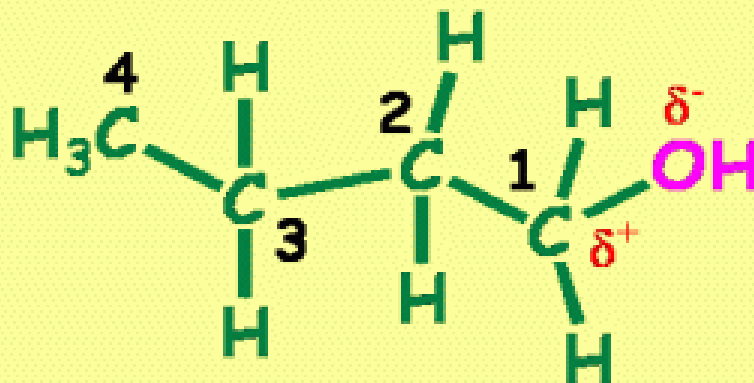


# Ηλεκτρονικά Φαινόμενα

## Επαγωγικό φαινόμενο

- ☀ Ως **επαγωγικό φαινόμενο** ορίζουμε τη μετατόπιση μέσω  $\sigma$  **δεσμών**, ενός θετικού ή αρνητικού φορτίου που έχει αρχικά δημιουργηθεί λόγω πόλωσης ενός άλλου  $\sigma$  **δεσμού**.

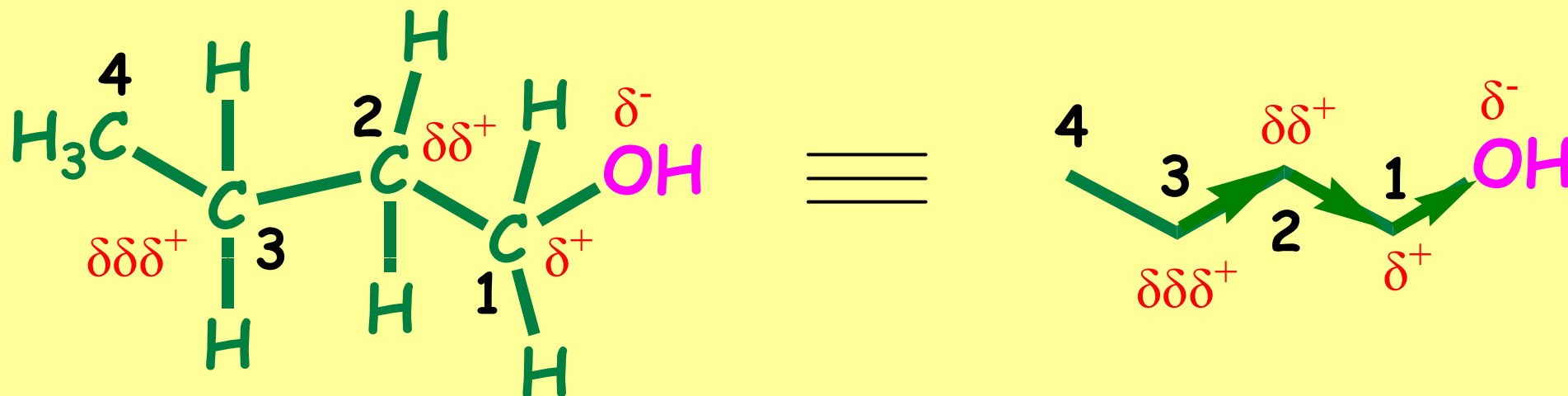
Για παράδειγμα, στο μόριο της **βουτανόλης** το **O** του **υδροξυλίου** είναι σαφώς **ηλεκτρανητικότερο** του γειτονικού **C**, με βάση τις τιμές του πίνακα 1.2 της σελ. 29 (3,5 έναντι 2,5). Έτσι ο δεσμός **C—O** είναι πλέον πολωμένος, με αποτέλεσμα να εμφανιστεί μερικό θετικό φορτίο  $\delta^+$  στον **C-1** και μερικό αρνητικό φορτίο  $\delta^-$  στο **O**.



Το **επαγωγικό** όμως **φαινόμενο** οδηγεί στη διάχυση της πόλωσης και στο υπόλοιπο μόριο. Έτσι πολώνονται, με φθίνουσα όμως ένταση, και οι επόμενοι άνθρακες που είναι συνδεδεμένοι μέσω **σ δεσμών**.

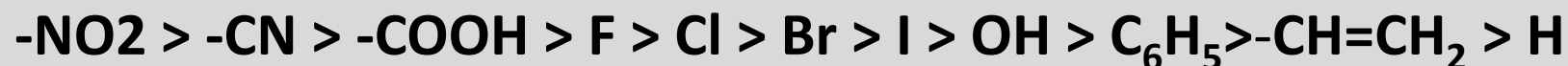
Αναλυτικότερα, εάν η ηλεκτρονική πυκνότητα του **C-1** είναι  $\delta^+$ , τότε ο γειτονικός **C-2** θα έχει  $\delta\delta^+$  (μικρότερη πυκνότητα), ο επόμενος **C-3** θα έχει  $\delta\delta\delta^+$  (ακόμα πιο μικρή πυκνότητα).

Είναι όμως σημαντικό να τονιστεί ότι μετά τον τρίτο άνθρακα η επίδραση του **επαγωγικού φαινομένου** είναι πρακτικώς αμελητέα.



## ▪ Ταξινόμηση του επαγωγικού φαινομένου στους υποκαταστάτες

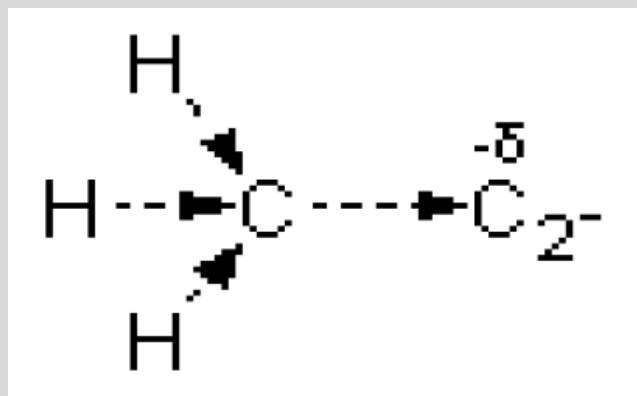
Γενικότερα θα πρέπει να τονιστεί ότι, άτομα ή ομάδες που είναι **περισσότερο ηλεκτραρνητικά** του **C**, **δηλαδή είναι δέκτες ηλεκτρονίων**, εμφανίζουν **-I επαγωγικό φαινόμενο** (π.χ. το άτομο **Cl**). Έτσι προσδίδουν **μερικό θετικό φορτίο** στον **C** με τον οποίο είναι ενωμένα, πχ το μόριο του **προπυλοχλωριδίου**.



