

## ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΑ ΚΕΦΑΛΑΙΟΥ

- 1.1 Άτομα, Ηλεκτρόνια και Τροχιακά 2
  - Οργανική Χημεία: Τα πρώτα χρόνια 4
- 1.2 Ιοντικοί Δεσμοί 8
- 1.3 Ομοιοπολικοί Δεσμοί, Δομές Lewis και Κανόνες της Οκτάδας 10
- 1.4 Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί, Ηλεκτρωνητικότητα και Διπολική Ροπή Δεσμού 14
  - Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού 17
- 1.5 Τυλικό Φορτίο 18
- 1.6 Συντακτικοί Τύποι Οργανικών Ενώσεων: Ισομέρεια 21
- 1.7 Συντονισμοί και Καμπυλόγραμμα Βέλη 26
- 1.8 Θειούχες και Φωσφορούχες Οργανικές Ενώσεις και Κανόνες της Οκτάδας 31
- 1.9 Γεωμετρία Μορίων 33
  - Μοριακά Μοντέλα και Μοριακή Μοντελοποίηση 35
- 1.10 Μοριακή Διπολική Ροπή 37
- 1.11 Κινήσεις Καμπυλόγραμμων Βελών και Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων 38
- 1.12 Οξέα και Βάσεις κατά Brønsted-Lowry 41
- 1.13 Πως η Δομή Επηρεάζει την Οξύτητα 45
- 1.14 Οξεοβασική Ισορροπία 50
- 1.15 Οξέα και Βάσεις κατά Lewis 54
- 1.16 Ανακεφαλαίωση 56
- Προβλήματα 60**
- Περιγραφικό Μέρος και Ερμηνευτικές Ασκήσεις 1:**  
Συντακτικοί Τύποι Αμιδίων κατά Lewis 65

Υπάρχει μία τάξη μετεωριτών που χαρακτηρίζονται “ανθρακούχοι” και φέρνουν στη Γη οργανικές ενώσεις τόσο περίπλοκες, όσο και ηξανθίνη, μια εκ των βάσεων του DNA.

©Paul Fleet/Getty Images

## Η δομή καθορίζει τις ιδιότητες

Ένα αναδυόμενο και φιλόδοξο πεδίο ερευνών καλείται «Η Μεγάλη Ιστορία». Θα μπορούσε επίσης, να ονομαστεί «Η Ιστορία των Πάντων» καθώς καλύπτει την περίοδο από τη δημιουργία του σύμπαντος κατά το “Big Bang” 13 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, μέχρι και σήμερα. Κατά την διάρκεια των πρώτων δευτερολέπτων της δημιουργίας τους σύμπαντος, πρωτόνια και ηλεκτρόνια συνδυάζονταν δημιουργώντας άτομα υδρογόνου και ηλίου. Έπειτα, περίπου 4.7 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, βαρυτικές δυνάμεις γύρω από ένα αστέρι προκάλεσαν στην υλη γύρω από αυτό να λάβει τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που σήμερα αναγνωρίζουμε ως το ηλιακό μας σύστημα. Η Γη τοποθετήθηκε σε ιδανική απόσταση από τον Ήλιο που επιτρέπει τον αυθόρμητο σχηματισμό μορίων, μοριακών συγκροτημάτων, αναπαραγωγή αυτών των συγκροτημάτων και ούτω καθεξής. Οι πρώτοι ζωντανοί οργανισμοί εμφανίστηκαν στη Γη 4 δισεκατομμύρια χρόνια πριν, τα πρώτα πιθηκόμορφα ζώα 10 εκατομμύρια χρόνια πριν, ενώ ο σύγχρονος άνθρωπος εμφανίζεται μόλις 100.000 χρόνια πριν.

Ένας Νεάντερταλ που κοιτάζει τον βραδινό ουρανό δεν αποτελεί επιστήμη αλλά μπορεί να οδηγήσει σε αυτήν – ένα οργανωμένο σύστημα γνώσεων που βασίζεται στο πείραμα και τη θεωρία. Η Αστρονομία θεωρείται ως η παλαιότερη επιστήμη

άλλα περιοριζόταν στη μελέτη του νυχτερινού ουρανού μέχρι την εφεύρεση του τηλεσκοπίου το 1608, το οποίο στράφηκε προς τον νυχτερινό ουρανό από τον Γαλιλαίο ένα χρόνο αργότερα. Οι Χημικοί, ωστόσο, αποκαλούν το πεδίο τους ως «Η Κεντρική Επιστήμη» λόγω της σχέσης της Χημείας με την Φυσική από τη μία μεριά και με τη Βιολογία από την άλλη. Κατά παρόμοιο τρόπο, ανάμεσα στις επιμέρους κατευθύνσεις της Χημείας, η Οργανική χημεία θα μπορούσε να θεωρηθεί κεντρική. Η Οργανική χημεία επιστρατεύει βασικές αρχές του φυσικού κόσμου για την ερμηνεία των σχέσεων που συνδέουν τη δομή και τις ιδιότητες των ενώσεων με βάση τον άνθρακα – το στοιχείο με την πιο πολύπλευρη χημεία.

Το κεφάλαιο αυτό ξεκινά με την κατανόηση της σχέσης ανάμεσα στη δομή και τις ιδιότητες εξετάζοντας τις βασικές αρχές της προσέγγισης κατά Lewis για τις μοριακές δομές και τους μοριακούς δεσμούς και περιγράφει τους διάφορους τρόπους γραφικής αναπαράστασης των μοριακών δομών. Επίσης, επανεξετάζει οξεοβασικές χημικές αρχές ως εργαλείο για την κατανόηση της επίδρασης της δομής στις ιδιότητες. Είναι ακριβώς αυτή η σχέση δομής/ιδιότητας που καθιστά την οργανική χημεία τόσο σημαντική. Το ίδιο άτομο (ο άνθρακας) βρίσκεται σε πολλούς δομικούς τύπους, σε αμέτρητες ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες και με μεγάλη ποικιλομορφία στο βαθμό που εκδηλώνεται μια συγκεκριμένη ιδιότητα. Αυτό που είναι πραγματικά αξιοσημείωτο είναι ότι ένας μικρός αριθμός θεμελιωδών αρχών επαρκεί για να συνδέσει τη δομή μιας ουσίας με τις ιδιότητες της.

## 1.1 Άτομα, Ηλεκτρόνια και Τροχιακά

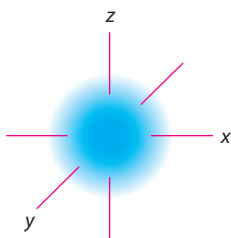
Πριν συζητηθούν η δομή και οι δεσμοί των μορίων, ας επανεξετάσουμε κάποιες θεμελιώδεις αρχές της δομής των ατόμων. Κάθε στοιχείο χαρακτηρίζεται από ένα μοναδικό **ατομικό αριθμό  $Z$** ,\* ο οποίος ισούται με τον αριθμό των πρωτονίων που περιέχονται στον πυρήνα του ατόμου. Ένα ουδέτερο άτομο έχει ίσο αριθμό πρωτονίων που είναι θετικά φορτισμένα, και ηλεκτρονίων που είναι αρνητικά φορτισμένα.

Τα ηλεκτρόνια θεωρούνταν σωματίδια από την ανακάλυψή τους το 1897 μέχρι και το 1924, όταν ο Γάλλος Φυσικός Louis de Broglie πρότεινε πως τα ηλεκτρόνια μπορεί να κατέχουν επίσης και ιδιότητες κύματος. Δύο χρόνια αργότερα ο Erwin Schrödinger έκανε το επόμενο βήμα και υπολόγισε την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου ενός ατόμου υδρογόνου χρησιμοποιώντας εξισώσεις που αντιμετώπιζαν το ηλεκτρόνιο ως κύμα. Έτσι, αντί να λάβει μία τιμή ενέργειας, έλαβε μια σειρά τιμών, όπου κάθε τιμή αντιστοιχούσε σε μια διαφορετική μαθηματική περιγραφή του κύματος του ηλεκτρονίου. Το σύνολο αυτών των μαθηματικών περιγραφών ονομάστηκε **κυματοσυνάρτηση** και συμβολίζεται με το ελληνικό γράμμα  $\psi$ .

Σύμφωνα με την αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg, δεν μπορεί να προβλεφθεί η ακριβής θέση ενός ηλεκτρονίου, αλλά μόνο η πιθανότερη θέση αυτού. Η πιθανότητα ενός ηλεκτρονίου να βρίσκεται σε μια συγκεκριμένη θέση γύρω από έναν πυρήνα (κατανομή πιθανότητας) δίνεται από το τετράγωνο της κυματοσυνάρτησης ( $\psi^2$ ) για τη θέση αυτή. Το Σχήμα 1 αναπαριστά την πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου σε διάφορα σημεία ενός ατόμου υδρογόνου όταν αυτό βρίσκεται στη χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση (θεμελιώδη κατάσταση). Όσο πιο σκούρο είναι το χρώμα σε μία περιοχή, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στη θέση αυτή. Η πιθανότητα αυτή είναι μεγαλύτερη κοντά στον πυρήνα και μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από αυτόν χωρίς όμως ποτέ να γίνει μηδέν.

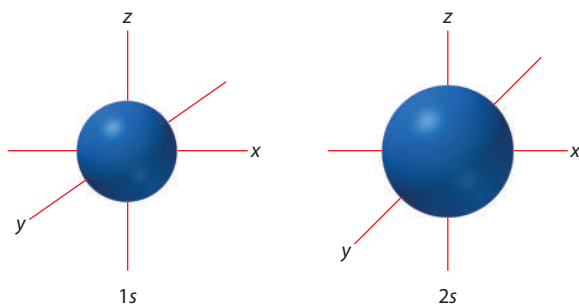
Οι κυματοσυναρτήσεις καλούνται επίσης και **τροχιακά**. Για ευκολία, οι χημικοί χρησιμοποιούν τον όρο “τροχιακό” με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Το σχέδιο στο Σχήμα 1 συχνά λέμε ότι αναπαριστά ένα τροχιακό. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν και άλλα παρόμοια σχήματα και ο όρος “τροχιακό” θα χρησιμοποιηθεί και για αυτά.

Για την περιγραφή ενός τροχιακού απαιτούνται το σχήμα, το μέγεθος και η κατεύθυνσή του. Στο Σχήμα 1.1 φαίνεται ένα σφαιρικός συμμετρικό τροχιακό και τέτοιου τύπου καλούνται  $s$  τροχιακά. Ο **κύριος κβαντικός αριθμός  $n$**  ( $n = 1, 2, 3$ , κλπ.) προηγείται του γράμματος  $s$  και υποδεικνύει τη **στιβάδα (shell)** στην οποία βρίσκεται το ηλεκτρόνιο και σχετίζεται με την ενέργεια του τροχιακού. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο σε ένα  $1s$  τροχιακό έχει χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με ένα ηλεκτρόνιο σε ένα  $2s$  τροχιακό καθώς το πρώτο είναι πιθανότερο να βρίσκεται κοντύτερα στον πυρήνα και συγκρατείται ισχυρότερα από αυτόν από ότι ένα ηλεκτρόνιο στο πιο απομακρυσμένο  $2s$  τροχιακό.



**Σχήμα 1.1** Η πιθανότητα κατανομής ( $\psi^2$ ) για ένα ηλεκτρόνιο σε ένα  $1s$  τροχιακό.

\* Οι λέξεις με έντονη γραφή μπορούν να βρεθούν στο Γλωσσάριο στο τέλος του βιβλίου πριν το ευρετήριο.



**Σχήμα 1.2** Οι διαχωριστικές επιφάνειες των 1s και 2s τροχιακών.

Ένα τροχιακό συνήθως αναπαρίσταται με τη διαχωριστική επιφάνεια (boundary surface) του παρά με την πιθανότητα κατανομής ενός ηλεκτρονίου στο χώρο αυτό, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2 για τα τροχιακά 1s και 2s. Ως διαχωριστική επιφάνεια ορίζεται η επιφάνεια που οριοθετεί-εσωκλείει την περιοχή που η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι >95%. Το σχήμα μιας διαχωριστικής επιφάνειας συχνά καλείται και τροχιακό, όπως και η αντίστοιχη κατανομή πιθανότητας από την οποία έχει προέλθει.

