

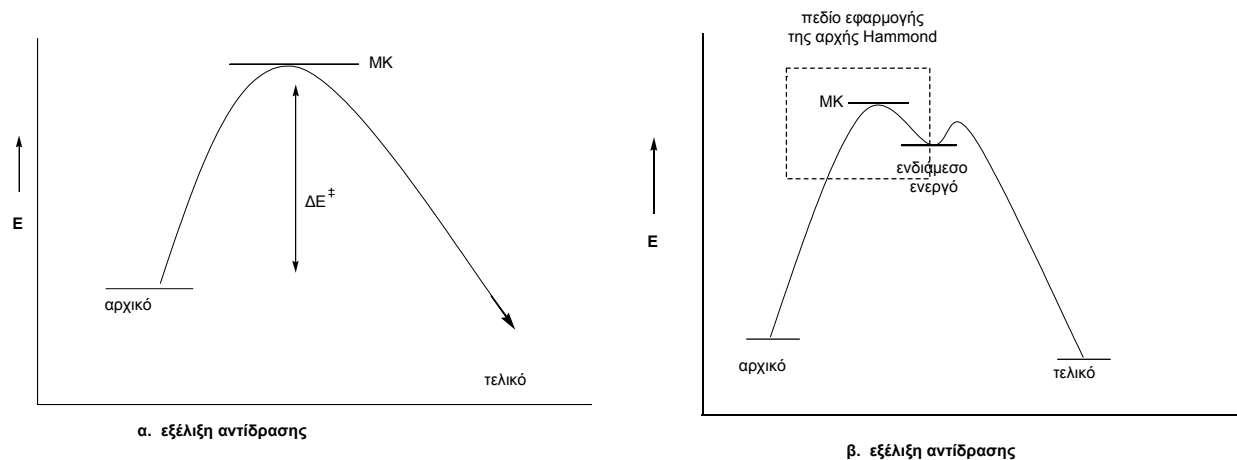
## Δομή και ενεργειακό περιεχόμενο των μεταβατικών καταστάσεων. Υπόθεση Hammond. Αρχή Curtin-Hammett.

Για τους μετασχηματισμούς των μορίων που περιλαμβάνουν τη θραύση δεσμών και το σχηματισμό καινούργιων (αντιδράσεις) είναι γενικά αποδεκτές οι ακόλουθες αντιλήψεις.

► Οι όποιες αλλαγές στη δομή συμβαίνουν σταδιακά και με τρόπο συνεχή και επιπλέον όλες οι ενδιάμεσες καταστάσεις έχουν ένα συγκεκριμένο ενεργειακό περιεχόμενο.

► Κάθε αντιδρών, στα αρχικά στάδια του μετασχηματισμού, απορροφά ενέργεια, δηλαδή κάθε αντιδρών το οποίο μελετάται (που είναι και προϊόν της αντίστροφης αντίδρασης) βρίσκεται σε φρέαρ δυναμικού. Η συνεχής καμπύλη που αναπαριστά την πρόοδο του μετασχηματισμού μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης συναρτήσει του ενεργειακού περιεχομένου της μετασχηματιζόμενης δομής εμφανίζει ένα μέγιστο είτε περισσότερα από ένα τοπικά μέγιστα. Τη δομή που αντιστοιχεί σ' αυτό το μέγιστο ονομάζουμε Μεταβατική Κατάσταση MK ή και TS (Transition State).

► Η διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντος και MK καθορίζει την ταχύτητα με την οποία (υπό τις δεδομένες συνθήκες) θα πραγματοποιηθεί ο μετασχηματισμός, και είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης  $\Delta E^\ddagger$ .



Σχήμα 1. Ενεργειακά διαγράμματα α) κατ' ευθείαν αντίδρασης (π.χ  $S_N2$ )  
β) με ενεργό ενδιάμεσο (π.χ  $S_N1$ )