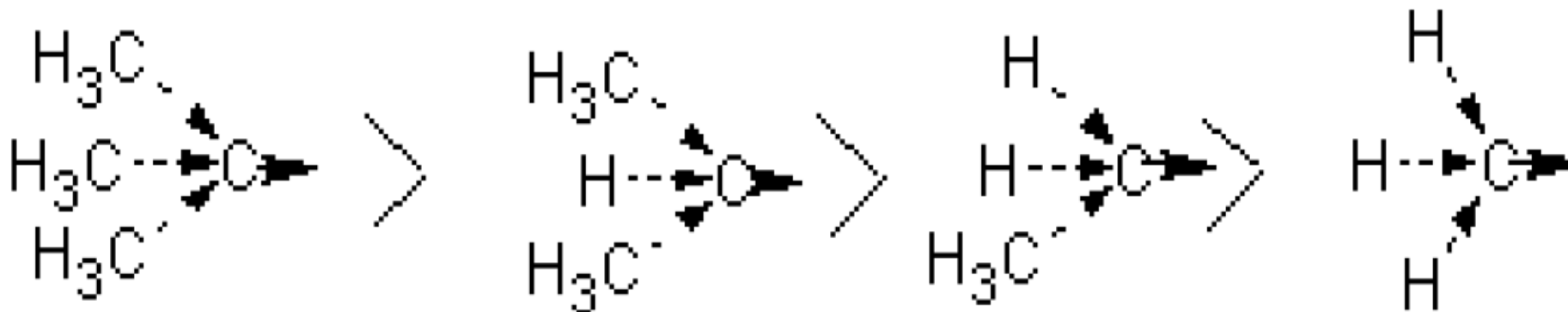
Αντίθετα, οι **λιγότερο ηλεκτραρνητικοί** υποκαταστάτες του **C** **είναι δότες ηλεκτρονίων**, εμφανίζουν **+I επαγωγικό φαινόμενο** (π.χ. το άτομο **Li**). Έτσι πολώνουν τον **C** με τον οποίο είναι ενωμένα με **μερικό αρνητικό φορτίο**, πχ. Το μόριο του **βουτυλολιθίου**.



✓ Στα αλκύλια **R** παρατηρείται ένα φαινόμενο ηλεκτρονιοδότη. Στο  $\text{CH}_3-$  η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ **C (2,4)** και **H (2,1)** εξηγεί γιατί ο C αποκτά ένα φορτίο  $-\delta$  το οποίο έχει σαν συνέπεια να απωθεί τα  $e^-$  του δεσμού  $\sigma$  προς τον άνθρακα C2.

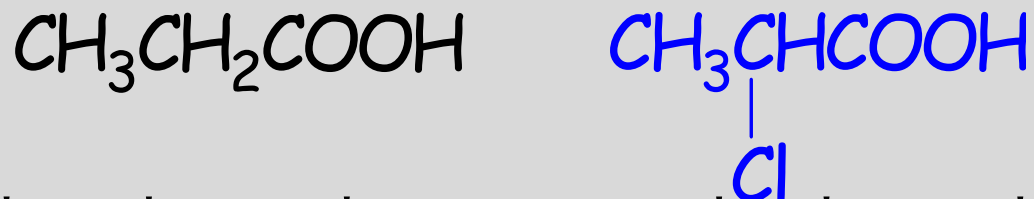


✓ Το επαγωγικό φαινόμενο είναι προσθετικό και κατά συνέπεια



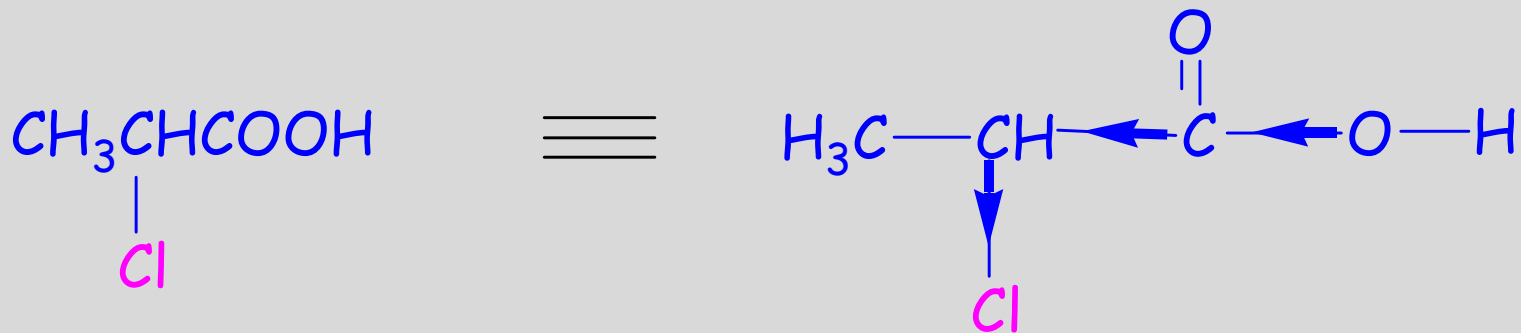
## 2. Την αιτία για την επεξήγηση ορισμένων χαρακτηριστικών των μορίων:

Για παράδειγμα, έχει παρατηρηθεί ότι **προπανοϊκό οξύ** είναι λιγότερο όξινο από το **2-χλωροπροπανοϊκό οξύ**.

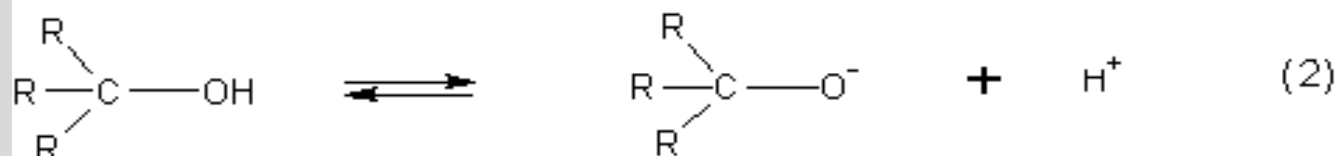
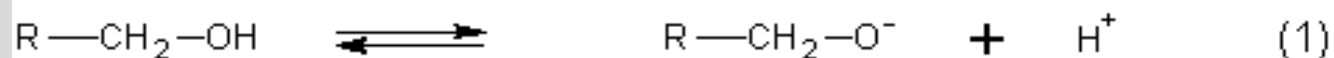


Η εξήγηση είναι εύκολη εάν αναλογισθούμε ότι η οξύτητα μια ένωσης είναι συνάρτηση της ευκολίας με την οποία είναι δυνατόν να απελευθερώσει πρωτόνιο (ή να δεχθεί ζεύγος ηλεκτρονίων στα οξέα κατά Lewis).

Έτσι, το υποκατεστημένο με αλογόνο οξύ είναι περισσότερο όξινο επειδή το **Cl** ως δέκτης ηλεκτρονίων (**-I επαγωγικό φαινόμενο**) μειώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα του άνθρακα που έχει δεσμό με το **OH**. Έτσι το ζεύγος των  $\sigma$  ηλεκτρονίων του δεσμού **O-H** είναι περισσότερο μετατοπισμένο προς το **O** με αποτέλεσμα να είναι ευκολότερη η απελευθέρωση του πρωτονίου (**H<sup>+</sup>**).