Ένα άτομο υδρογόνου ( $Z = 1$ ) έχει ένα ηλεκτρόνιο, ενώ ένα άτομο ηλίου ( $Z = 2$ ) έχει δύο. Το μοναδικό ηλεκτρόνιο του υδρογόνου καταλαμβάνει ένα 1s τροχιακό, όπως και τα δύο ηλεκτρόνια του ηλίου. Έτσι, οι ηλεκτρονιακές τους δομές γράφονται ως εξής:

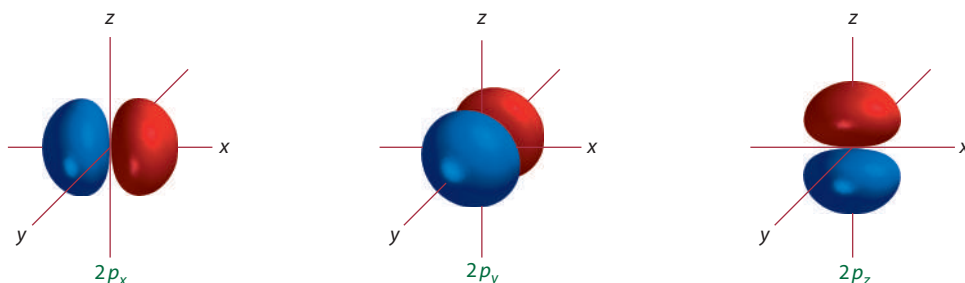


Τα ηλεκτρόνια εκτός από το αρνητικό τους φορτίο έχουν επίσης και την ιδιότητα της **ιδιοπεριστροφής** ή **σπιν**. Ο **κβαντικός αριθμός του σπιν** ενός ηλεκτρονίου λαμβάνει τις τιμές  $+\frac{1}{2}$  ή  $-\frac{1}{2}$ . Σύμφωνα με την **απαγορευτική αρχή του Pauli**, δύο ηλεκτρόνια μπορούν να βρίσκονται στο ίδιο ατομικό τροχιακό μόνο εάν έχουν αντίθετα (αντιπαράλληλα ή συζευγμένα) σπιν. Για το λόγο αυτό κάθε τροχιακό μπορεί να περιέχει μόνο μέχρι δύο ηλεκτρόνια. Συνεπώς, το τρίτο ηλεκτρόνιο του λιθίου ( $Z = 3$ ) δεν μπορεί να τοποθετηθεί στο 1s τροχιακό του στοιχείου που ήδη περιέχει δύο ηλεκτρόνια και έτσι καταλαμβάνει ένα τροχιακό υψηλότερης ενέργειας, το 2s. Έτσι, η ηλεκτρονιακή δομή του λιθίου διαμορφώνεται ως εξής:



Η **περίοδος** ή **σειρά** του Περιοδικού Πίνακα στην οποία ανήκει ένα στοιχείο αντιστοιχεί στον κύριο κβαντικό αριθμό της υψηλότερης ενεργειακά κατειλημμένης στιβάδας του στοιχείου αυτού. Έτσι, το υδρογόνο και το ήλιο ( $n = 1$ ) ανήκουν στην πρώτη περίοδο ενώ το λίθιο ( $n = 2$ ) ανήκει στην δεύτερη.

Στη συνέχεια, με το βηρύλλιο ( $Z = 4$ ) καταλαμβάνεται πλήρως το τροχιακό 2s, και ξεκινώντας με το βόριο τα επόμενα ατομικά τροχιακά που καταλαμβάνονται είναι τα  $2p_x$ ,  $2p_y$  και  $2p_z$ . Τα τρία αυτά τροχιακά είναι ίσης ενέργειας και διευθετούνται στο χώρο διατηρώντας ορθές γωνίες μεταξύ τους. Κάθε  $p$  τροχιακό αποτελείται από δύο λοβούς όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3. Στα  $p$  τροχιακά παρατηρούνται περιοχές



**Σχήμα 1.3** Οι οριακές επιφάνειες των 2p τροχιακών. Η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο στον πυρήνα. Οι δύο λοβοί κάθε τροχιακού υποδεικνύονται με διαφορετικό χρώμα. Το επίπεδο yz αποτελεί κομβική επιφάνεια για το  $2p_x$  τροχιακό. Η πιθανότητα να βρεθεί ένα  $2p_x$  ηλεκτρόνιο στο επίπεδο yz είναι μηδέν. Αντίστοιχα, το επίπεδο xz αποτελεί κομβική επιφάνεια για το  $2p_y$  τροχιακό, και το επίπεδο xy αποτελεί κομβική επιφάνεια για το  $2p_z$  τροχιακό.

Ο περιοδικός πίνακας των στοιχείων μπορεί να βρεθεί στο τέλος του βιβλίου.

Υπάρχουν κι άλλοι τρόποι για την υπόδειξη των περιοχών ενός τροχιακού όπου τα πρόσημα της κυματοσυνάρτησης είναι αντίθετα. Κάποιοι συμβολίζουν τον έναν λοβό ενός  $p$  τροχιακού + και τον άλλο -. Άλλοι χρωματίζουν τον ένα λοβό και αφήνουν τον άλλο κενό. Ωστόσο, όταν η υπόδειξη αυτών των περιοχών δεν είναι απαραίτητη, δεν γίνεται καμία διαφοροποίηση ανάμεσα στους δύο λοβούς.

## Οργανική χημεία: Τα πρώτα χρόνια

Οι χημικοί του 18ου αιώνα θεωρούσαν ότι η επιστήμη τους αποτελούταν από δύο κλάδους. Ο ένας κλάδος ασχολούταν με την ουσίες που προέκυπταν από φυσικές ή ζωντανές πηγές και ονομαζόταν *οργανική χημεία*, ενώ ο άλλος κλάδος ασχολούταν με ουσίες που προέρχονταν από άψυχη ύλη, όπως τα ορυκτά, και ονομαζόταν *ανόργανη χημεία*. Με τον καιρό, με ανάλυση μέσω καύσης διαπιστώθηκε ότι οι ενώσεις που προέρχονταν από φυσικές πηγές περιείχαν άνθρακα, και τότε προέκυψε ένας νέος ορισμός για την οργανική χημεία: Η οργανική χημεία είναι η μελέτη των ενώσεων που περιέχουν άνθρακα. Αυτός είναι ο ορισμός που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα.

Κατά τις αρχές του 19ου αιώνα όλο και περισσότεροι επιστήμονες ασπάστηκαν το δόγμα της "ζωτικότητας" (vitalism), το οποίο υποστήριζε ότι οι ζωντανοί οργανισμοί περιείχαν κάτι που ονομαζόταν "ζωτική δύναμη" η οποία απουσίαζε από τα άψυχα όντα. Οι ουσίες που προέρχονταν από ζωντανούς οργανισμούς (οργανικές) θεωρούνταν εντελώς διαφορετικές από τις ανόργανες ουσίες. Επίσης, θεωρούνταν ότι οι ανόργανες ενώσεις μπορούσαν να συντεθούν στο εργαστήριο ενώ οι οργανικές όχι – τουλάχιστον όχι από ανόργανη ύλη.

Το 1823, ο Friedrich Wöhler, αφού ολοκλήρωσε τις σπουδές του στην Ιατρική στη Γερμανία, πέρασε ένα χρόνο στην Στοκχόλμη υπό την εποπτεία ενός από τους σημαντικότερους χημικούς εκείνης της εποχής, του Jöns Jacob Berzelius. Ο Wöhler στη συνέχεια ακολούθησε μια διακεκριμένη καριέρα, το μεγαλύτερο μέρος της οποίας το πέρασε στο Πανεπιστήμιο του Göttingen. Έγινε ιδιαίτερα γνωστός για μια δημοσίευσή του το 1828 στην οποία επισήμανε ότι, εξατμίζοντας ένα υδατικό διάλυμα κυανικού αμμωνίου, έλαβε "άχρωμους, διαυγείς κρυστάλλους με μήκος που συχνά ξεπερνούσε τη μία ίντσα". Οι κρύσταλλοι αυτοί δεν ήταν κυανικό αμμώνιο αλλά ουρία.



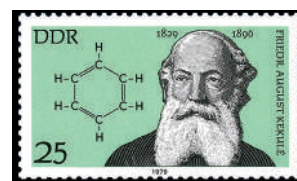
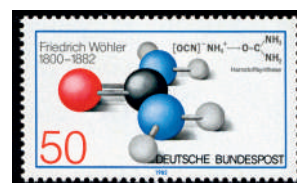
Εκείνον τον καιρό αυτή η μετατροπή ήταν αξιοσημείωτη καθώς από ένα ανόργανο άλας (κυανικό αμμώνιο) προέκυψε η ουρία, μια γνωστή οργανική ένωση που είχε απομονωθεί προηγουμένως από τα ούρα. Η παρατήρηση αυτή ήταν ένα πρώτο σημαντικό βήμα προς την ανατροπή της φιλοσοφίας της ζωτικότητας (vitalism). Παρόλο που ο Wöhler δεν έκανε κάποια σημαντική δήλωση για την σχέση της ανακάλυψης του με τη ζωτικότητα, μέσα στα επόμενα χρόνια η επιστήμη της οργανικής χημείας ξεπέρασε τη ζωτικότητα. Οι τομείς που ενδιέφεραν τον Wöhler και τον Berzelius δεν είχαν σχέση με τη ζωτικότητα. Ο Berzelius ενδιαφερόταν για περιπτώσεις όπου δύο διαφορετικά υλικά

είχα την ίδια στοιχειακή σύσταση, και επινόησε τη λέξη *ισομερή* για τα υλικά αυτά. Η παρατήρηση του Wöhler, ότι μια ανόργανη ένωση (κυανικό αμμώνιο) με μοριακό τύπο  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  μπορούσε να μετατραπεί σε μία οργανική ένωση (ουρία) με τον ίδιο μοριακό τύπο, συσχετιζόταν επίσης με την έννοια της ισομέρειας.

Στην έννοια της ισομέρειας εντοπίζεται η πηγή της *δομικής θεωρίας* – η άποψη ότι μια ουσία χαρακτηρίζεται μοναδικά από μια συγκεκριμένη διάταξη ατόμων. Το κυανικό αμμώνιο και η ουρία είναι δύο διαφορετικές ενώσεις ακριβώς επειδή έχουν διαφορετικές δομές.

Τρεις επιστήμονες στα μέσα του 19ου αιώνα, ο August Kekulé, ο Archibald S. Couper και ο Alexander M. Butlerov ξεχώρισαν γιατί ο καθένας ανεξάρτητα πρότεινε βασικά στοιχεία της δομικής θεωρίας. Τα στοιχειώδη χαρακτηριστικά της θεωρίας του Kekulé, η οποία διατυπώθηκε το 1858 στην Χαϊδελβέργη όπου και δίδασκε, ήταν ότι ο άνθρακας μπορούσε να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς και είχε την δυνατότητα να συνδέεται με άλλους άνθρακες με σκοπό τον σχηματισμό μακριών αλυσίδων. Η ύπαρξη των ισομερών ήταν δυνατή (όπως ο μοριακός τύπος  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  που ισχύει και για το κυανικό αμμώνιο και την ουρία), γιατί η ίδια στοιχειακή σύνθεση μπορεί να αντιστοιχεί σε πολλούς συνδυασμούς ατόμων και δεσμών. Λίγο αργότερα, ο Couper, ένας Σκωτσέζος που εργαζόταν στο École de Médecine στο Παρίσι, και ο Butlerov, ένας Ρώσος χημικός στο Πανεπιστήμιο του Καζάν, πρότειναν παρόμοιες θεωρίες.

Στα τέλη του 19ου αιώνα και στις αρχές του 20ού, οι θεωρίες των μοριακών δομών και δεσμών βασίστηκαν περισσότερο στην επιστήμη της φυσικής, λόγω σημαντικών ανακαλύψεων που πραγματοποιήθηκαν εκείνον τον καιρό όσον αφορά τα άτομα και τα ηλεκτρόνια. Πολλές από αυτές τις θεωρίες περιγράφονται στη αρχή αυτού του υποκεφαλαίου.



