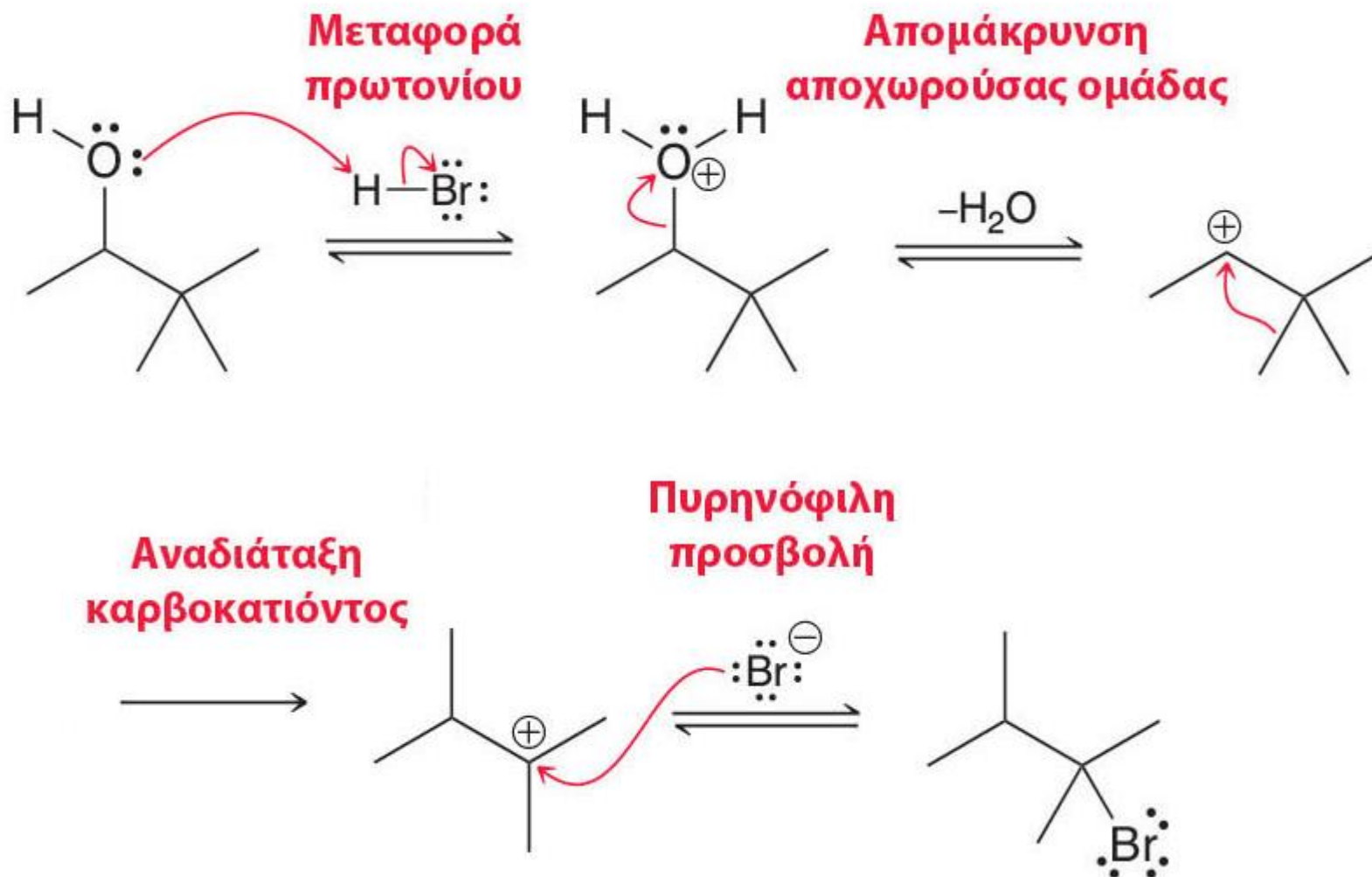


Οι μετατοπίσεις μπορούν να συμβούν μόνο από γειτονικό άνθρακα.