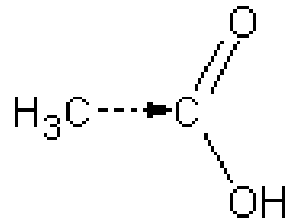


## ▪ Ισορροπία ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ στις ΑΛΚΟΟΛΕΣ

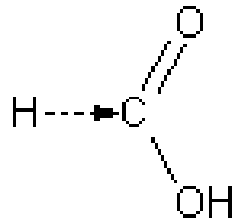


✓ Η αντίδραση (2) είναι πιο πολύ μετατοπισμένη προς τ' αριστερά απ' ότι η (1). Οι τριτοταγείς αλκοόλες είναι πιο ισχυρές βάσεις απ' ότι οι πρωτοταγείς. Τα αλκύλια (ηλεκτρονιοδότες) διευκολύνουν τη διαθεσιμότητα του αρνητικού φορτίου που φέρει το οξυγόνο.

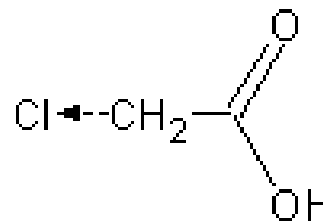
## ▪ Καρβοξυλικά οξέα



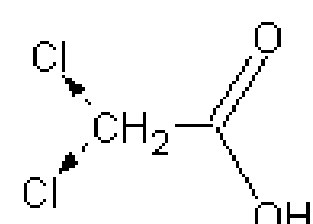
pKa = 4.75



pKa = 3.77



pKa = 2.86

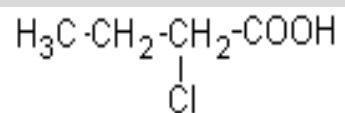


pKa = 1.3

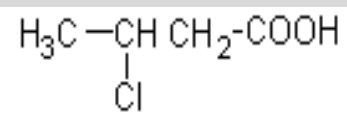
- ✓ Η αντικατάσταση του H από ένα άτομο (ή ομάδα) ηλεκτρονιοδότη ισχυροποιεί το δεσμό O-H και η οξύτητα ελαττώνεται
- ✓ Η αντικατάσταση του H από ένα άτομο (ή ομάδα) ηλεκτρονιοδέκτη εξασθενεί τον δεσμό O-H και η οξύτητα αυξάνεται



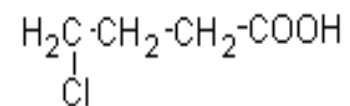
***Το επαγωγικό φαινόμενο μεταφέρεται από άτομο σε άτομο στην ανθρακική αλυσίδα αλλά εξασθενεί βαθμιαίως***



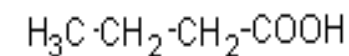
pKa = 2.84



pKa = 4.2

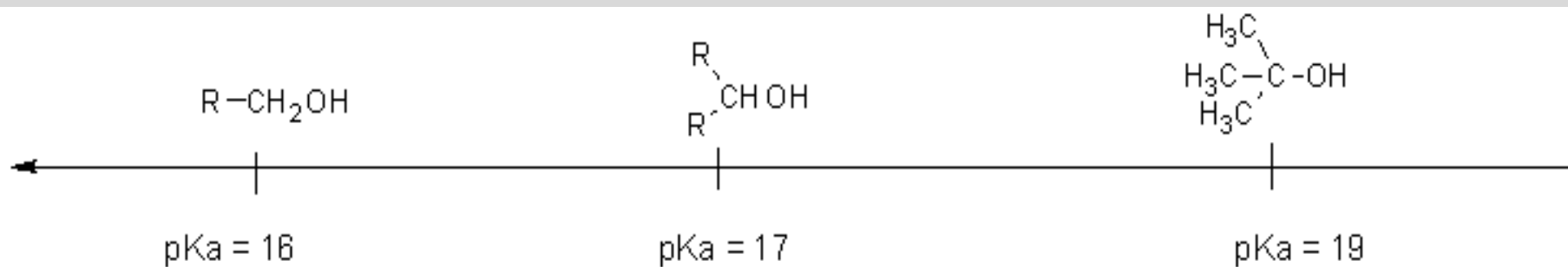


pKa = 4.52



pKa = 4.88

## ▪ Αλκοόλες

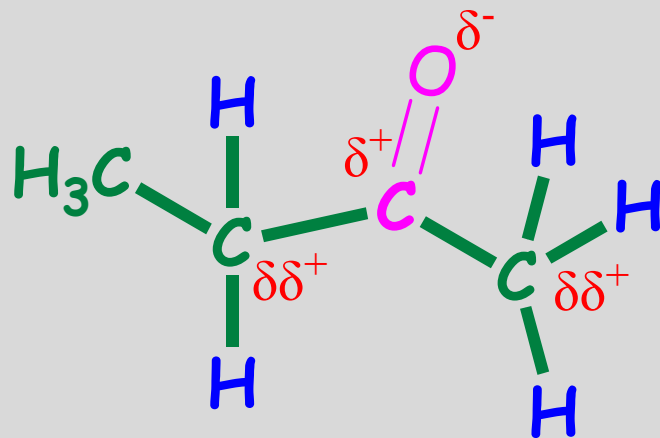


Το επαγωγικό φαινόμενο είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την κατανόηση της οργανικής χημείας, αφού αποτελεί:

1. Την αιτία για την πραγματοποίηση ποικιλίας αντιδράσεων:

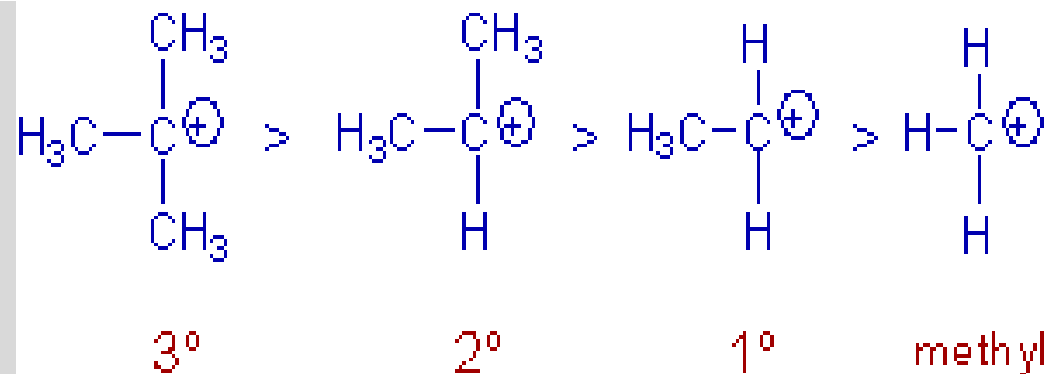
Για παράδειγμα, τα  **$\alpha$ -H** των καρβονυλικών ενώσεων (τα **H** των **C** που είναι συνδεδεμένοι με τις **καρβonyλομάδες**) είναι όξινα. Έτσι, είναι δυνατόν να πραγματοποιείται μια ιδιαίτερα σημαντική αντίδραση, η **αλδολική συμπύκνωση**.

Είναι χαρακτηριστικό ότι πέντε από τα **H** της **αιθυλομεθυλοκετόνης** είναι όξινα, αφού είναι συνδεδεμένα με άτομο **C** ( $\delta\delta^+$ ) ο οποίος έχει αποκτήσει το φορτίο του **επαγωγικά** από τη γειτονική **καρβonyλομάδα**.