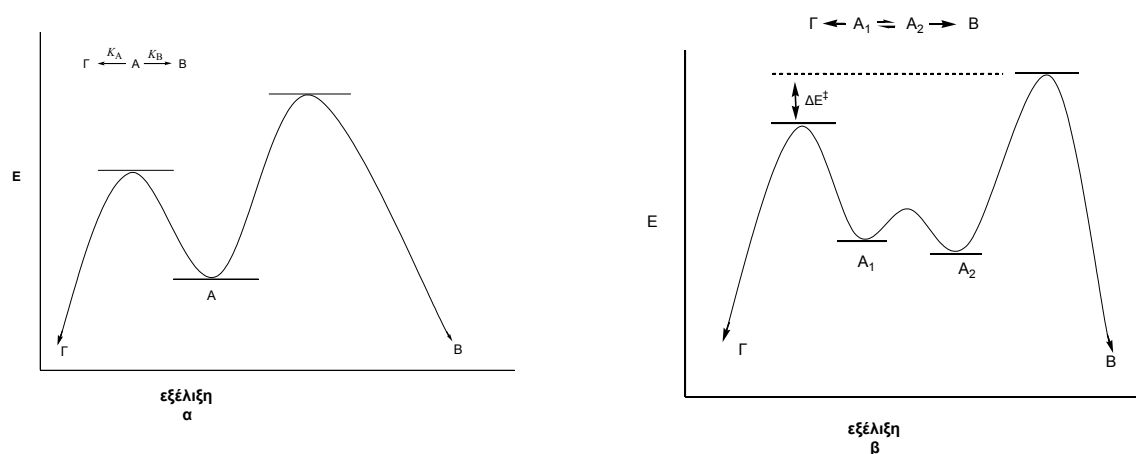
► Μια MK είναι μια ασταθής (μετασταθής δομή) με ελάχιστο χρόνο ζωής, το πολύ όσο και μια μέση περίοδος μοριακής ταλάντωσης π.χ.  $10^{-13}$ . Συνεπώς είναι σχεδόν αδύνατο να παρατηρηθεί και να μελετηθεί ευθέως. Όμως η δομή της MK είναι καθοριστική τόσο για την ταχύτητα (μέσω της  $\Delta E^\ddagger$ ) όσο και για τη δομή των προϊόντων που θα παραχθούν από αυτήν. Για παράδειγμα η κατανόηση και ερμηνεία της στερεοεκλεκτικότητας των αντιδράσεων μπορεί να γίνει μόνο με σύγκριση των δομικών χαρακτηριστικών των MK που παράγουν τα ισομερή: Μια σταθερότερη MK (μικρότερο  $\Delta E^\ddagger$ ) θα παράγει προϊόν ταχύτερα και άρα αυτό θα συσσωρευθεί και θα αποτελέσει το κύριο προϊόν στο μίγμα (εκλεκτικότητα).

► Η αδυναμία άμεσης γνώσης της δομής της ΜΚ παρακάμπτεται μέσω του αξιώματος Hammond το οποίο επιτρέπει τον συσχετισμό της επιθυμητής αλλά απρόσιτης ΜΚ με άλλες δομές που είναι προσιτές (παρατηρήσιμες) υπό την προϋπόθεση ότι ενεργειακά διαφέρουν από την ΜΚ όσο γίνεται λιγότερο. Η αρχική διατύπωση της παραδοχής αυτής από τον ίδιο τον Hammond είναι η ακόλουθη: “Εάν δυο καταστάσεις (όπως π.χ. μια ΜΚ και ένα ασταθές ενδιάμεσο) διαδέχονται άμεσα η μια την άλλη κατά τη διάρκεια ενός μετασχηματισμού και εάν διαφέρουν πολύ λίγο ως προς το ενεργειακό τους περιεχόμενο, τότε η αλληλομετατροπή τους συντελείται με πολύ μικρή αναδιοργάνωση της μοριακής δομής”.

Με βάση τα προλεχθέντα είναι φανερό πως το ασφαλέστερο πεδίο εφαρμογής του αξιώματος είναι η περίπτωση των αντιδράσεων που διέρχονται μέσω ενός ενδιάμεσου υψηλής ενέργειας, όπως φαίνεται στο σχήμα 1β. Τα ενδιάμεσα αυτά (π.χ. ένα καρβοκατιόν πυρηνόφιλης μονομοριακής υποκατάστασης) αν και ασταθή μπορούν να μελετηθούν και τα συμπεράσματα που θα εξαχθούν να επεκταθούν και στη γειτονική ΜΚ και άρα να προκύψει μια εκτίμηση για την ταχύτητα της αντίδρασης. Αυτή η εκτίμηση δεν γίνεται σε απόλυτους όρους αλλά πάντα σχετικά με παρόμοιες αντιδράσεις.