(Αριστερά & πάνω δεξιά): ©David Tietz / Editorial Image, LLC.  
(κάτω δεξιά): ©H.S. Photos/Alamy Stock Photo

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1

Οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των πρώτων δώδεκα στοιχείων του περιοδικού πίνακα

Στοιχείο	Ατομικός αριθμός $Z$	Αριθμός ηλεκτρονίων στο αντίστοιχο τροχιακό					
		$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	$3s$
Υδρογόνο	1	1					
Ήλιο	2	2					
Λίθιο	3	2	1				
Βηρύλλιο	4	2	2				
Βόριο	5	2	2	1			
Άνθρακας	6	2	2	1	1		
Άζωτο	7	2	2	1	1	1	
Οξυγόνο	8	2	2	2	1	1	
Φθόριο	9	2	2	2	2	1	
Νέο	10	2	2	2	2	2	
Νάτριο	11	2	2	2	2	2	1
Μαγνήσιο	12	2	2	2	2	2	2

όπου η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο και η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στη περιοχή αυτή γίνεται μηδέν. Οι περιοχές αυτές καλούνται **κομβικές επιφάνειες** και όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.3 βρίσκονται ανάμεσα στους δύο λοβούς ενός  $p$ -τροχιακού που απεικονίζονται με διαφορετικό χρώμα υποδηλώνοντας το διαφορετικό πρόσημο της κυματοσυνάρτησης στις δυο περιοχές.

Οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των πρώτων 12 στοιχείων, από το υδρογόνο μέχρι το μαγνήσιο, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Κατά την συμπλήρωση των  $2p$  τροχιακών, αρχικά τοποθετείται ένα ηλεκτρόνιο με ίδιο σπιν στο κάθε  $p$  τροχιακό και στη συνέχεια τα τροχιακά συμπληρώνονται με ηλεκτρόνια να τοποθετούνται με αντίθετο σπιν στις κενές θέσεις. Η γενική αυτή αρχή ηλεκτρονιακής πλήρωσης τροχιακών ίδιας ενέργειας είναι γνωστή ως **κανόνας του Hund**. Από τα στοιχεία του Πίνακα 1.1 το υδρογόνο, ο άνθρακας, το άζωτο και το οξυγόνο έχουν ιδιαίτερη σημασία στην οργανική Χημεία, καθώς αμέτρητες οργανικές ενώσεις περιέχουν άζωτο, οξυγόνο ή και τα δύο αυτά στοιχεία μαζί, ενώ όλες περιέχουν απαραίτητα άνθρακα.

Γενικά είναι χρησιμότερο να αναφερόμαστε στα **ηλεκτρόνια σθένους** ενός ατόμου. Τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου και είναι αυτά που είναι πιθανότερο να συμμετέχουν σε χημικούς δεσμούς και αντιδράσεις του ατόμου. Για τα στοιχεία της δεύτερης σειράς του Περιοδικού Πίνακα τα ηλεκτρόνια αυτά βρίσκονται στα τροχιακά  $2s$  και  $2p$ . Καθώς τα τροχιακά αυτά είναι τέσσερα ( $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ ), ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων σθένους που μπορεί να έχει ένα άτομο της δεύτερης σειράς στην **στιβάδα σθένους** του είναι 8. Το νέο έχει 8 ηλεκτρόνια σθένους, άρα και πλήρως κατειλημμένα  $2s$  και  $2p$  τροχιακά, και συμπληρώνει την δεύτερη σειρά του περιοδικού πίνακα. Στα **στοιχεία των κύριων ομάδων** ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους τους είναι ίδιος με τον αριθμό της ομάδας του περιοδικού πίνακα στην οποία ανήκουν.

### Πρόβλημα 1.1

Πόσα ηλεκτρόνια έχει ένα άτομο άνθρακα; Πόσα από αυτά είναι ηλεκτρόνια σθένους; Ποιο στοιχείο της τρίτης σειράς του περιοδικού πίνακα έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους με τον άνθρακα;

Λεπτομερείς λύσεις για όλα τα προβλήματα μπορούν να βρεθούν στο Εγχειρίδιο Λύσεων (Student Solution Manual). Οι λύσεις συνοδεύονται από σχόλια αλλά και συμβουλές για την επίλυση παρόμοιων προβλημάτων.

Αφού συμπληρωθούν τα τροχιακά  $2s$  και  $2p$ , το επόμενο τροχιακό είναι το  $3s$  και ακολουθούν τα τροχιακά  $3p_x, 3p_y$  και  $3p_z$ . Τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αυτά τα τροχιακά βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα και συνεπώς είναι σε υψηλότερη ενέργεια σε σχέση με τα  $2s$  και  $2p$  τροχιακά.

Προβλήματα που περιλαμβάνουν πολλά μέρη συνοδεύονται από υποδειγματική λύση του πρώτου μέρους τους.

### Πρόβλημα 1.2

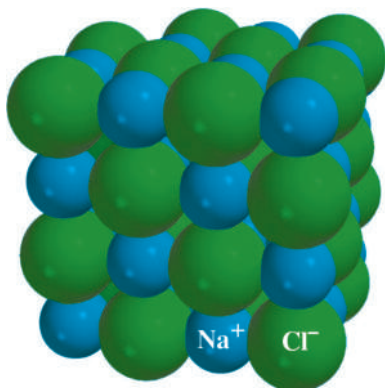
Με τη βοήθεια του περιοδικού πίνακα να γραφούν οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις όλων των στοιχείων της τρίτης περιόδου.

**Υποδειγματική Λύση** Η τρίτη περίοδος ξεκινά με το στοιχείο νάτριο και τελειώνει με το στοιχείο αργό. Ο ατομικός αριθμός του νατρίου είναι 11, άρα το νάτριο έχει 11 ηλεκτρόνια. Ο μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων που χωράνε τα τροχιακά  $1s$ ,  $2s$  και  $2p$  είναι 10. Άρα το εντέκατο ηλεκτρόνιο του νατρίου καταλαμβάνει ένα  $3s$  τροχιακό. Έτσι, η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για το νάτριο διαμορφώνεται ως εξής:  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^2 3s^1$ .

Το νέο, στη δεύτερη περίοδο, και το αργό, στην τρίτη, έχουν συμπληρωμένη οκτάδα ηλεκτρονίων, δηλαδή έχουν 8 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα σθένους τους. Το ήλιο, το νέο και το αργό ανήκουν στα **ευγενή αέρια** ή **σπάνια αέρια**. Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ευγενών αερίων χαρακτηρίζεται ως "πλήρης" και κατ'επέκταση είναι εξαιρετικά σταθερή. Αυτή η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση προσδίδει στα ευγενή αέρια μικρή χημική δραστηριότητα και για το λόγο ονομάζονται και αδρανή αέρια.

Η δομή καθορίζει τις ιδιότητες, συνεπώς οι ιδιότητες των ατόμων εξαρτώνται από την ατομική τους δομή. Όλα τα πρωτόνια ενός στοιχείου βρίσκονται στον πυρήνα του ενώ τα ηλεκτρόνια του κατανέμονται σε διάφορες ενεργειακές στάθμες και αποστάσεις από τον πυρήνα. Όταν θέλουμε να καταλάβουμε πως μπορεί να συμπεριφερθεί ένα άτομο, εξετάζουμε την ηλεκτρονική του διαμόρφωση. Αυτή η προσέγγιση περιγράφεται στην επόμενη ενότητα μέσω μιας σύντομης ανασκόπησης των ιοντικών δεσμών.

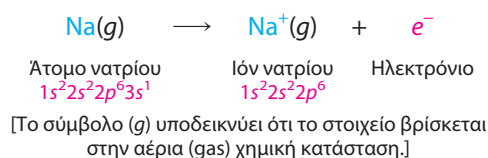
## 1.2 Ιοντικοί Δεσμοί



**Σχήμα 1.4** Ο ιοντικός δεσμός είναι η ελκτική δύναμη ανάμεσα σε δύο αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Στο κρυσταλλικό πλέγμα του  $\text{NaCl}$  κάθε ιόν νατρίου σχηματίζει ιοντικό δεσμό με τα έξι ιόντα χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ) που το περιβάλλουν και αντίστοιχα κάθε ιόν χλωρίου σχηματίζει ιοντικό δεσμό με τα έξι ιόντα νατρίου που το περιβάλλουν. Στο σχήμα οι μικρές σφαίρες αναπαριστούν τα ιόντα νατρίου ενώ οι μεγαλύτερες τα ιόντα χλωρίου.

Τα άτομα συνδυάζονται μεταξύ τους δημιουργώντας **ενώσεις** που έχουν διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των ατόμων που τις αποτελούν. Η ελκτική δύναμη ανάμεσα σε δύο άτομα μιας ένωσης καλείται **χημικός δεσμός**. Ένας τύπος χημικού δεσμού είναι ο **ιοντικός** και αντιστοιχεί στην ελκτική δύναμη που αναπτύσσεται μεταξύ δύο αντίθετα φορτισμένων οντοτήτων (**ιόντα**) (Σχήμα 1.4). Τα θετικά φορτισμένα ιόντα ονομάζονται **κατιόντα**, ενώ τα αρνητικά ονομάζονται **ανιόντα**.

Μέσω του περιοδικού πίνακα μπορούμε να προβλέψουμε εάν ένα στοιχείο μπορεί να μετατραπεί σε ανιόν ή κατιόν. Τα στοιχεία που βρίσκονται αριστερά στον περιοδικό πίνακα, κατά τον σχηματισμό ιοντικών δεσμών, χάνουν ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ιόντα με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ευγενούς αερίου που προηγείται. Για παράδειγμα, το νάτριο χάνει ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπεται σε  $\text{Na}^+$ , τότε έχει την ίδια ηλεκτρονιακή διαμόρφωση με το νέο.

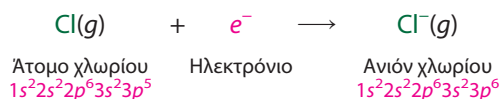


### Πρόβλημα 1.3

Χημικά είδη με ίσο αριθμό ηλεκτρονίων χαρακτηρίζονται ως **ισοηλεκτρονικά**. Ποιο ιόν με φορτίο +2 είναι ισοηλεκτρονικό με το  $\text{Na}^+$ ; Ποιο με φορτίο -2;

Ένα μεγάλο ποσό ενέργειας απαιτείται για την εκτόπιση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο. Η ενέργεια αυτή ονομάζεται **ενέργεια ιοντισμού**. Για παράδειγμα, η ενέργεια ιοντισμού του νατρίου είναι 496 kJ/mol (119 kcal/mol). Οι διεργασίες που απορροφούν ενέργεια ονομάζονται **ενδόθερμες** και η μεταβολή της ενέργειας μίας εξώθερμης διαδικασίας έχει θετικό πρόσημο. Το νάτριο και τα υπόλοιπα στοιχεία στην ομάδα 1A έχουν σχετικά χαμηλές ενέργειες ιοντισμού σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Γενικότερα, η ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται κατά μήκος μίας σειράς στον περιοδικό πίνακα.

Τα στοιχεία που βρίσκονται δεξιά στον περιοδικό πίνακα τείνουν να δέχονται ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ανιόντα με την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ευγενούς αερίου που έπεται. Για παράδειγμα, το χλώριο λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο δίνοντας την “πλήρη” ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του αργού.



Η μονάδα μέτρησης της ενέργειας στο SI (*Système International d'Unités*) είναι το *Joule* (J). Μία παλαιότερη μονάδα μέτρησης είναι το *calorie* (cal). Πολλοί χημικοί χρησιμοποιούν ακόμα τις μονάδες kilocalories ανά mole (kcal/mol) για εκφράσουν μεταβολές ενέργειας (1 kcal/mol = 4.184 kJ/mol).

### Πρόβλημα 1.4

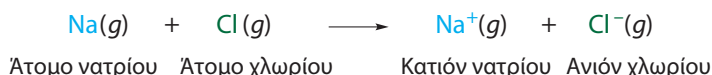
Ποιο από τα παρακάτω ιόντα έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενούς αερίου;

- |                   |       |                       |
|-------------------|-------|-----------------------|
| (α) $\text{K}^+$  | (γ) H | (ε) F                 |
| (β) $\text{He}^+$ | (δ) O | (στ) $\text{Ca}^{2+}$ |

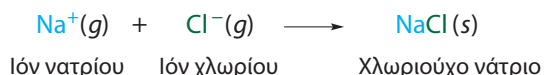
**Υποδειγματική Λύση** (α) Το κάλιο έχει ατομικό αριθμό 19, άρα και 19 ηλεκτρόνια. Το ιόν  $\text{K}^+$  έχει 18 ηλεκτρόνια όπως και το ευγενές αέριο αργό. Άρα, οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις του  $\text{K}^+$  και του Ar είναι ίδιες ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ).