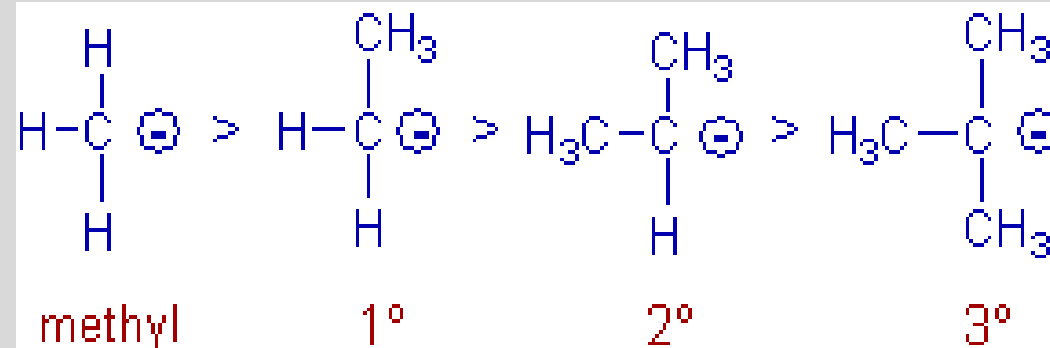


## Σταθερότητα

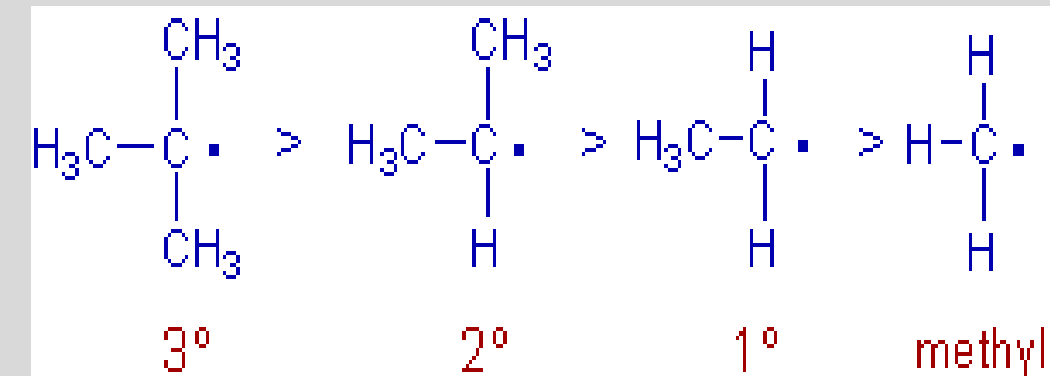
- Καρβοκατιόντων



- Καρβανιόντων



- Ριζών

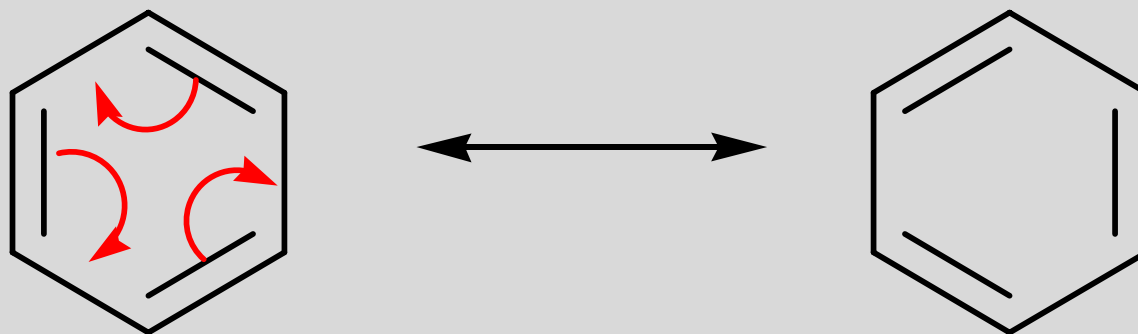


## Φαινόμενο Συντονισμού

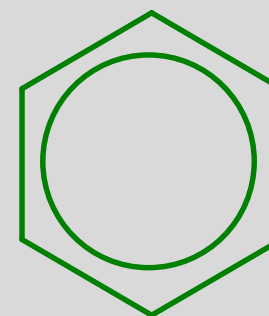
- ☀ Ως **φαινόμενο συντονισμού** ορίζουμε την περίπτωση των μορίων που μπορούν να παρασταθούν με δυο ή περισσότερους τύπους. Τα μόρια αυτά διαθέτουν:
- την ίδια διάταξη ατομικών πυρήνων,
  - παραπλήσια ενέργεια,
  - τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονικών ζευγών, και
  - η πραγματική δομή του μορίου αντιστοιχεί σε μια ενδιάμεση κατάσταση όλων των δυνατών τύπων.
- Οι διάφοροι αυτοί τύποι ονομάζονται **δομές συντονισμού**.

Το μόριο του βενζολίου αποτελεί το κλασικότερο παράδειγμα συντονισμού, αφού είναι δυνατόν να απεικονιστεί με δυο διαφορετικούς μορφές (δομές συντονισμού).

Κάθε μορφή προέρχεται από την άλλη, με απλή μετατόπιση ζευγών  $\pi$  ηλεκτρονίων. Συσχετίζονται δε με το σύμβολο  $\longleftrightarrow$



Είναι όμως χαρακτηριστικό ότι καμία από τις παραπάνω μορφές δεν αντιπροσωπεύει την πραγματική δομή του βενζολίου. Η πραγματική δομή είναι ένα **υβρίδιο** των δυο μορφών αυτών, στο οποίο έκαστος δεσμός C—C έχει χαρακτήρα μεταξύ απλού και διπλού (δηλαδή εν μέρει απλός και εν μέρει διπλός).

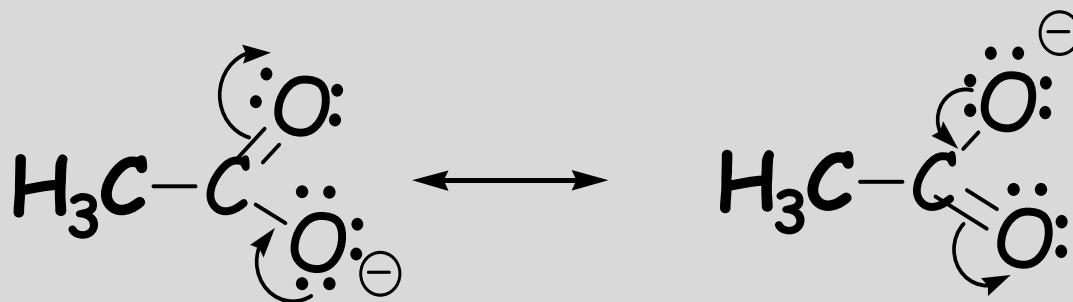


Γενικότερα θα πρέπει να τονιστεί ότι για να δημιουργηθεί φαινόμενο συντονισμού, το μόριο θα πρέπει να διαθέτει ένα σύστημα εναλλασσομένων απλών και πολλαπλών δεσμών. Μέσω του συστήματος αυτών των δεσμών λαμβάνει χώρα η μετατόπιση είτε των  $n$  ηλεκτρονίων (ενός διπλού δεσμού) ή των μη δεσμικών ηλεκτρονίων.