Για παράδειγμα : Καλούμαστε να εξηγήσουμε γιατί σε διαλύτη νερό το tert-βουτυλο ιωδίδιο υδρολύεται ταχύτερα από το ισοπροπυλο ιωδίδιο. Το αξίωμα Hammond μας επιτρέπει να πούμε ότι: το σταθερότερο τριτοταγές κατιόν θα σχηματίζεται μέσω σταθερότερης ΜΚ και άρα ταχύτερα. Έχουμε κάνει βεβαίως την προφανή παραδοχή ότι τα ενδιάμεσα καρβοκατιόντα είναι πολύ δραστικά (κοντά στη στάθμη των ΜΚ) και άρα όποια παράμετρος σταθεροποιεί το κατιόν σταθεροποιεί και την ΜΚ με την οποία σχετίζεται.

Η κατανόηση των φαινομένων εκλεκτικότητας στα προϊόντα που εμφανίζεται όταν μια ουσία μπορεί να αντιδράσει με δυο διαφορετικούς τρόπους και να παράγει δυο διαφορετικά προϊόντα σε άνισες (κατ' αρχήν) ποσότητες είναι προφανώς απαραίτητη για τον έλεγχο των αντιδράσεων ώστε να παράγονται τα επιθυμητά προϊόντα σε μεγάλη απόδοση. Ο λόγος των συγκεντρώσεων των προϊόντων δυο παράλληλων ανταγωνιστικών αντιδράσεων ισούται με τον λόγο των σταθερών ταχύτητας των δυο αντιδράσεων  $B : \Gamma = K_B : K_\Gamma$  , όταν αυτές βρίσκονται υπό κινητικό έλεγχο (Σχήμα 2α) .



Σχήμα 2. Ανταγωνιστικές αντιδράσεις α) μιας αρχικής ουσίας Α β) ενός μίγματος δυο αρχικών ουσιών  $A_1, A_2$  που αλληλομετατρέπονται.

Πολύ συχνά εμφανίζεται μια κατάσταση όπου δυο παράλληλες αντιδράσεις ξεκινούν από διαφορετικές δομές που είναι όμως αλληλομετατρέψιμες (Σχήμα 2β).

Η πλήρης επεξεργασία τέτοιων περιπτώσεων είναι αρκετά σύνθετη αλλά υπό κάποιες προϋποθέσεις μπορεί να εξαχθεί εύκολα ένα εξαιρετικά χρήσιμο γενικό συμπέρασμα που ονομάζεται "αρχή Curtin- Hammett" και μπορεί να διατυπωθεί ως εξής:

"Δυο αλληλομετατρέψιμες ουσίες δίνουν με δυο παράλληλες αντιδράσεις αντίστοιχα προϊόντα σε αναλογίες που καθορίζονται αποκλειστικά από τις ΜΚ των δυο αντιδράσεων , υπό την προϋπόθεση ότι οι δυο ουσίες βρίσκονται σε ταχεία θερμοδυναμική εξισορρόπηση".

Η χρησιμότητα της αρχής Curtin- Hammett γίνεται φανερή στις περιπτώσεις όπου διαμορφομερή αντιδρούν προς διαφορετικά, αντίστοιχα προϊόντα. Επειδή εν γένει στα διαμορφομερή τόσο οι διαφορές ενεργειακού περιεχομένου όσο και το φράγμα δυναμικού που τα χωρίζει κατά την αλληλομετατροπή τους είναι μικρά σε σύγκριση με τις ενέργειες ενεργοποίησης των αντιδράσεων που ακολουθούν, ισχύει η προϋπόθεση της εύκολης εξισορρόπησης των αρχικών δομών που θέτει η αρχή Curtin- Hammett.

Είναι δυνατό λοιπόν η αρχή να διατυπωθεί και ως εξής: "Η θέση ισορροπίας των διαμορφομερών δεν επηρεάζει την αναλογία των προϊόντων που προκύπτουν αντιστοίχως από αυτά".

Με βάση τα παραπάνω μπορεί να γίνει εύκολα αντιληπτό γιατί π.χ. δεν είναι δυνατό να προσδιορισθεί το ποσοστό ενόλης σε μια κετο-ενολική ισορροπία μέσω απλής τιτλοδότησης με  $\text{Br}_2$ . Μολονότι το  $\text{Br}_2$  αντιδρά πολύ γρήγορα με ενόλες η αλληλομετατροπή ενόλης- κετόνης είναι ακόμη πιο γρήγορη υπό τις συνήθεις συνθήκες (κατάλυση από οξύ), ώστε το αποτέλεσμα της τιτλοδότησης να μην αντιστοιχεί στο αρχικό ποσοστό ενόλης.