Οι παραπάνω μετατοπίσεις μετατρέπουν τα καρβοκατιόντα σε πιο σταθερά.

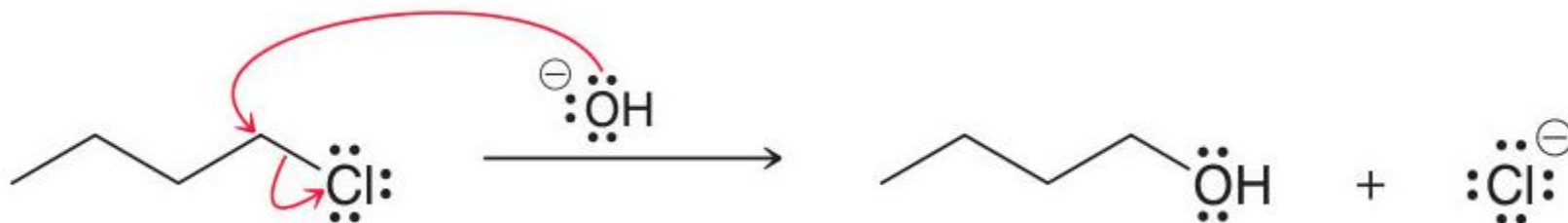
Συνδυάζοντας τα Πρότυπα Ώθησης Ηλεκτρονίων με Βέλη

Οι ιοντικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν συνδυασμούς των τεσσάρων βασικών τρόπων κίνησης των ηλεκτρονίων:



Πολλές φορές ένα βήμα σε έναν μηχανισμό περιλαμβάνει περισσότερους από ένα τρόπους ώθησης ηλεκτρονίων με Βέλη.

Πυρηνόφιλη προσβολή



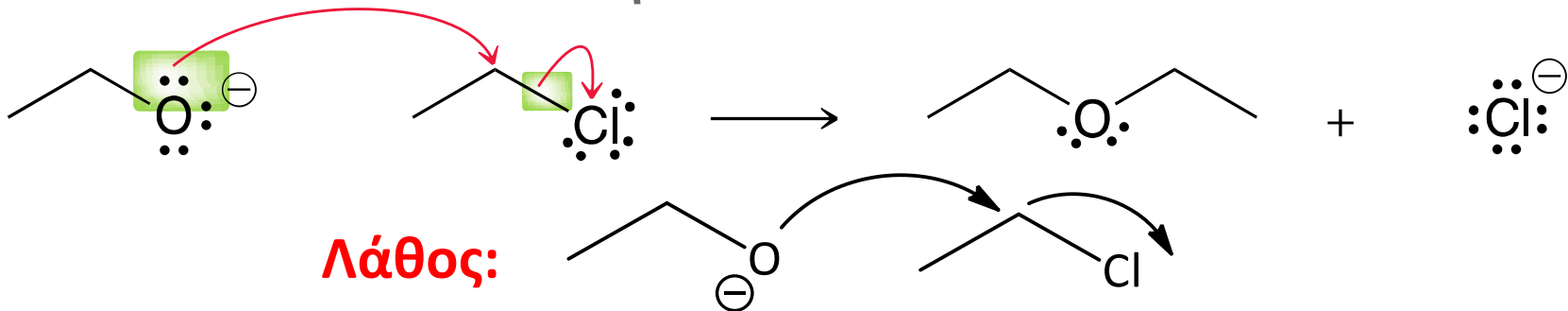
Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας

Κανόνες Σχεδίασης Κυρτών Βελών

- Το βέλος ξεκινά από ΕΝΑ ΖΕΥΓΟΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ (ένα κοινό ζεύγος ή ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων) και όχι από ένα άτομο. Δεν ξεκινά από θετικό φορτίο.