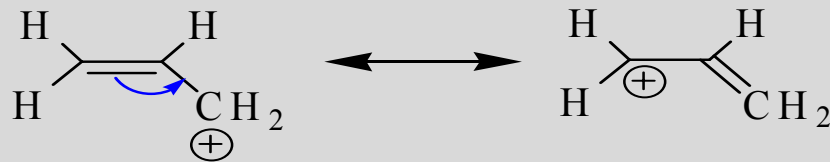
**Συζυγία:** Είναι δυνατόν να μετέχει στη συζυγία και έτερο άτομο (O, N, αλογόνο) με τα αδεσμικά του ηλεκτρόνια όταν βρίσκεται στην άκρη της αλυσίδας

π.χ.  $\text{CH}_3\text{-O-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH}_2\text{CH}_3$

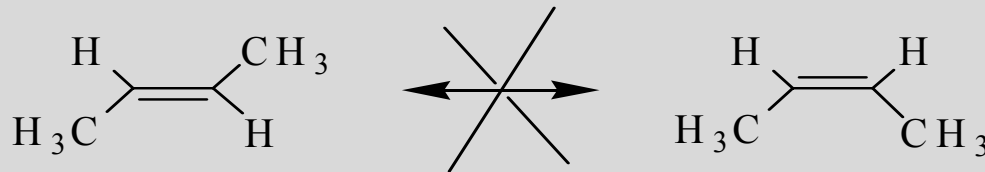
Ένα παράδειγμα συντονισμού, με μετακίνηση ενός μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων (δηλαδή αρνητικού φορτίου), είναι το οξικό ανιόν:



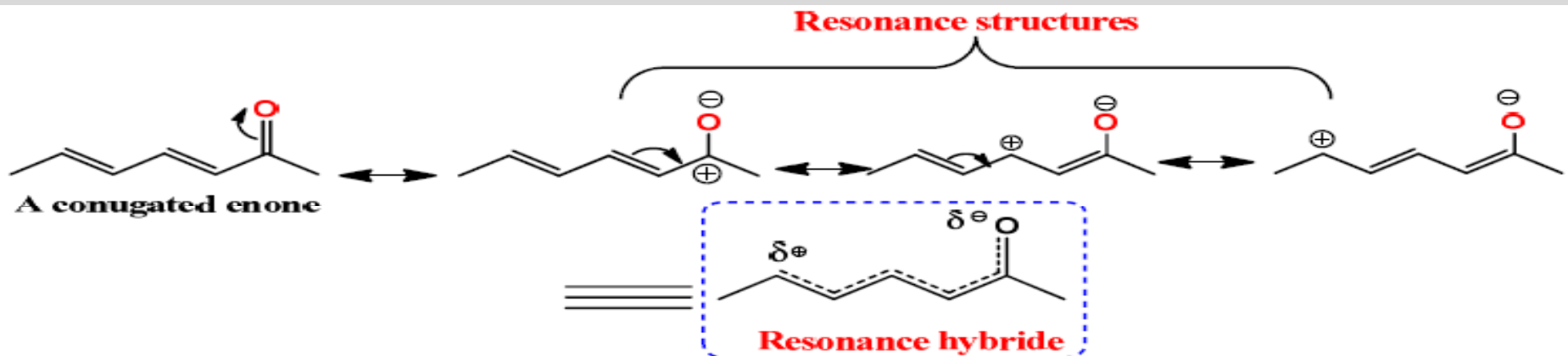
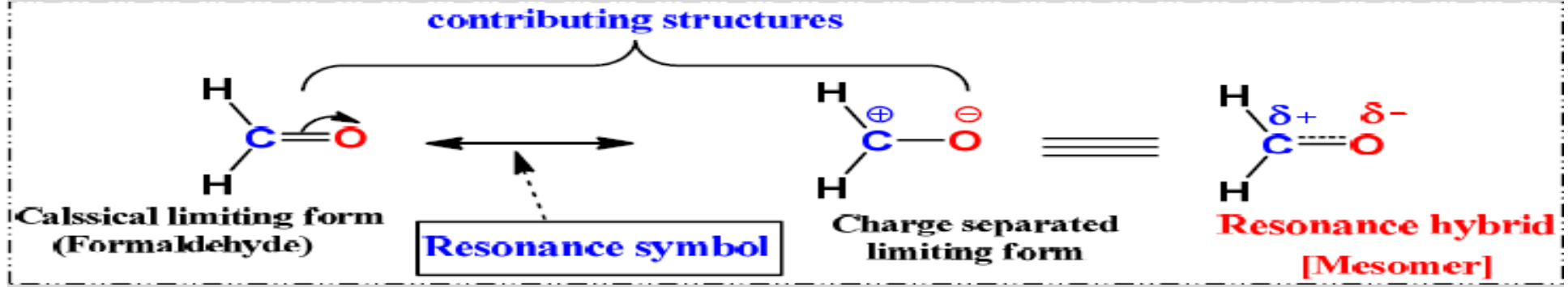
Στις δομές συντονισμού μεταβάλλεται μόνον η θέση των ηλεκτρονίων (ασύζευκτα ζεύγη σε ετεροάτομα ή  $\pi$  ηλεκτρόνια σε ακόρεστες ενώσεις) και όχι η θέση των ατόμων (π.χ. άτομο H).



Σ Ω Σ Τ Ο



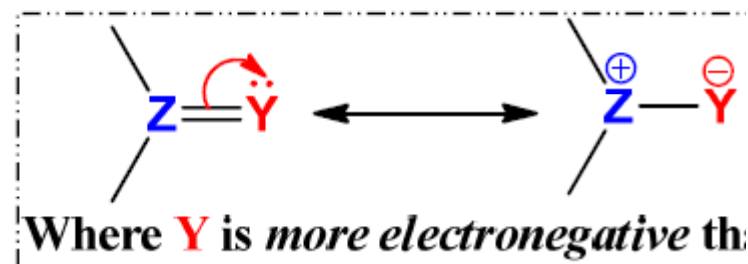
Λ Α Θ Ο Σ



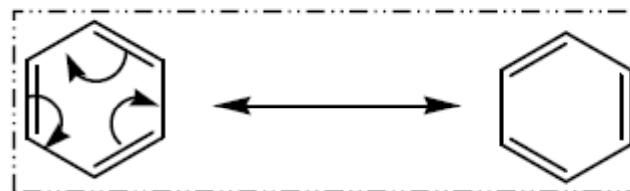


# There are 5 patterns in which displacement of electrons can take place by Resonance.

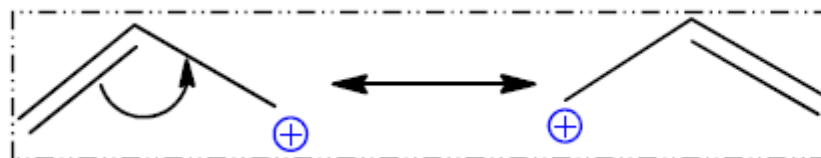
1. A  $\pi$ -bond between two atoms where one of these atoms is **more electronegative**