Όταν ένα άτομο χλωρίου λαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο εκλύεται ενέργεια. Οι διεργασίες που εκλύουν ενέργεια ονομάζονται **εξώθερμες** συνεπώς η μεταβολή της ενέργειας μίας εξώθερμης διαδικασίας έχει αρνητικό πρόσημο. Η μεταβολή ενέργειας κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου σε ένα άτομο ονομάζεται **ηλεκτρονιακή συγγένεια** και για το άτομο του χλωρίου ισούται με  $-349 \text{ kJ/mol}$  ( $-83.4 \text{ kcal/mol}$ ).

Μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ενέργεια ιοντισμού του νατρίου και την ηλεκτρονιακή συγγένεια του χλωρίου για να υπολογίσουμε την μεταβολή ενέργειας για την αντίδραση:



Εάν προσθέσουμε την ενέργεια ιοντισμού του νατρίου (496 kJ/mol) και την ηλεκτρονιακή συγγένεια του χλωρίου ( $-349 \text{ kJ/mol}$ ), θα καταλήγαμε ότι η παραπάνω διαδικασία είναι ενδόθερμη ( $+147 \text{ kJ/mol}$ ,  $+35 \text{ kcal/mol}$ ). Η ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου στο χλώριο δεν αρκεί για να καλύψει την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το νάτριο. Ωστόσο, η προσέγγιση αυτή δε λαμβάνει υπόψη την ελκτική δύναμη ανάμεσα στα αντίθετα φορτισμένα ιόντα νατρίου και χλωρίου που σχηματίζονται και κατά συνέπεια την ενέργεια που παράγεται κατά τον σχηματισμό του στερεού NaCl από τα ιόντα νατρίου και χλωρίου στην αέρια κατάσταση.



Η **ενέργεια πλέγματος** του κρυσταλλικού χλωριούχου νατρίου είναι 787 kJ/mol (188 kcal/mol) και είναι παραπάνω από επαρκής για τον σχηματισμό του από τα στοιχεία χλώριο και νάτριο. Έτσι, η συνολική διαδικασία είναι εξώθερμη. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε φορτισμένα σωματίδια ονομάζονται **ηλεκτροστατικές** ή **δυνάμεις Coulomb** και συνιστούν έναν ιοντικό δεσμό όταν είναι ελκτικές.

Ο όρος ιοντικός δεσμός προτάθηκε από τον Γερμανό φυσικό Walther Kossel το 1916 με σκοπό να εξηγήσει την ικανότητα ουσιών, όπως το τηγμένο χλωριούχο νάτριο, να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Ήταν γιος του Albrecht Kossel, ο οποίος έλαβε το Νόμπελ Φυσιολογίας και Ιατρικής το 1910 για τις πρώιμες μελέτες του στα νουκλεϊκά οξέα.

## Πρόβλημα 1.5

Ποιες είναι οι ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των  $C^+$  και  $C^-$ ; Έχει κάποιο από αυτά τα ιόντα ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ευγενούς αερίου;

Οι ιοντικοί δεσμοί απαντώνται συχνά είναι στις ανόργανες ενώσεις, αλλά είναι λιγότερο συνήθεις στις οργανικές όπου τα φορτία φέρονται κυρίως από οξυγόνο ή άζωτο. Η ενέργεια ιοντισμού ενός ατόμου άνθρακα είναι πολύ μεγάλη και η ηλεκτρονιακή του συγγένεια πολύ μικρή για να σχηματιστούν τα αντίστοιχα ιόντα  $C^{4+}$  ή  $C^{4-}$  με δομή ευγενών αερίων. Άρα, τι είδους δεσμούς σχηματίζει ο άνθρακας με τα υπόλοιπα στοιχεία στις εκατομμύρια οργανικές ενώσεις που σχηματίζει; Ο άνθρακας αντί να λαμβάνει ή να αποδίδει ένα ηλεκτρόνιο, μοιράζεται τα ηλεκτρόνια του με άλλα στοιχεία αλλά και με άλλα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας δεσμούς που ονομάζονται ομοιοπολικοί.

## 1.3 Ομοιοπολικού Δεσμοί, Δομές Lewis και Κανόνας της Οκτάδας

Το μοντέλο του **ομοιοπολικού δεσμού** ή **μοιραζόμενου ηλεκτρονιακού ζεύγους** προτάθηκε από τον G. N.

Ο Gilbert Newton Lewis θεωρείται κατά πολλούς ως ο μεγαλύτερος Αμερικανός χημικός.

Lewis στο Πανεπιστήμιο της Καλιφόρνια το 1916. Ο Lewis πρότεινε ότι δύο άτομα υδρογόνου που μοιράζονται τα δύο ηλεκτρόνια επιτρέπει στο καθένα από αυτά να σχηματίζει πλήρη ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ίδια με αυτήν του ευγενούς αερίου ηλίου.



Δύο άτομα υδρογόνου,  
με ένα ηλεκτρόνιο  
το καθένα



Μόριο υδρογόνου: ομοιοπολικός  
δεσμός όπου τα δύο υδρογόνα  
μοιράζονται ένα ζεύγος ηλεκτρονίων

Η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση ενός μορίου  $H_2$  σε δύο ξεχωριστά άτομα υδρογόνου ονομάζεται **ενθαλπία διάσπασης δεσμού**. Για το  $H_2$  είναι αρκετά μεγάλη, +435 kJ/mol (+104 kcal/mol). Στην ισχύ αυτού το δεσμού συνεισφέρει η αυξημένη δύναμη Coulomb που ασκείται στα δύο ηλεκτρόνια του. Κάθε ηλεκτρόνιο "νιώθει" την ελκτική δύναμη δύο πυρήνων, αντί ενός που θα δεχόταν σε ένα απομονωμένο άτομο υδρογόνου.

Στους ομοιοπολικούς δεσμούς συμμετέχουν μόνο ηλεκτρόνια της στιβάδας σθένους ενός στοιχείου. Το φθόριο, για παράδειγμα, έχει 9 ηλεκτρόνια, αλλά μόνο 7 από αυτά βρίσκονται στη στιβάδα σθένους του. Η σύζευξη ενός ηλεκτρονίου σθένους ενός ατόμου φθορίου με ένα άλλο δίνει ένα μόριο φθορίου ( $F_2$ ), όπου το κάθε φθόριο έχει οκτώ ηλεκτρόνια σθένους και την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ευγενούς αερίου νέου. Κάθε ζεύγος ηλεκτρονίων που μοιράζεται προσμετράται στην ικανοποίηση του κανόνα της οκτάδας και για το κάθε άτομο που συμμετέχει στον ομοιοπολικό δεσμό.



Δύο άτομα φθορίου,  
με επτά ηλεκτρόνια  
σθένους το καθένα



Μόριο φθορίου: ομοιοπολικός δεσμός  
όπου τα δύο φθόρια μοιράζονται ένα  
ζεύγος ηλεκτρονίων

Τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων καλούνται και *μονήρη ζεύγη*.

Τα υπόλοιπα έξι ηλεκτρόνια σθένους κάθε ατόμου φθορίου που δεν συμμετέχουν στον ομοιοπολικό δεσμό συνιστούν τρία **ασύζευκτα ζεύγη**.

Συντακτικοί τύποι σαν κι αυτούς που φαίνονται για το  $H_2$  και το  $F_2$  όπου τα ηλεκτρόνια αναπαρίστανται με τελείες ονομάζονται **δομές Lewis** ή **ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis**. Συνήθως, το ζεύγος ηλεκτρονίων ενός ομοιοπολικού δεσμού αναπαριστάται με μία γραμμή μεταξύ των δύο ατόμων και τα ασύζευκτα ζεύγη παραλείπονται.

Το μοντέλο του Lewis περιορίζει τα στοιχεία της δεύτερης σειράς (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) σε συνολικά οκτώ ηλεκτρόνια (συζευγμένα ή ασύζευκτα) στις στιβάδες σθένους τους. Το υδρογόνο προφανώς έχει μόνο δύο. Τα περισσότερα στοιχεία που θα συναντήσουμε στο παρακάτω κείμενο υπακούουν στον **κανόνα της οκτάδας**: κατά τον σχηματισμό ενώσεων τα στοιχεία λαμβάνουν, αποδίδουν ή μοιράζονται ηλεκτρόνια με σκοπό την επίτευξη σταθερής ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης που αποτελείται από οκτώ ηλεκτρόνια σθένους. Όταν ικανοποιείται ο κανόνας της



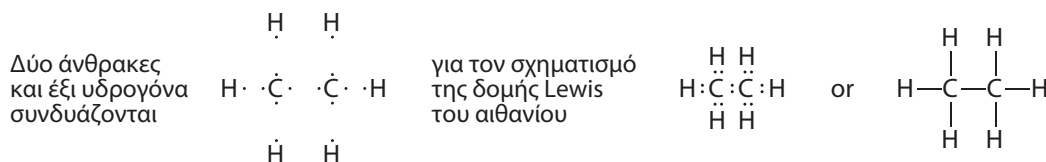
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2

Οι δομές Lewis του μεθανίου, της αμμωνίας, του νερού και του υδροφθορίου

Ένωση	Άτομο	Πλήθος ηλεκτρονίων σθένους στο άτομο	Άτομα και επαρκής αριθμός ηλεκτρονίων για την συμπλήρωση οκτάδας	Δομή Lewis	
				Με τελείες	Με γραμμές
Μεθάνιο	Άνθρακας	4	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Αμμωνία	Άζωτο	5	$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} : \cdot \cdot \cdot \cdot \text{H} \\ \cdot \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\cdot \cdot \cdot \cdot \text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Νερό	Οξυγόνο	6	$\text{H} : \cdot \cdot \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H}-\cdot \cdot \cdot \cdot \text{H}$	$\text{H} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$
Υδροφθόριο	Φθόριο	7	$\text{H} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\text{H} : \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$	$\text{H}-\cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot$

οκτάδας για τα στοιχεία άνθρακας, άζωτο, οξυγόνο και φθόριο, τότε καθένα από αυτά παίρνει την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ευγενούς αερίου νέου. Οι δομές Lewis του μεθανίου (CH<sub>4</sub>), της αμμωνίας (NH<sub>3</sub>), του νερού (H<sub>2</sub>O) και του υδροφθορίου (HF) που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.2 ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας.

Με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2 για το CH<sub>4</sub>. Εκτός από δεσμούς C-H, οι περισσότερες οργανικές ενώσεις περιέχουν και ομοιοπολικούς δεσμούς ανάμεσα σε άτομα άνθρακα (C-C). Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι το αιθάνιο (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).



### Πρόβλημα 1.6

Να γραφούν οι δομές Lewis για τις παρακάτω ενώσεις, συμπεριλαμβανομένων και των ασύζευκτων ηλεκτρονίων. Ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς σε κάθε ένωση.

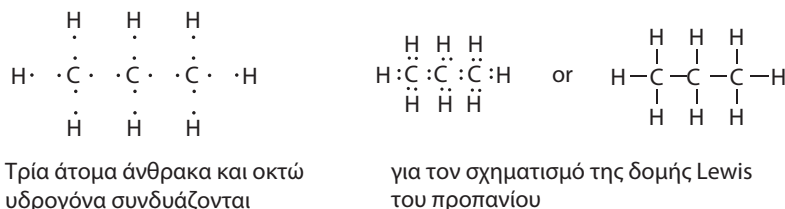
(α) προπάνιο (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

(γ) φθορομεθάνιο (CH<sub>3</sub>F)

(β) μεθανόλη (CH<sub>4</sub>O)

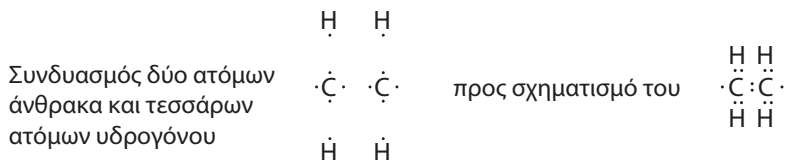
(δ) φθοροαιθάνιο (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>F)

**Υποδειγματική Λύση** (α) Η δομή Lewis του προπανίου είναι ανάλογη με αυτή του αιθανίου, με την διαφορά ότι το προπάνιο έχει ένα επιπλέον άτομο άνθρακα στην αλυσίδα του.