Σε μονήρες ζεύγος

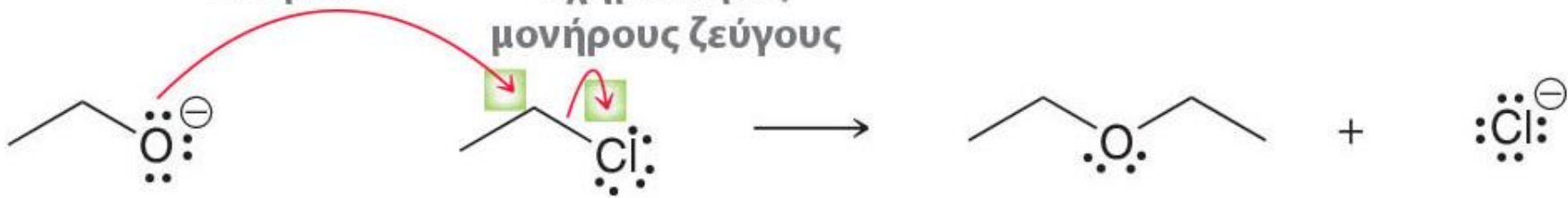
Σε δεσμό



- Το βέλος καταλήγει σε έναν ΠΥΡΗΝΑ (τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε μονήρες ζεύγος) ή ανάμεσα σε δύο ΠΥΡΗΝΕΣ (τα ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε δεσμό).

Σχηματισμός
δεσμού

Σχηματισμός
μονήρους ζεύγους



- Να αποφεύγεται να παραβιάζεται ο κανόνας της οκτάδας. ΠΟΤΕ μην παραχωρούνται στο C, N, O, ή F περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια σθένους



Παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας



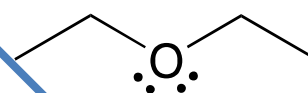
Δεν παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας

- Να σχεδιάζονται βέλη που ακολουθούν τα 4 πρότυπα ώθησης ηλεκτρονίων που αναφέρθηκαν.

Πυρηνόφιλη προσβολή



Απομάκρυνση αποχωρούσας ομάδας

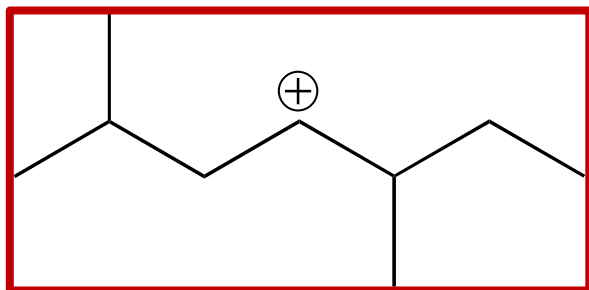
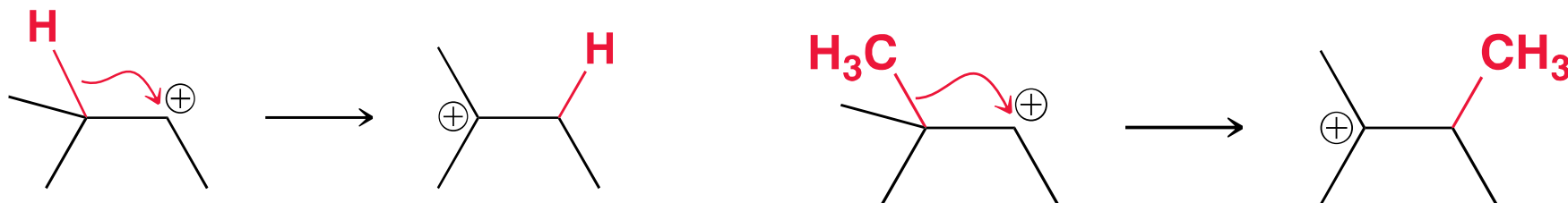