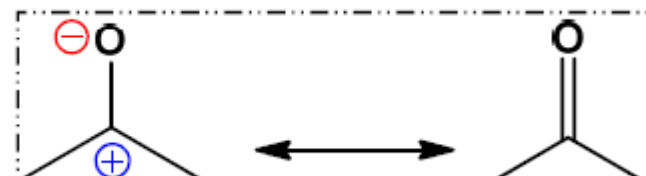
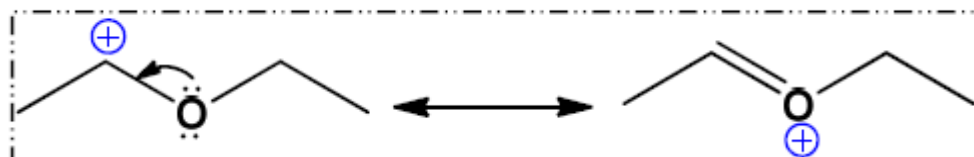
2.  $\pi$ -Bonds going all the way around a ring.



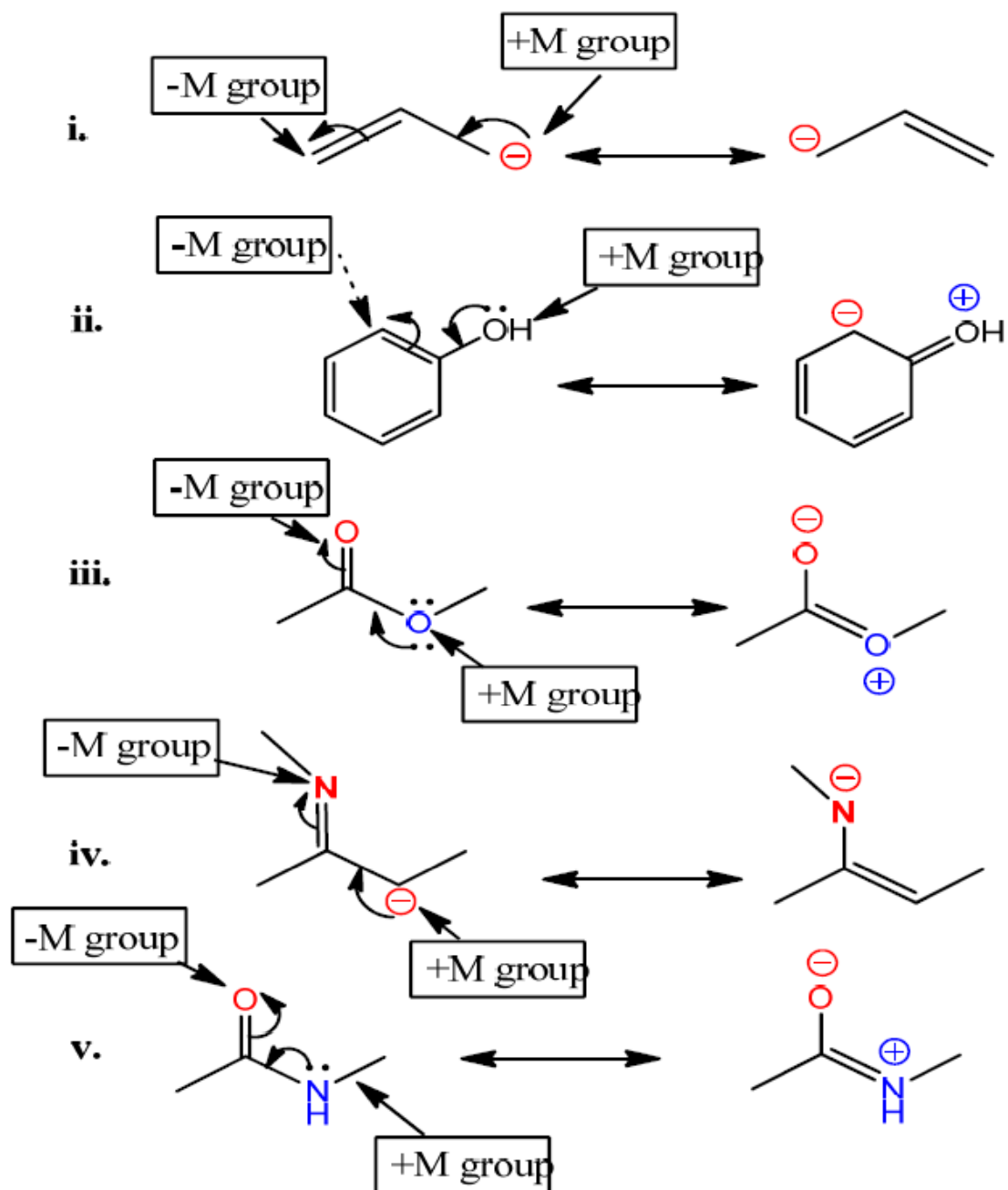
3. A  $\pi$  bond next to a **positive charge**.



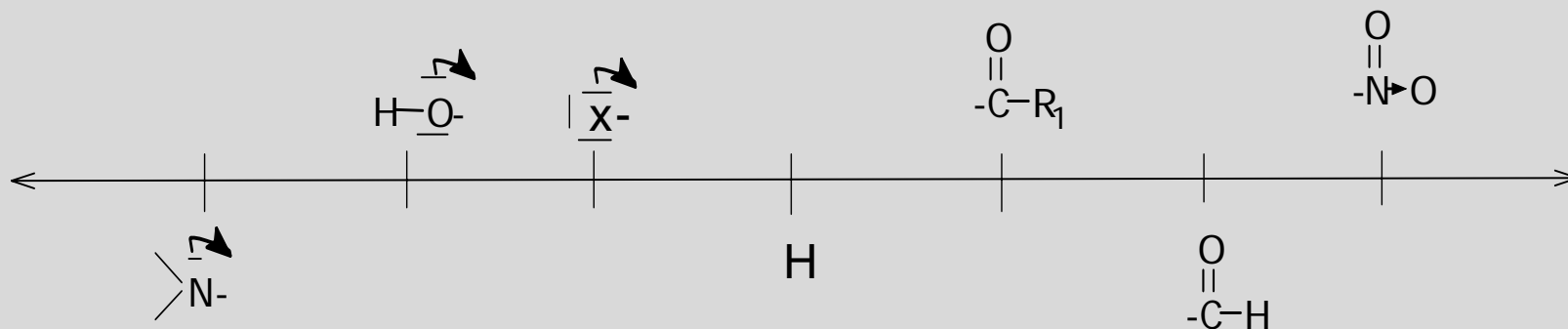
4. A **lone pair or negative charge** next to a **positive charge**



5. A **lone pair or a negative charge** next to a  **$\pi$ -bond** (the lone pair or the negative is separated from the double bond by exactly one single bond)