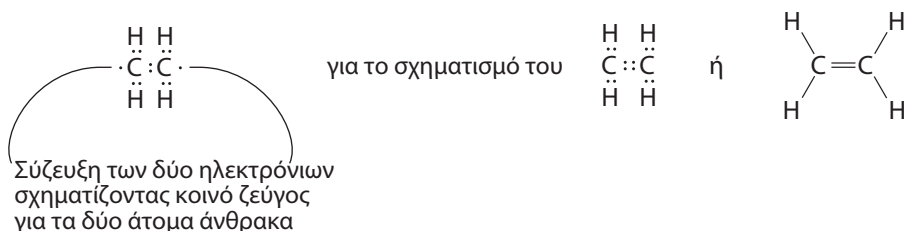


Οι δέκα ομοιοπολικοί δεσμοί στην δομή Lewis αντιστοιχούν σε 20 ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία μπορούν επίσης να υπολογιστούν από το μοριακό τύπο (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>). Τα οκτώ άτομα υδρογόνου του προπανίου συνεισφέρουν από 1 ηλεκτρόνιο το καθένα και τα τρία άτομα άνθρακα συνεισφέρουν από 4, σύνολο 20 (8 από τα υδρογόνα και 12 από τους άνθρακες). Έτσι, όλα τα ηλεκτρόνια σθένους συμμετέχουν σε ομοιοπολικούς δεσμούς και το προπάνιο δεν έχει ασύζευκτα ζεύγη.

Η ιδέα του Lewis για τα ζεύγη ηλεκτρονίων που μοιράζονται μεταξύ ατόμων επιτρέπει το σχηματισμό διπλών δεσμών τεσσάρων ηλεκτρονίων και τριπλών δεσμών έξι ηλεκτρονίων. Το αιθυλένιο ( $C_2H_4$ ) έχει 12 ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία κατανέμονται ως εξής:



Ο συντακτικός τύπος που προκύπτει έχει έναν απλό δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα και το καθένα από αυτά έχει δύο απλούς δεσμούς με δυο υδρογόνα ενώ υπολείπεται από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στον κάθε άνθρακα. Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των δύο ατόμων άνθρακα συζευγνύονται σχηματίζοντας έναν **διπλό δεσμό** ικανοποιώντας έτσι τον κανόνα της οκτάδας και για τα δύο άτομα άνθρακα.



Ομοίως, τα δέκα ηλεκτρόνια σθένους του ακετυλενίου ( $C_2H_2$ ) ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας καθώς έξι ηλεκτρόνια μοιράζονται σε έναν **τριπλό δεσμό** ανάμεσα στα δύο άτομα άνθρακα ενώ τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια συντελούν τους δύο απλούς δεσμούς με τα υδρογόνα.



Το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) έχει δυο διπλούς δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου, ικανοποιώντας τον κανόνα της οκτάδας και για τον άνθρακα και για το οξυγόνο.

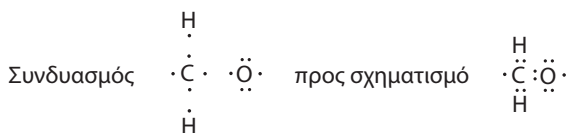


### Πρόβλημα 1.7

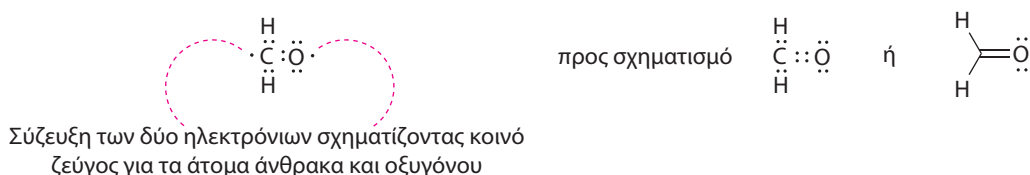
Να γραφούν οι δομές Lewis για τις παρακάτω ενώσεις ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας. Όλα τα άτομα υδρογόνου στις παρακάτω ενώσεις ενώνονται απευθείας επάνω σε άτομα άνθρακα.

- (α) Φορμαλδεΐδη ( $CH_2O$ )      (β) Υδροκυάνιο ( $HCN$ )

**Υποδειγματική Λύση** α) Η φορμαλδεΐδη έχει 12 ηλεκτρόνια σθένους: 4 από τον άνθρακα, 2 από τα δύο υδρογόνα και 6 από το οξυγόνο. Ο άνθρακας, το οξυγόνο και τα υδρογόνα συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς.



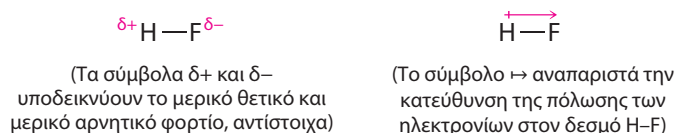
Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια του άνθρακα και του οξυγόνου συζευγνύονται δίνοντας έναν διπλό δεσμό άνθρακα-οξυγόνου. Η δομή που προκύπτει ικανοποιεί τον κανόνα της οκτάδας για όλα τα άτομα.



## 1.4 Πολικοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί, Ηλεκτραρνητικότητα και Διπολική Ροπή Δεσμού

Στους ομοιοπολικούς δεσμούς τα ηλεκτρόνια δεν μοιράζονται απαραίτητα εξίσου ανάμεσα στα δύο άτομα. Εάν το ένα άτομο του δεσμού έχει μεγαλύτερη τάση να έλκει τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του, τότε η ηλεκτρονιακή κατανομή *πολώνεται*, και ο δεσμός χαρακτηρίζεται ως **πολικός ομοιοπολικός δεσμός**. Η τάση ενός ατόμου να έλκει τα ηλεκτρόνια ενός ομοιοπολικού δεσμού προς το μέρος του καλείται **ηλεκτραρνητικότητα**. Ένα ηλεκτραρνητικό άτομο έλκει ηλεκτρόνια, ενώ ένα ηλεκτροθετικό τα προσφέρει.

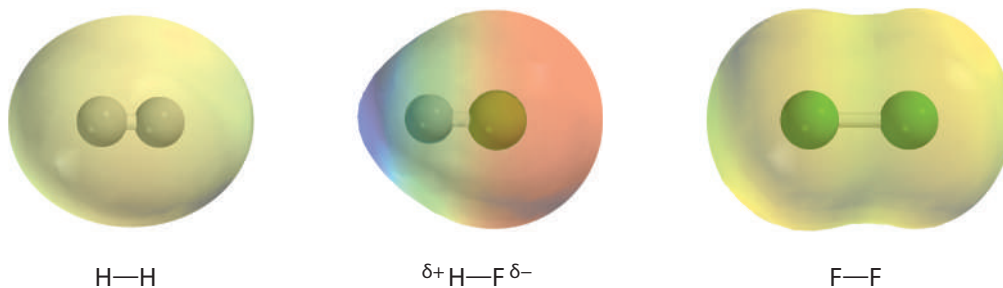
Για παράδειγμα, στο υδροφθόριο ο δεσμός ανάμεσα στο υδρογόνο και το φθόριο είναι ένας πολικός ομοιοπολικός δεσμός. Το φθόριο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το υδρογόνο και έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού H-F προς το μέρος του, προσδίδοντας σε αυτό ένα μερικό αρνητικό φορτίο ενώ το έλλειμμα ηλεκτρονίων που προκαλείται στο υδρογόνο δημιουργεί σε αυτό ένα μερικό θετικό φορτίο. Η πόλωση του δεσμού του υδροφθορίου αναπαρίσταται κυρίως με δύο τρόπους:



Ένας τρίτος τρόπος απεικόνισης της ηλεκτρονικής πόλωσης στο υδροφθόριο είναι μέσω ενός **χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού**, κατά τον οποίο χρησιμοποιούνται τα χρώματα του ουράνιο τόξου για να υποδηλώνεται την κατανομή του φορτίου. Όσο κινούμαστε από το μπλε προς το κόκκινο περνάμε από περιοχές με μερικό θετικό φορτίο προς περιοχές με μερικό αρνητικό φορτίο. (Για περισσότερες λεπτομέρειες, βλ. το πλαισιωμένο κείμενο *Χάρτες Ηλεκροστατικού Δυναμικού* σε αυτό το κεφάλαιο.)



Σύγκριση του χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού του HF με αυτούς του H<sub>2</sub> και του F<sub>2</sub>.



Ο ομοιοπολικός δεσμός στο H<sub>2</sub> συνδέει δύο άτομα υδρογόνου μεταξύ τους. Αφού τα άτομα που συμμετέχουν στον δεσμό είναι ίδια, ίδιες είναι και οι ηλεκτραρνητικότητες τους. Συνεπώς η ηλεκτρονική κατανομή των ηλεκτρονίων του δεσμού δεν πολώνεται, ο δεσμός H-H είναι μη πολικός και στον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού της ένωσης επικρατεί ένα ουδέτερο κίτρινο-πράσινο χρώμα. Για τους ίδιους λόγους, ο δεσμός F-F είναι μη πολικός και ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού της ένωσης μοιάζει με αυτόν του H<sub>2</sub>. Ο ομοιοπολικός δεσμός στο HF όμως συνδέει δύο άτομα με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα, γι' αυτό και ο δεσμός είναι πολωμένος. Στη μερική θετικά φορτισμένη περιοχή του υδρογόνου επικρατεί το μπλε χρώμα ενώ στη μερική αρνητικά φορτισμένη περιοχή του φθορίου επικρατεί το κόκκινο.

Η πιο γνωστή κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας επινοήθηκε από τον Linus Pauling. Ο Πίνακας 1.3 συνδυάζει την κλίμακα ηλεκτραρνητικότητας του Pauling με την σειρά που εμφανίζονται τα στοιχεία στον περιοδικό πίνακα.

Η ηλεκτραρνητικότητα *αυξάνεται* από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας σειράς του περιοδικού πίνακα. Στην δεύτερη σειρά το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το φθόριο, ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό είναι το λίθιο. Επίσης, η ηλεκτραρνητικότητα *ελαττώνεται* κατά μήκος μιας στήλης του περιοδικού πίνακα. Έτσι, το πιο ηλε-

Ο Linus Pauling (1901-1994) γεννήθηκε στο Πόρτλαντ του Όρεγκον, σπούδασε στο Πολιτειακό Πανεπιστήμιο του Όρεγκον και στη συνέχεια στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια, όπου και ολοκλήρωσε την διδακτορική του διατριβή στη χημεία το 1925. Εκτός από την έρευνά του επάνω στη θεωρία δεσμών, ο Pauling μελέτησε και τη δομή των πρωτεϊνών, έργο για το οποίο του απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1954. Ο Pauling βραβεύτηκε επίσης με ένα ακόμα Νόμπελ (Το Νόμπελ Ειρήνης) το 1962 για τις προσπάθειες που κατέβαλε για τον περιορισμό των πυρηνικών δοκιμών. Είναι ένας από τους μόνο τέσσερις επιστήμονες που έχουν κερδίσει δύο βραβεία Νόμπελ. Ο πρώτος κάτοχος δύο βραβείων Νόμπελ ήταν γυναίκα. Μπορείς να βρεις ποια;

κτραρνητικό αλογόνο είναι το φθόριο, ακολουθούμενο από το χλώριο, το βρώμιο και το ιώδιο. Στη πραγματικότητα, το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο απ' όλα, με δεύτερο το οξυγόνο.