- Να αποφεύγονται βέλη όπως:

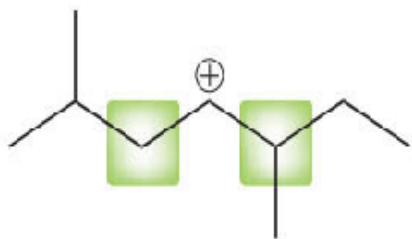


Αναδιατάξεις Καρβοκατιόντων

Οι πιο κοινές αναδιατάξεις καρβοκατιόντων είναι του υδριδίου και του μεθυλίου:

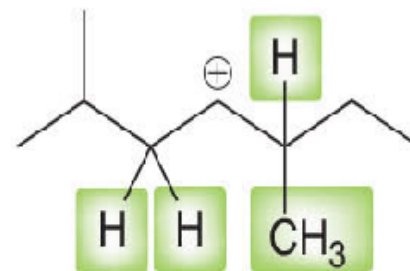


Για να ελεγχθεί αν το καρβοκατιόν μπορεί να υποστεί αναδιάταξη εντοπίζονται τα H ή CH₃ που συνδέονται στα γειτονικά άτομα C.



Αυτά είναι τα
γειτονικά άτομα άνθρακα

Εντοπισμός των H ή των CH₃ που συνδέονται
άμεσα με τα γειτονικά άτομα άνθρακα

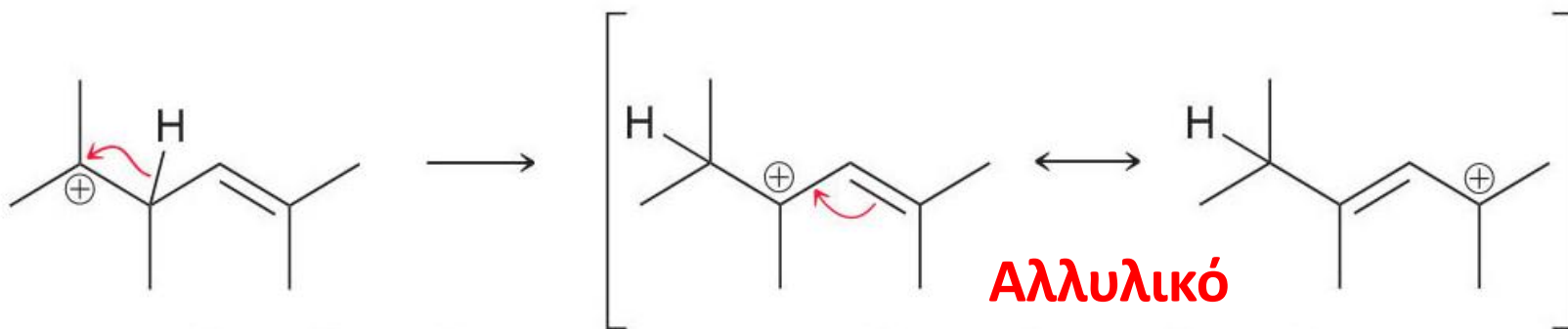


Φανταζόμαστε τα $-H$ και $-CH_3$ όπου μετατοπίζονται για να βρεθεί ποιο θα δώσει το σταθερότερο καρβοκατιόν.

Σε αυτή την περίπτωση, μια μετατόπιση $-H$ θα έχει ως αποτέλεσμα ένα σταθερότερο τριτοταγές καρβοκατιόν:

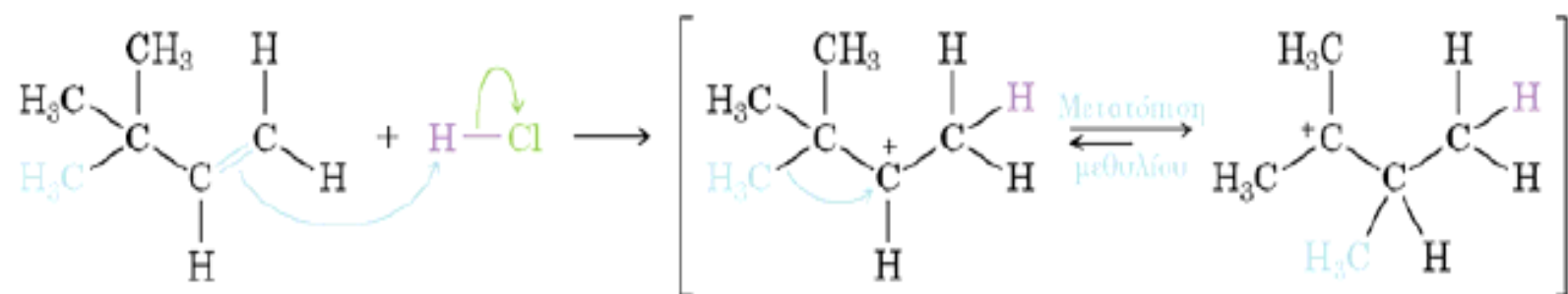


Τριτοταγή καρβοκατιόντα δεν υφίστανται αναδιάταξη, εκτός αν προκύπτει καρβοκατιόν που σταθεροποιείται με συντονισμό.



Αυτό το τριτοταγές καρβοκατιόν
θα υποστεί αναδιάταξη...

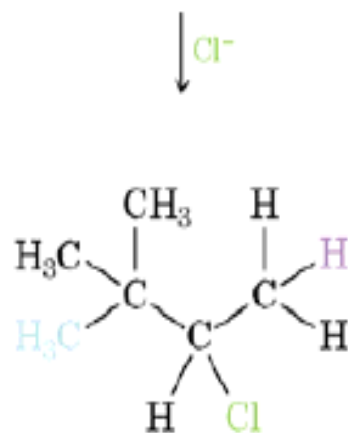
...διότι αυτό το καρβοκατιόν
σταθεροποιείται μέσω συντονισμού