## Ταξινόμηση του φαινομένου του συντονισμού στους υποκαταστάτες

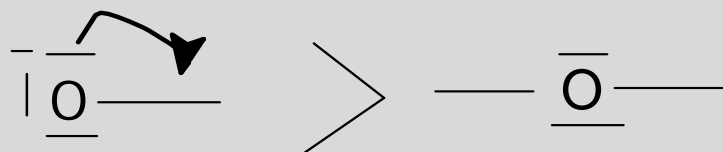


ηλεκτρονιοδότες

ηλεκτρονιοδέκτες

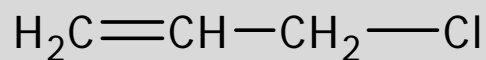
- ✓ Παρατηρούμε ότι τα  $X^-$ ,  $HO^-$ ,  $H_2N^-$ , είναι ηλεκτρονιοδότες στο φαινόμενο συντονισμού με αντίθετη σειρά απ' ότι στο επαγωγικό
- ✓ Η ευχέρεια να δώσουν τα  $2e^-$  (p) μικραίνει όσο το μέγεθος του ατόμου μεγαλώνει  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Το φαινόμενο του συντονισμού αυξάνει όταν το άτομο φέρει αρνητικό φορτίο

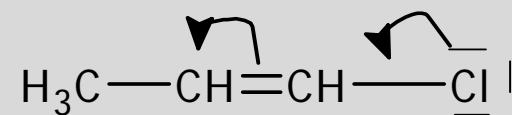


## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1

- Ας συγκρίνουμε την ευκολία απόσπασης του Χλωρίου σε 2 ισομερή



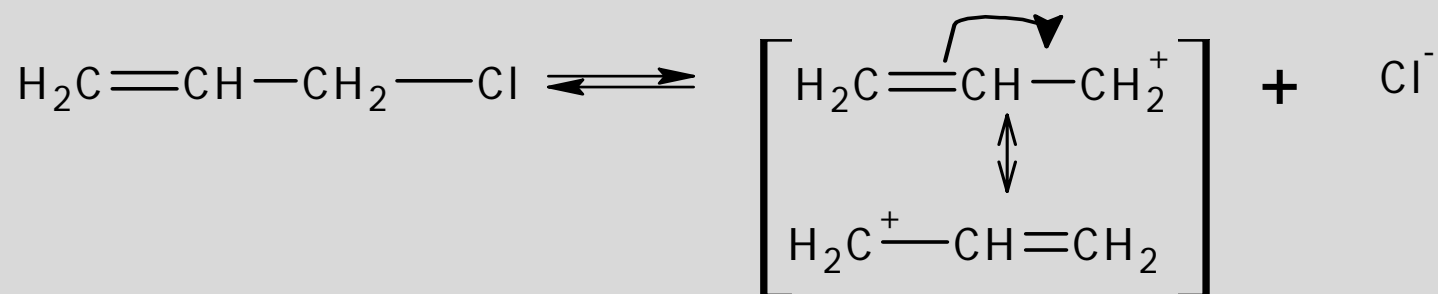
A



B

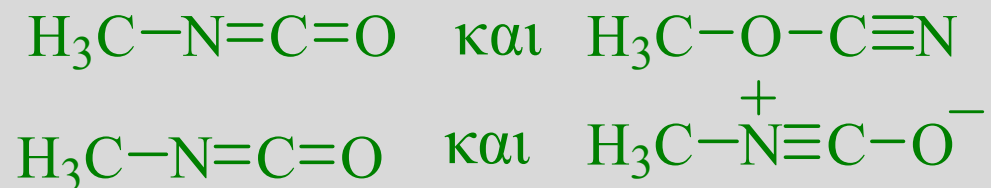
- ✓ Στην περίπτωση του B το φαινόμενο συντονισμού του χλωρίου δίδει στο δεσμό C-Cl ένα χαρακτήρα διπλού δεσμού. Έτσι η απόσπαση του χλωρίου γίνεται δύσκολη

- ✓ Στην περίπτωση του A η απόσπαση διευκολύνεται

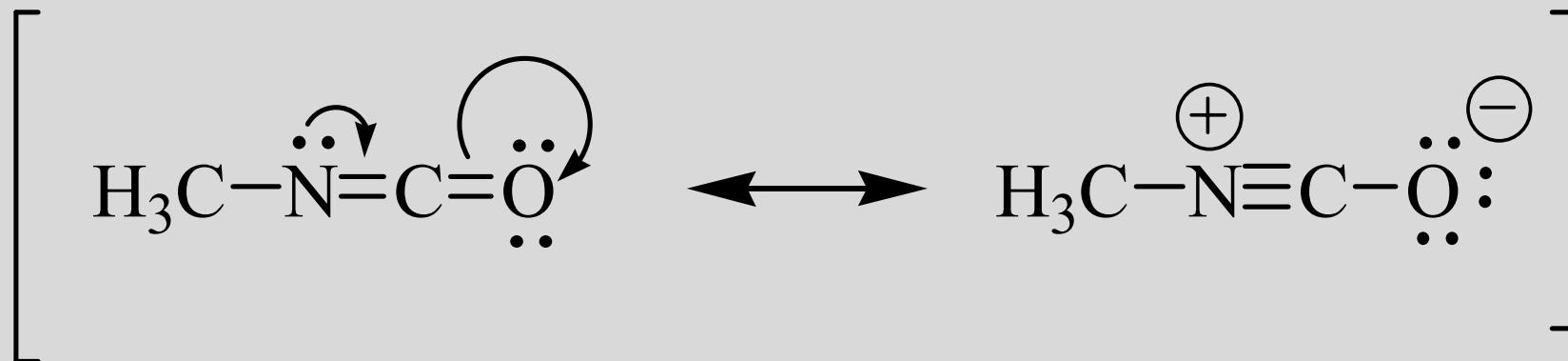
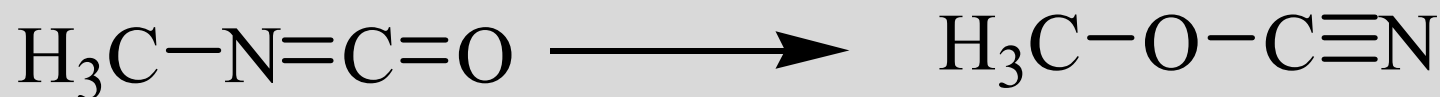


Το σχηματιζόμενο καρβοκατιόν σταθεροποιείται λόγω συντονισμού

Σε ποια από τα παρακάτω ζεύγη οι ενώσεις αποτελούν δομές συντονισμού και γιατί;

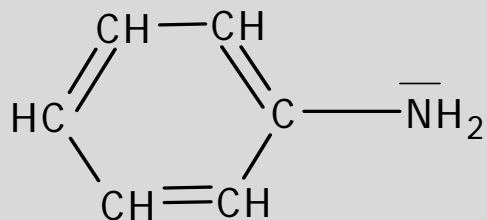


Οι δομές συντονισμού αναφέρονται στη δυνατότητα μετάθεσης ηλεκτρονίων, δεν αναφέρονται σε αλλαγές της θέσης ατόμων.