Γενικότερα, όσο πιο μεγάλη είναι η διαφορά στις τιμές ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα σε δύο στοιχεία, τόσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός ανάμεσα τους.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.3

Επιλεγμένες τιμές ηλεκτραρνητικότητας από την κλίμακα του Pauling

Περίοδος	Ομάδα						
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
1	H 2.1						
2	Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
3	Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
4	K 0.8	Ca 1.0					Br 2.8
5	I 2.5						

### Πρόβλημα 1.8

Σε ποια από τις ενώσεις  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  το υδρογόνο έχει το μεγαλύτερο δ+ φορτίο; Σε ποια από αυτές το υδρογόνο φέρει ένα μερικό αρνητικό φορτίο;

Ο Πίνακας 1.4 συγκρίνει την πολικότητα διάφορων δεσμών σύμφωνα με την **διπολική ροπή** του **δεσμού** τους. Όταν υπάρχει διαχωρισμός αντίθετων φορτίων δημιουργείται ένα δίπολο και η αντίστοιχη **διπολική ροπή**  $\mu$  ορίζεται ως το γινόμενο του μετατοπιζόμενου φορτίου  $e$  επί την απόσταση  $d$  των επίκεντρων των αντίθετων φορτίων.

$$\mu = e \times d$$

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.4

Επιλεγμένες Διπολικές Ροπές Δεσμών

Δεσμός*	Διπολική ροπή, D	Δεσμός*	Διπολική Ροπή, D
H-F	1.7	C-F	1.4
H-Cl	1.1	C-O	0.7
H-Br	0.8	C-N	0.4
H-I	0.4	C=O	2.4
H-C	0.3	C=N	1.4
H-N	1.3	C=N	3.6
H-O	1.5		

\*Η κατεύθυνση της διπολικής ροπής είναι προς το ηλεκτραρνητικότερο άτομο. Στα συγκεκριμένα παραδείγματα, το υδρογόνο και ο άνθρακας είναι τα θετικά άκρα των δίπολων. Ο άνθρακας είναι στο αρνητικό άκρο του δίπολου μόνο στο δεσμό C-H.

Επειδή το φορτίο ενός ηλεκτρονίου είναι  $4.80 \times 10^{-10}$  ηλεκτροστατικές μονάδες (electrostatic units, esu) και οι αποστάσεις σε ένα μόριο είναι της τάξεως του  $10^{-8}$  cm, οι διπολικές ροπές δεσμού παίρνουν τιμές της τάξεως του  $10^{-18}$  esu·cm. Προς απλοποίηση αυτών των τιμών, η τιμή  $10^{-18}$  esu·cm ορίστηκε ως 1 **debye, D**. Έτσι, η διπολική ροπή του δεσμού στο υδροφθόριο που έχει πειραματικά μετρηθεί ως  $1.7 \times 10^{-18}$  esu·cm, γράφεται απλά 1.7 D.

Οι ροπές των μοριακών δίπολων στον Πίνακα 1.4 εξαρτώνται από την διαφορά ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων του δεσμού και την απόστασή τους. Η πολικότητα του δεσμού C–H είναι σχετικά χαμηλή και σημαντικά μικρότερη από αυτή του δεσμού C–O. Υπάρχει μια ακόμα πιο σημαντική διαφορά ανάμεσα σε αυτούς τους δύο δε-

Η μονάδα debye ονομάστηκε έτσι προς τιμή του Peter Debye, ενός Ολλανδού επιστήμονα που επιτέλεσε σημαντικό έργο στη χημεία και τη φυσική και του απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1936.

## Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού

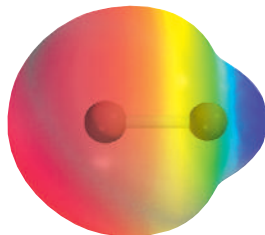
**Η** ηλεκτρομαγνητική δύναμη, όπως την αποκαλούν οι φυσικοί, αποτελεί θεμελιώδη αρχή για την κατανόηση της ύλης και άρα μεγάλου μέρους της χημείας γενικότερα. Βασική της αρχή είναι ότι ετερόσημα φορτία έλκονται, ενώ ομόσημα φορτία απωθούνται. Η σύνδεση της δομής με τις ιδιότητες των μορίων όπως η χημική τους δραστηριότητα μπορεί να προκύψει βρίσκοντας τα (μερικώς) θετικά φορτισμένα μέρη του ενός και τα (μερικώς) αρνητικά φορτισμένα μέρη του. Συνήθως τα μέρη αυτά είναι και τα ενεργά σημεία όπου τα μόρια αντιδρούν.

Ας υποθέσουμε ότι ένα θετικό φορτίο προσεγγίζει ένα μόριο. Η αλληλεπίδραση μεταξύ του θετικού φορτίου με διάφορα σημεία του μορίου θα είναι ελκτική αν τα σημεία αυτά είναι τα (μερικώς) αρνητικά φορτισμένα και απωθητική εάν είναι (μερικώς) θετικά φορτισμένα. Η ισχύς της αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το μέγεθος των φορτίων στα σημεία που αλληλεπιδρούν. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορούν να μετρηθούν και να χαρτογραφηθούν μέσω υπολογιστικών μεθόδων. Συμβατικά χρησιμοποιούνται τα χρώματα του ουράνιου τόξου από το κόκκινο μέχρι το μπλε για την απεικόνιση ενός χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού. Το κόκκινο χρώμα υποδεικνύει το αρνητικό (πλούσιο ηλεκτρονιακά) άκρο και το μπλε το θετικό (φτωχό ηλεκτρονιακά) άκρο.

Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού του υδροφθορίου (HF) που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο μέρος, επαναλαμβάνεται εδώ και συγκρίνεται με τον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού του υδριδίου του λιθίου (LiH).



H—F



H—Li

Ο δεσμός H-F είναι πολωμένος, με το υδρογόνο να είναι μερικώς θετικά φορτισμένο (μπλε) και το φθόριο μερικώς αρνητικά (κόκκινο). Στο δεσμό H-Li, το υδρογόνο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το λίθιο, γι' αυτό η πόλωση του δε-

σμού είναι αντίθετη κατεύθυνσης. Το υδρογόνο φέρει μερικό αρνητικό φορτίο (κόκκινο) και το λίθιο μερικό θετικό φορτίο (μπλε).

Οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού θα χρησιμοποιηθούν για την απεικόνιση της κατανομής φορτίου τόσο στα οργανικά, όσο και στα ανόργανα μόρια. Ωστόσο, σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει μια παρατήρηση. Η συμβατική χρωματική απεικόνιση είναι χρήσιμη για την κατανόηση της ηλεκτρονιακής κατανομής σε ένα μεμονωμένο μόριο, όταν όμως συγκρίνουμε μόρια μεταξύ τους πρέπει να είμαστε πιο προσεκτικοί. Αυτό συμβαίνει γιατί χρησιμοποιείται ολόκληρη η χρωματική παλέτα από το έντονο κόκκινο μέχρι το έντονο μπλε για την απεικόνιση του ηλεκτροστατικού δυναμικού ανεξάρτητα από το μέγεθος της διαφοράς φορτίων στο μόριο. Στους χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού του H-F και του H-Li τα άκρα των μορίων παρουσιάζονται με ίδια έντασης χρώμα αν και η ένταση του κάθε δίπολου είναι διαφορετική στο καθένα δηλαδή η ένταση των αποχρώσεων δεν αντανάκλα τη πραγματική διαφορά δυναμικού στα δύο μόρια. Εάν, όπως φαίνεται στον παρακάτω χάρτη, εφαρμοστεί η ίδια κλίμακα χρωματικής αντίθεσης για τις δύο ενώσεις, τότε στο HF το H αποκτά πράσινη απόχρωση αντί μπλε ενώ το κόκκινο χρώμα του F είναι λιγότερο έντονο.



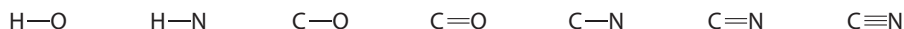
H—F

Έτσι, οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού δίνουν μια ακραία εικόνα της κατανομής φορτίου καθώς χρησιμοποιείται ολόκληρη η χρωματική παλέτα. Τις περισσότερες φορές, αυτό δεν μας ενοχλεί καθώς συνήθως ενδιαφερόμαστε για την κατανομή του δυναμικού σε ένα μεμονωμένο μόριο. Όταν γίνεται σύγκριση μεταξύ μορίων, χρησιμοποιείται μια κοινή χρωματική κλίμακα. Για παράδειγμα, οι χάρτες ηλεκτροστατικού δυναμικού που παρουσιάστηκαν στη σελίδα 11 απεικονίζονται με την ίδια χρωματική κλίμακα.

σμούς και αυτή είναι η κατεύθυνση της διπολικής ροπής. Στο δεσμό C–H τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το H και κατευθύνονται προς τον C καθώς ο C είναι ηλεκτραρνητικότερος του H ενώ στο δεσμό C–O, τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τον C και κατευθύνονται προς το O. Όπως θα δούμε και σε επόμενα κεφάλαια το είδος των αντιδράσεων που μπορεί να πραγματοποιήσει μία ένωση συχνά σχετίζεται με το μέγεθος και την κατεύθυνση τέτοιων μοριακών δίπολων.

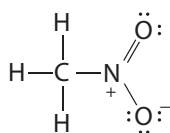
### Πρόβλημα 1.9

Να σημειωθεί η κατεύθυνση του δίπολου για τους ακόλουθους δεσμούς με την χρήση του συμβόλου και τις επισημάνσεις  $\delta+$ ,  $\delta-$ .



## 1.5 Τυπικό Φορτίο

Οι δομές Lewis συχνά περιλαμβάνουν άτομα που φέρουν αρνητικό ή θετικό φορτίο. Εάν το μόριο είναι ουδέτερο, θα πρέπει το άθροισμα των θετικών φορτίων του να ισούται με το άθροισμα των αρνητικών φορτίων του όπως για παράδειγμα στο νιτρομεθάνιο  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

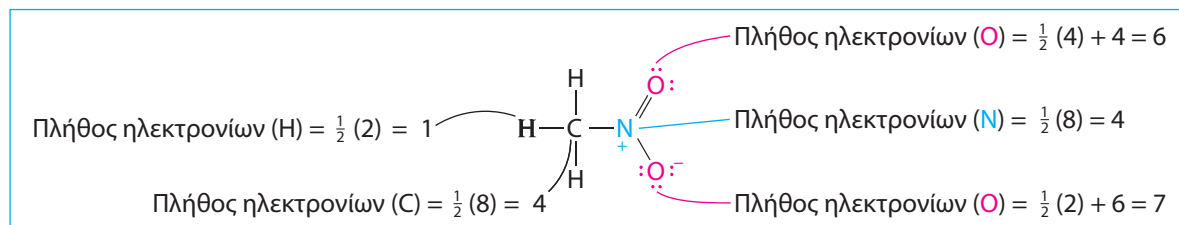


Όπως φαίνεται στη δομή Lewis του νιτρομεθανίου ένα από τα οξυγόνα συνδέεται με διπλό δεσμό με το άζωτο ενώ το άλλο με απλό. Ο κανόνας της οκτάδας ικανοποιείται για το άζωτο, τον άνθρακα και τα δύο οξυγόνα. Ο άνθρακας, τα τρία υδρογόνα και το οξυγόνο του διπλού δεσμού δεν φέρουν κάποιο φορτίο, αλλά το άζωτο φέρει φορτίο +1 και το οξυγόνο του απλού δεσμού φέρει φορτίο -1. Τα φορτία αυτά καλούνται τυπικά φορτία και είναι απαραίτητα για να είναι πλήρης η δομή Lewis του νιτρομεθανίου.

Το **τυπικό φορτίο** αντιστοιχεί στη διαφορά ανάμεσα στον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους ενός ατόμου στην ουδέτερη ελεύθερη μορφή του και τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους του ατόμου όταν αυτό συμμετέχει με δεσμούς σε ένα μόριο. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους ενός ατόμου στην ελεύθερη μορφή του είναι ίδιος με τον αριθμό της ομάδας του περιοδικού πίνακα που ανήκει το άτομο αυτό. Για να υπολογίσουμε το πλήθος των ηλεκτρονίων ενός ατόμου σε μια δομή Lewis, προσθέτουμε το πλήθος των μη δεσμικών ηλεκτρονίων που φέρει ένα άτομο και το  $\frac{1}{2}$  των συζευγμένων ηλεκτρονίων που σχηματίζουν τους δεσμούς τους. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ο υπολογισμός των ηλεκτρονίων για την εύρεση ενός τυπικού φορτίου διαφέρει από τον υπολογισμό των ηλεκτρονίων για την εξέταση της ικανοποίησης του κανόνα της οκτάδας. Ένα στοιχείο της δεύτερης σειράς έχει συμπληρωμένα οκτάδα εάν το σύνολο των ηλεκτρονίων του, δεσμικών και μη-δεσμικών, είναι οχτώ. Όταν μετράμε ηλεκτρόνια για τον υπολογισμό ενός τυπικού φορτίου, τα μισά πλήθος ηλεκτρονίων σε ομοιοπολικούς δεσμούς αποδίδεται σε κάθε άτομο.