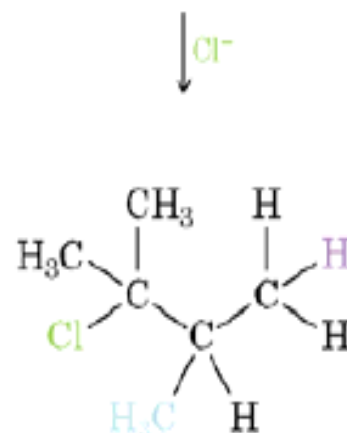
3,3-Διμεθυλο-1-βουτένιο

2° Καρβοκατιόν

3° Καρβοκατιόν

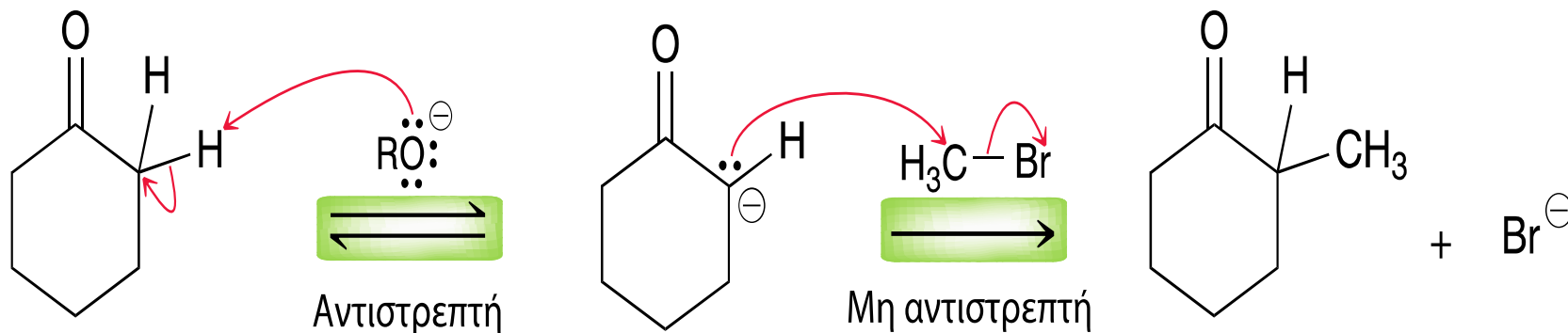


2,2-Διμεθυλο-3-χλωροβουτάνιο



2,3-Διμεθυλο-2-χλωροβουτάνιο

Βέλη Αντιστρεπτών και Μη Αντιστρεπτών Αντιδράσεων

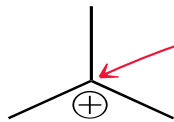


Πυρηνόφιλη Προσβολή

Αν το πυρηνόφιλο είναι και καλή αποχωρούσα ομάδα, θα είναι μια αντιστρεπτή προσβολή

- Η αντίστροφη αντίδραση θα έχει σχετικά χαμηλή ενέργεια μεταβατικής κατάστασης (ευνοείται κινητικά)
- Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης θα είναι παρόμοια σε ενέργεια επιτρέποντας σε σημαντικές ποσότητες και των δύο να βρίσκονται σε ισορροπία (θερμοδυναμική ισορροπία)

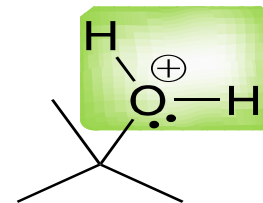
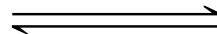
Αντιστρεπτή



+



Πυρηνόφιλο

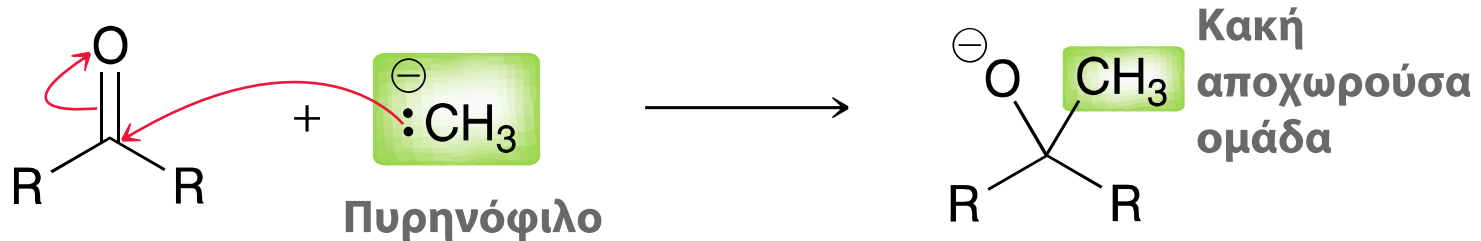


Καλή
αποχωρούσα
ομάδα

Αν το πυρηνόφιλο είναι κακή αποχωρούσα ομάδα, θα είναι ουσιαστικά μια μη αντιστρεπτή αντίδραση