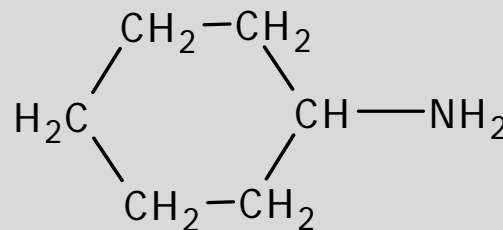


## ■ Επίδραση στις ιδιότητες Οξέων - Βάσεων

Η ανιλίνη (A) είναι λιγότερο βασική από την κυκλοεξυλαμίνη (B) διότι τα  $2e^-$  (p) της ανιλίνης συμμετέχουν στο φαινόμενο συντονισμού



A



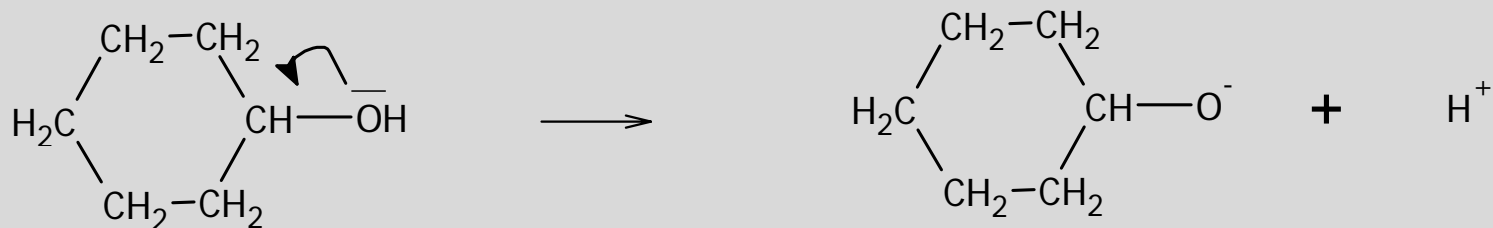
B

Η φαινόλη (A) είναι πιο όξινη από την κυκλοεξανόλη (B) επειδή το ιόν 'φαινάτε' σταθεροποιείται λόγω συντονισμού



B

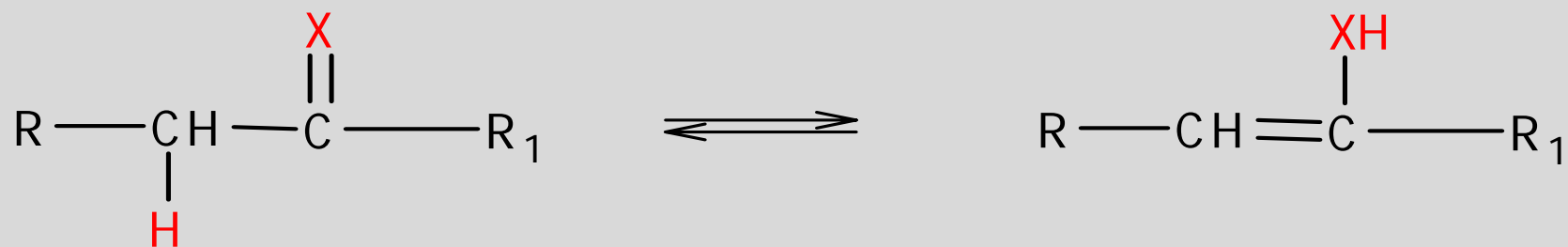
στο  
'κυκλοεξανατε'  
δεν υπάρχει  
φαινόμενο  
συντονισμού



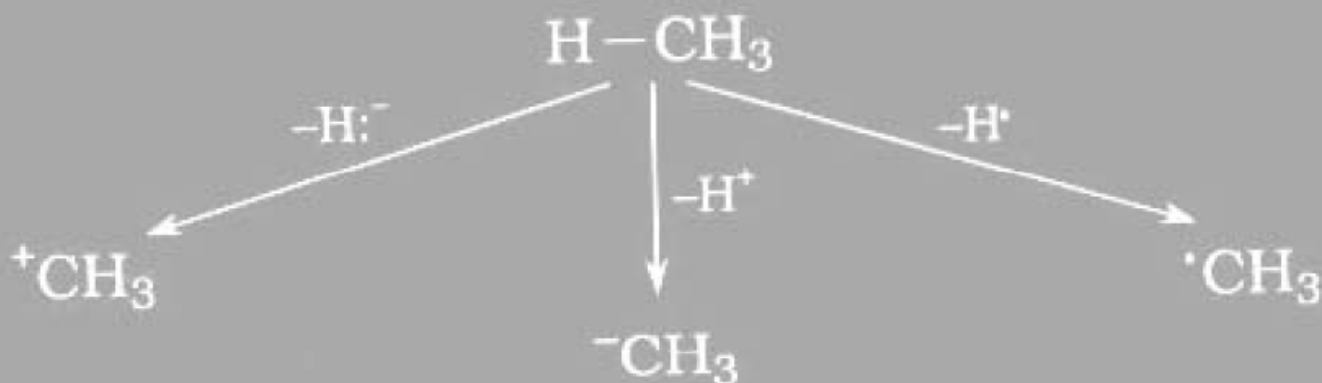
B

▪ Ταυτομέρεια (Ειδική περίπτωση μεσομέρειας)

Είναι η δυνατότητα εύρεσης ενός ατόμου του H σε διαφορετική θέση



## Ενδιάμεσα χημικών αντιδράσεων

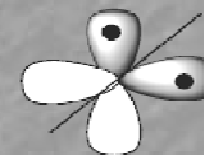
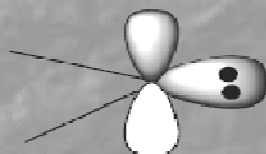
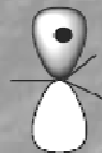
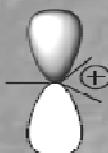


μεθυλοκαρβοκατιόν

μεθυλοκαρβανιόν

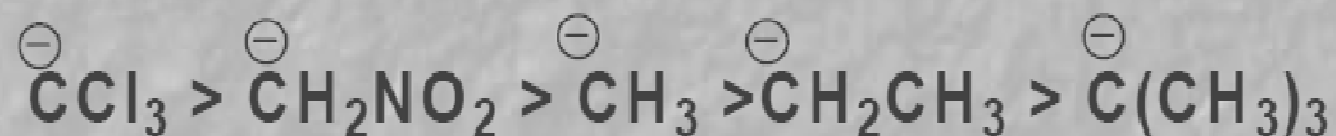
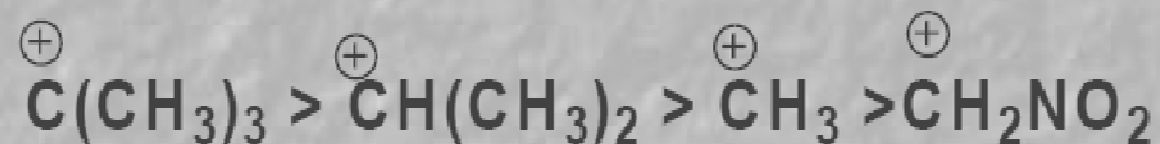
ελεύθερη ρίζα μεθυλίου

- Αποκλίσεις από την τετρασθένεια του άνθρακα:
- Καρβοκατιόντα.
- Καρβανιόντα.
- Ελεύθερες ρίζες.
- Καρβένια.





## Επαγωγική επίδραση



## Συζυγιακή επίδραση