Τα υδρογόνα των ομοιοπολικών δεσμών δεν φέρουν ποτέ τυπικό φορτίο (τυπικό φορτίο = 0).

Στο σχήμα 1.5 φαίνεται η διαδικασία υπολογισμού των τυπικών φορτίων για το νιτρομεθάνιο. Ξεκινώντας από τα τρία υδρογόνα, παρατηρούμε ότι το κάθε ένα έχει ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, άρα για το κάθε υδρογόνο ισχύει  $\frac{1}{2}(2) = 1$ . Αφού



**Σχήμα 1.5** Υπολογισμός ηλεκτρονίων για το νιτρομεθάνιο. Το πλήθος των ηλεκτρονίων ισούται με το  $\frac{1}{2}$  του πλήθους του δεσμικών ηλεκτρονίων σε ομοιοπολικούς δεσμούς συν το πλήθος των μη δεσμικών του ηλεκτρονίων.

ένα ουδέτερο άτομο υδρογόνου φέρει ένα ηλεκτρόνιο, η διαφορά των δύο καταστάσεων σε ελεύθερο και δεσμευμένο H είναι 0. Άρα τα υδρογόνα στο νιτρομεθάνιο δεν έχουν τυπικό φορτίο. Ομοίως για το άνθρακα το πλήθος των ηλεκτρονίων είναι  $\frac{1}{2}(8) = 4$ , το οποίο ισούται με τα ηλεκτρόνια που έχει ένα ελεύθερο άτομο άνθρακα, άρα ο άνθρακας στο νιτρομεθάνιο δεν έχει τυπικό φορτίο.

Το άζωτο παρατηρούμε ότι σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, έτσι το πλήθος των ηλεκτρονίων του είναι  $\frac{1}{2}(8) = 4$ , το οποίο είναι 1 λιγότερο από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους του αζώτου. Έτσι, το τυπικό φορτίο για το άζωτο είναι +1. Το οξυγόνο του διπλού δεσμού έχει πλήθος 6 ηλεκτρονίων (τέσσερα από τα δύο μη δεσμικά ζεύγη του συν δύο από τα 4 ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού). Ένα ελεύθερο άτομο οξυγόνου έχει επίσης έξι ηλεκτρόνια σθένους, άρα το οξυγόνο του διπλού δεσμού δεν φέρει τυπικό φορτίο. Ωστόσο, το οξυγόνο του απλού δεσμού έχει πλήθος ηλεκτρονίων 7, έξι από τα τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων του συν ένα από τα δύο του απλού δεσμού του με το άζωτο. Το πλήθος αυτό είναι 1 παραπάνω από τα ηλεκτρόνια σθένους του ελεύθερου οξυγόνου. Έτσι, το οξυγόνο του απλού δεσμού έχει τυπικό φορτίο -1.

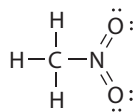
Όταν ένα άτομο αζώτου σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς θα έχει πάντα τυπικό φορτίο +1 (σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας ένα άτομο αζώτου με τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς δεν μπορεί να έχει κάποιο μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων καθώς το έχει "δανείσει" σε άλλο άτομο προς σχηματισμό δεσμού μεταξύ τους).

Όταν ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζει έναν διπλό δεσμό ή δύο απλούς δεσμούς και φέρει δύο μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων τότε πάντα το τυπικό του φορτίο θα είναι μηδέν.

Όταν ένα άτομο οξυγόνου σχηματίζει έναν απλό δεσμό και φέρει και τρία μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων τότε πάντα το τυπικό του φορτίο θα είναι -1.

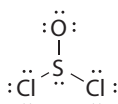
### Πρόβλημα 1.10

Γιατί η παρακάτω δομή Lewis για το νιτρομεθάνιο είναι λάθος;

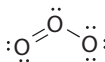


### Πρόβλημα 1.11

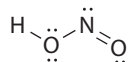
Να υπολογιστούν τα τυπικά φορτία για όλα τα άτομα των δομών Lewis που ακολουθούν.



(α) Θειονυλοχλωρίδιο



(β) Όζον



(γ) Νιτρώδες οξύ

**Υποδειγματική Λύση** (α) Το τυπικό φορτίο είναι η διαφορά ανάμεσα στον αριθμό ηλεκτρονίων σθένους του ουδέτερου ατόμου και των ηλεκτρονίων που υπολογίζονται στη δομή Lewis (ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους ισούται με τον αριθμό της ομάδας του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα για τα στοιχεία των κύριων ομάδων).

	Ηλεκτρόνια σθένους	Υπολογισμός ηλεκτρονίων από δομή Lewis	Τυπικό φορτίο
Θείο:	6	$\frac{1}{2}(6) + 2 = 5$	+1
Οξυγόνο:	6	$\frac{1}{2}(2) + 6 = 7$	-1
Χλώριο:	7	$\frac{1}{2}(2) + 6 = 7$	0

Η πλήρης δομή Lewis του θειονυλοχλωριδίου είναι:

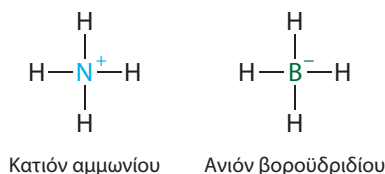
Η μέθοδος που περιγράφεται παραπάνω για τον υπολογισμό του τυπικού φορτίου προκύπτει από μία λογική σειρά βημάτων και μπορεί να συνοψιστεί στην παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τυπικό φορτίο} = \text{Αριθμός ομάδας στον περιοδικό πίνακα} - \text{Πλήθος ηλεκτρονίων}$$

όπου

$$\text{Πλήθος ηλεκτρονίων} = \frac{1}{2}(\text{αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων}) + \text{αριθμός μη δεσμικών ηλεκτρονίων}$$

Μέχρι τώρα ασχοληθήκαμε μόνο με ουδέτερα μόρια – μόρια όπου για τα άτομα που τα αποτελούν, το άθροισμα των θετικών τυπικών φορτίων ισούται με το άθροισμα των αρνητικών τυπικών φορτίων. Όταν η ένωση είναι κάποιο ιόν, τότε αυτό το άθροισμα είναι διάφορο του μηδενός. Για παράδειγμα, το κατιόν αμμωνίου και το ανιόν βοροϋδριδίου είναι ιόντα με φορτία +1 και -1 αντίστοιχα. Το άζωτο στο ιόν αμμωνίου έχει τυπικό φορτίο +1, και το βόριο στο ιόν βοροϋδριδίου έχει τυπικό φορτίο -1. Τα υδρογόνα στα παρακάτω ιόντα δεν φέρουν τυπικά φορτία.



Τα τυπικά φορτία βασίζονται σε δομές Lewis όπου τα ηλεκτρόνια θεωρείται πως μοιράζονται εξίσου ανάμεσα στα δύο άτομα του ομοιοπολικού δεσμού. Στην πραγματικότητα, παρατηρείται πόλωση του δεσμού N-H στο ιόν αμμωνίου και του δεσμού B-H στο ιόν βοροϋδριδίου η οποία οδηγεί σε δημιουργία θετικού και αρνητικού φορτίου σε αυτά τα υδρογόνα αντίστοιχα.

### Πρόβλημα 1.12

Να υπολογιστεί το τυπικό φορτίο για κάθε άτομο αζώτου στην παρακάτω δομή Lewis (ιόν αζιδίου) και το συνολικό φορτίο αυτής της οντότητας.



Ο καθορισμός του τυπικού φορτίου κάθε μεμονωμένου ατόμου σε μια δομή Lewis είναι σημαντικό δεδομένο για κάθε άτομο. Μεγάλο μέρος της οργανικής χημείας μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό απλά ακολουθώντας κινήσεις ηλεκτρονίων. Για το λόγο αυτό αφιερώνεται αρκετός χρόνος για την εκμάθηση της φαινομενικά εύκολης δουλειά του υπολογισμού των τυπικών φορτίων.

## 1.6 Συντακτικοί Τύποι Οργανικών Ενώσεων: Ισομέρεια

Οι περισσότερες οργανικές ενώσεις είναι πιο πολύπλοκες από τα παραδείγματα που έχουν παρουσιαστεί μέχρι τώρα και απαιτούν έναν συστηματικότερο τρόπο για την περιγραφή του δομικού τους τύπου. Η προσέγγιση που παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.5 (βήμα 1) ξεκινά με τον **μοριακό τύπο** που υποδεικνύει το είδος και τον αριθμό των ατόμων που συνθέτουν μια ένωση. Από τον μοριακό τύπο υπολογίζονται τα ηλεκτρόνια σθένους της ένωσης (βήμα 2).

Στο βήμα 3 παρουσιάζεται μια μερική δομή που υποδεικνύει τη σειρά με την οποία συνδέονται τα άτομα. Αυτό αποκαλείται **συνδεσιμότητα** του μορίου και σχεδόν πάντα καθορίζεται από πειραματικά δεδομένα. Τις περισσότερες φορές ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς, το άζωτο τρεις και το οξυγόνο δύο. Στην οργανική χημεία πολλές φορές δύο ή και περισσότερες ενώσεις μπορεί να έχουν ίδιο μοριακό τύπο αλλά εντελώς διαφορετική συνδεσιμότητα. Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας – τα παραδείγματα που φαίνονται στον πίνακα – είναι διαφορετικές ενώσεις με διαφορετικές ιδιότητες, ωστόσο έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Η αιθανόλη είναι υγρή με σημείο ζέσεως τους 78°C, ενώ ο διμεθυλαιθέρας είναι αέριο σε θερμοκρασία δωματίου με σημείο ζέσεως τους -24°C.

Διαφορετικές ενώσεις που έχουν τον ίδιο συντακτικό τύπο χαρακτηρίζονται ως **ισομερή**. Τα ισομερή μπορούν να είναι είτε **συντακτικά ισομερή**, και να διαφέρουν στην συνδεσιμότητα, είτε **στερεοϊσομερή**, που διαφέρουν στην διευθέτηση

Η κατάληξη *-μέρεια* στην λέξη «ισομέρεια» προέρχεται από την λέξη *μέρος*, ενώ το πρόθεμα *-ισο* προφανώς προέρχεται από την λέξη *ίσος*. Έτσι, οι ισομερείς ενώσεις είναι διαφορετικά μόρια που αποτελούνται από ισοδύναμα τμήματα (ή ίσα/ίδια μέρη).