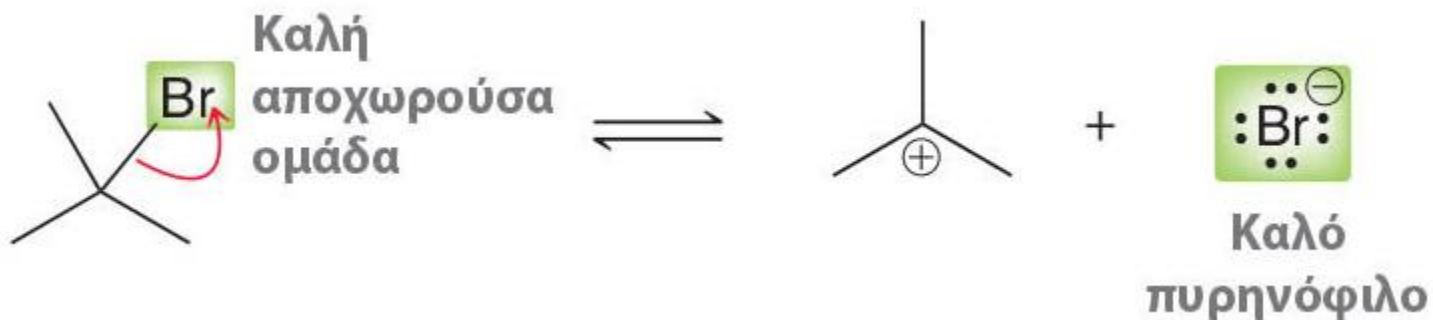
- Η αντίστροφη αντίδραση θα έχει σχετικά ΥΨΗΛΗ ενέργεια μεταβατικής κατάστασης (δεν ευνοείται κινητικά).
- Τα προϊόντα θα είναι πολύ χαμηλότερα σε ενέργεια επομένως πολύ μικρή ποσότητα των αντιδρώντων θα παραμένει στην ισορροπία.

Μη αντιστρεπτή



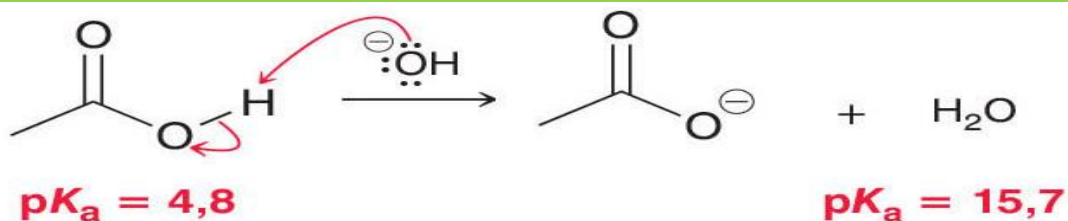
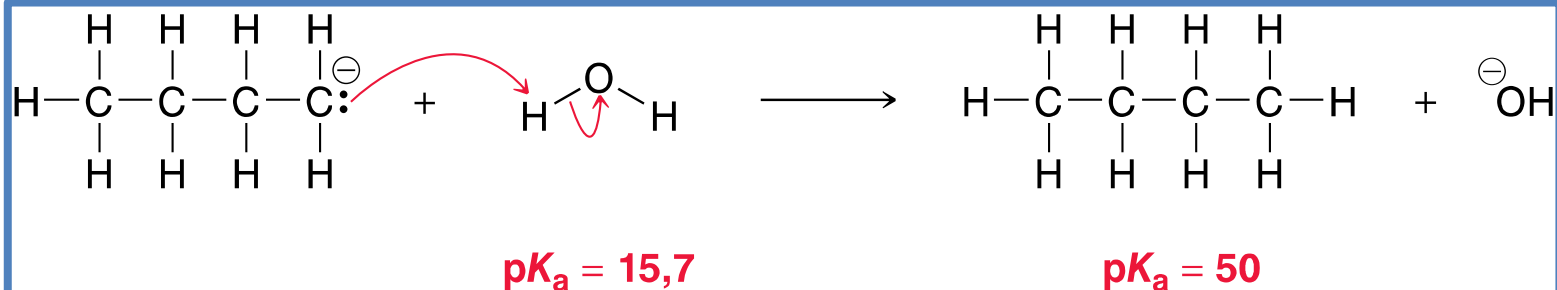
Απώλεια Αποχωρούσας Ομάδας

Αντιστρεπτή αντίδραση υπάρχει, όταν η καλή αποχωρούσα ομάδα είναι και καλό πυρηνόφιλο.

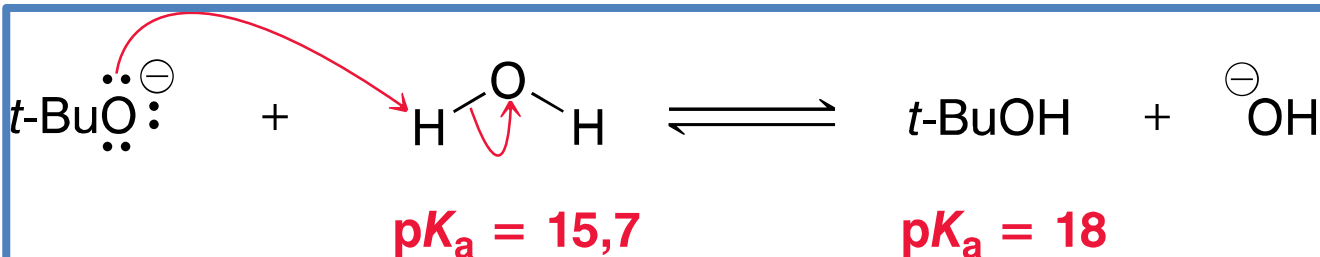


Μεταφορά Πρωτονίου

Μη αντιστρεπτή αντίδραση υπάρχει (όταν τα οξέα διαφέρουν περισσότερο από 10 μονάδες στο pK_a)

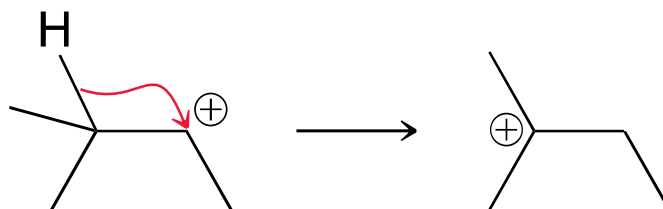


Αντιστρεπτή αντίδραση συμβαίνει για pK_a με μικρή διαφορά

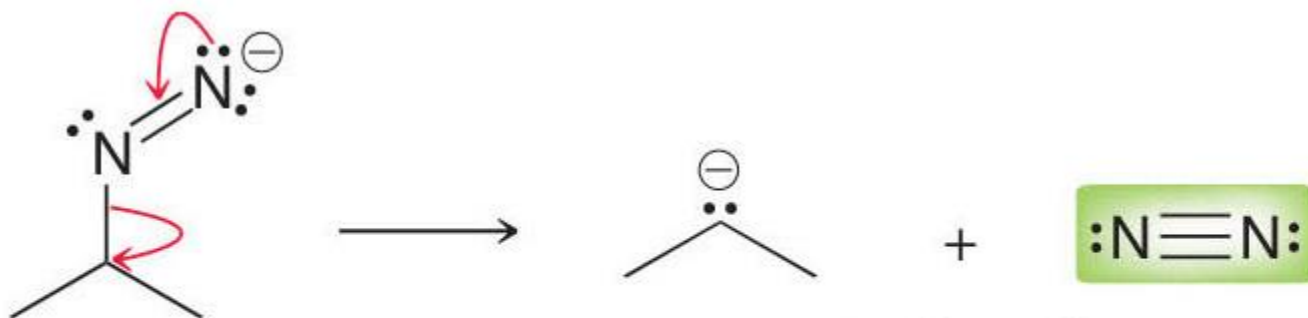


Αναδιάταξη καρβοκατιόντος

Τα καρβοκατιόντα γενικώς θεωρούνται θερμοδυναμικά μη αντιστρεπτά λόγω διαφοράς ενέργειας.



Όταν απελευθερώνεται αέριο σε μια αντίδραση, η αντίδραση ολοκληρώνεται (αρχή του Le Châtelier) και είναι μη αντιστρεπτή.



Το αέριο άζωτο απομακρύνεται
από τη φιάλη της αντίδρασης