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.5

Μια συστηματική προσέγγιση για την περιγραφή δομών Lewis

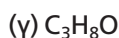
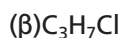
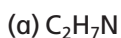
Βήμα	Απεικόνιση
1. Ο μοριακός τύπος προκύπτει πειραματικά.	Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο ( $C_2H_6O$ ).
2. Βάσει του μοριακού τύπου υπολογίζεται το πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους.	Στον τύπο $C_2H_6O$ κάθε υδρογόνο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο σθένους, κάθε άνθρακας τέσσερα και κάθε οξυγόνο έξι. Συνολικά 20 ηλεκτρόνια σθένους.
3. Εξετάζονται πιθανές συνδεσιμότητες. Τα συνδεόμενα άτομα ενώνονται με μία παύλα (–) που συμβολίζει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων τους.	Ένα οξυγόνο και δύο άτομα άνθρακα μπορούν να συνδεθούν με την σειρά CCO (αιθανόλη) ή με τη σειρά COC (διμεθυλαιθέρας). Το γεγονός ότι ο άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς στα ουδέτερα μόρια, μας επιτρέπει να τοποθετήσουμε τα υδρογόνα στην αιθανόλη και τον διμεθυλαιθέρα ως εξής: <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Αιθανόλη</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Διμεθυλαιθέρας</p> </div> </div>
4. Υπολογίζεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων από το πλήθος των δεσμών (δύο για κάθε δεσμό), και αφαιρείται από το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους για να προκύψει ο αριθμός των όποιων ηλεκτρονίων υπολείπονται.	Ο κάθε προτεινόμενος συντακτικός τύπος στο βήμα 3 περιλαμβάνει οκτώ δεσμούς και άρα 16 ηλεκτρόνια. Αφού υπολογίσαμε στο βήμα 2 ότι τα ηλεκτρόνια σθένους είναι 20, υπολείπονται 4 ηλεκτρόνια.
5. Ξεκινώντας με τα ηλεκτραρνητικότερα άτομα, προστίθενται ανά ζεύγη τα ηλεκτρόνια που υπολείπονται, έτσι ώστε όσο το δυνατό περισσότερα άτομα να συμπληρώνουν οκτάδα ηλεκτρονίων. (Εκτός από το υδρογόνο που έχει πάντα δύο ηλεκτρόνια κατά μέγιστο). <i>Σε καμία περίπτωση δεν μπορεί ένα στοιχείο της δεύτερης σειράς όπως το άζωτο, το οξυγόνο ή ο άνθρακας να έχει πάνω από οχτώ ηλεκτρόνια σθένους.</i>	Όλα τα άτομα άνθρακα έχουν πλήρως συμπληρωμένη οκτάδα όπως απεικονίζεται στο βήμα 3. Τα υπολειπόμενα τέσσερα ηλεκτρόνια τοποθετούνται στο οξυγόνο ως τα δύο μη δεσμικά ζεύγη του ώστε να συμπληρώσει και αυτό την οκτάδα του. Οι δομές Lewis διαμορφώνονται ως εξής: <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; gap: 20px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Αιθανόλη</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C}-\text{H} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}</math> <p>Διμεθυλαιθέρας</p> </div> </div>
6. Εάν ένα ή περισσότερα άτομα (με εξαίρεση τα υδρογόνα) έχουν λιγότερα από οχτώ ηλεκτρόνια, μπορεί να του δοθεί ένα μη δεσμικό ζεύγος από γειτονικό άτομο προς σχηματισμό διπλού ή τριπλού δεσμού ώστε να συμπληρωθεί η οκτάδα. Για κάθε έλλειμμα ενός ηλεκτρονίου χρησιμοποιείται ένας διπλός δεσμός προς συμπλήρωση της οκτάδας.	Όλα τα άτομα άνθρακα και οξυγόνου στους συντακτικούς τύπους της αιθανόλης και του διμεθυλαιθέρα έχουν συμπληρωμένη οκτάδα ηλεκτρονίων. Δεν χρειάζεται να σχηματιστεί κανένας διπλός δεσμός.
7. Υπολογίζονται τα τυπικά φορτία.	Κανένα από τα άτομα που φαίνονται στο βήμα 5 δεν φέρει τυπικό φορτίο.

των ατόμων στον χώρο. Τα συντακτικά ισομερή μερικές φορές καλούνται και **δομικά ισομερή**. Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας είναι μεταξύ τους συντακτικά ισομερή. Τα στερεοϊσομερή θα διδαχθούν στο κεφάλαιο 3.11.

Η δομή που παρουσιάζεται στο βήμα 3 υποδεικνύει ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί που σχηματίζονται αντιστοιχούν σε 16 από τα 20 ηλεκτρόνια σθένους στο  $C_2H_6O$  (βήμα 4). Για την κάθε προτεινόμενη δομή (αιθανόλης και διμεθυλαιθέρα) τα υπόλοιπα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τοποθετούνται στο οξυγόνο ως τα μη δεσμικά του ζεύγη (βήμα 5) και έτσι ολοκληρώνεται η δομή τους κατά Lewis.

### Πρόβλημα 1.13

Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι όλων των συντακτικών ισομερών που προκύπτουν από τους παρακάτω μοριακούς τύπους.



**Υποδειγματική Λύση** (α) ο μοριακός τύπος  $C_2H_7N$  έχει 20 ηλεκτρόνια σθένους. Οχτώ από τους δύο άνθρακες, πέντε από το άζωτο και επτά από τα υδρογόνα. Το άζωτο και τα δύο μόρια άνθρακα μπορούν να συνδεθούν με τους εξής τρόπους: CCN ή CNC. Γνωρίζοντας ότι κάθε άνθρακας σχηματίζει τέσσερις δεσμούς και κάθε άζωτο τρεις, μπορούμε να γράψουμε τις παρακάτω δομές



Ένα υδρογόνο συνδέεται σε κάθε διαθέσιμη δεσμική θέση.

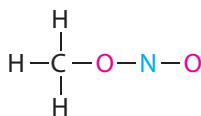


Οι εννιά δεσμοί κάθε συντακτικού τύπου αντιστοιχούν σε 18 ηλεκτρόνια. Προσθέτοντας ένα μη δεσμικό ζεύγος σε κάθε άζωτο συμπληρώνεται η οκτάδα του και έχουμε συνολικά 20 ηλεκτρόνια σθένους, όσα υπολογίστηκαν από τον μοριακό τύπο.

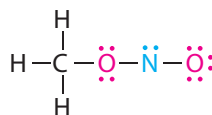


Οι δύο παραπάνω δομές Lewis αποτελούν δύο συντακτικά ισομερείς ενώσεις.

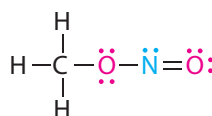
Ας περάσουμε τώρα σε μία πιο περίπλοκη ένωση, τον νιτρώδη μεθυλεστέρα, στην οποία θα πρέπει να συμπεριλάβουμε πολλαπλούς δεσμούς για την πλήρη δομή Lewis (βήμα 6). Ο νιτρώδης μεθυλεστέρας έχει το μοριακό τύπο  $CH_3NO_2$  και αποτελεί συντακτικό ισομερές του νιτρομεθανίου (Κεφάλαιο 1.5). Στην ένωση αυτή όλα τα υδρογόνα συνδεόνται με τον άνθρακα και η σειρά σύνδεσης των ατόμων είναι CONO. Αρχικά υπολογίζεται το πλήθος των ηλεκτρονίων σθένους της ένωσης.



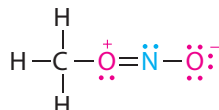
Κάθε υδρογόνο έχει 1 ηλεκτρόνιο σθένους, 4 ο άνθρακας, 5 το άζωτο και από 6 το κάθε οξυγόνο. Συνολικά υπάρχουν 24 ηλεκτρόνια σθένους. Η παραπάνω ατελής δομή περιλαμβάνει 6 δεσμούς άρα και 12 ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, υπολείπονται ακόμα 12. Τα 12 αυτά ηλεκτρόνια προστίθενται πρώτα στα άτομα οξυγόνου που είναι πιο ηλεκτραρνητικά και στην συνέχεια στο άζωτο ως μη δεσμικά ζεύγη. Τότε τα δύο οξυγόνα καταλήγουν με συμπληρωμένη οκτάδα, αλλά το άζωτο έχει μόνο 6 ηλεκτρόνια.



Όλα τα άτομα έχουν συμπληρωμένες οκτάδες εκτός από το άζωτο, το οποίο έχει έλλειμα δύο ηλεκτρονίων. Ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από το τελικό οξυγόνο παρέχεται στο ελλειμματικό από ηλεκτρόνια άζωτο σχηματίζοντας διπλό δεσμό μεταξύ τους, συμπληρώνοντας την οκτάδα του αζώτου. Η δομή που προκύπτει είναι η ιδανική (πιο σταθερή) για το νιτρώδη μεθυλεστέρα καθώς όλα τα άτομα (εκτός από τα υδρογόνα) έχουν οχτώ ηλεκτρόνια στη στιβάδα σθένους τους.



Εύλογα θα μπορούσε να αναρωτηθεί κανείς γιατί χρησιμοποιήθηκε ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων από το τελικό οξυγόνο και όχι από το ενδιάμεσο για τον σχηματισμό του διπλού δεσμού. Η μετακίνηση ενός μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων από το ενδιάμεσο οξυγόνο προκαλεί τη δημιουργία ενός θετικού και ενός αρνητικού φορτίου σε κάποια απόσταση μεταξύ τους. Στη δομή Lewis που προκύπτει όλα τα άτομα ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας ωστόσο ο διαχωρισμός φορτίων απαιτεί ενέργεια και αυτό καθιστά την ένωση λιγότερο σταθερή από την εναλλακτική ουδέτερη δομή. Όταν μία ή παραπάνω δομές Lewis ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας πρέπει να μάθουμε να επιλέγουμε αυτήν που αντανάκλα πιστότερα τη δομή της ένωσης. Το επόμενο κομμάτι περιγράφει την διαδικασία επιλογής της ενεργειακά σταθερότερης δομής Lewis.



### Πρόβλημα 1.14

Το νιτροδομεθάνιο και η φορμαλδοξίμη έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο ( $\text{CH}_3\text{NO}$ ) και την ίδια σειρά σύνδεσης ατόμων (CNO). Στο νιτροδομεθάνιο όλα τα υδρογόνα είναι συνδεδεμένα με τον άνθρακα της ένωσης. Στη φορμαλδοξίμη, δύο από τα υδρογόνα είναι συνδεδεμένα με τον άνθρακα και ένα με το οξυγόνο. Να γραφούν οι δομές Lewis(a) για το νιτροδομεθάνιο και (β) για τη φορμαλδοξίμη ώστε να ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας χωρίς διαχωρισμό φορτίων.

### Υποδειγματική Λύση

(α) Ο τρόπος σύνδεσης των στοιχείων είναι  $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-\text{O}$  το οποίο

αντιστοιχεί σε 10 ηλεκτρόνια σθένους

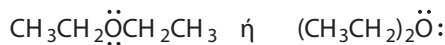
- Συνολικά ηλεκτρόνια σθένους 18

$3\text{H} = 3$   
 $\text{C} = 4$   
 $\text{N} = 5$   
 $\text{O} = 6$

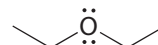
- 5 δεσμοί αντιστοιχούν σε 10 ηλεκτρόνια
- Τα υπόλοιπα 8 ηλεκτρόνια τοποθετούνται ανά ζεύγη στο O και το N ξεκινώντας από το O (σχήμα)
- Το N έχει μόνο 6 ηλεκτρόνια. Ένα από τα μη δεσμικά ζεύγη του O χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό διπλού δεσμού ανάμεσα σε O και N. (σχήμα)

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\overset{\cdot\cdot}{\text{N}}=\overset{\cdot\cdot}{\text{O}} \\ | \\ \text{H} \end{array} = \text{Δομή Lewis για}$   
το νιτροδομεθάνιο

Όπως παρουσιάζεται παρακάτω για τον διαιθυλιθέρα, για ευκολία χρησιμοποιούνται οι συμπυκνωμένοι ή γραμμικοί τύποι, όπου η κάθε αλυσίδα άνθρακα αναπαριστάται με μια τεθλασμένη γραμμή (γραμμή ζικ-ζακ), αντί για τους τύπους Lewis.



Συμπυκνωμένος τύπος

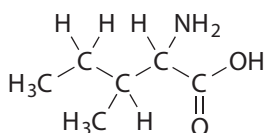
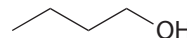


Γραμμικός τύπος

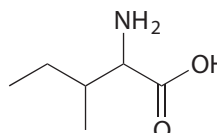
Σε έναν **συμπυκνωμένο τύπο**, οι δεσμοί παραλείπονται. Τα άτομα και τα υδρογόνα που προσδέονται σε αυτά ομαδοποιούνται και γράφονται σε σειρά, οι δείκτες δηλώνουν το πλήθος όμοιων ατόμων ή ομάδων που βρίσκονται επάνω σε ένα άτομο. Σε έναν **γραμμικό τύπο** η ανθρακική αλυσίδα απεικονίζεται με γραμμές και τα υδρογόνα που προσδέονται σε άνθρακες παραλείπονται και σημειώνονται μόνο όταν χρειάζεται. Τα **ετεροάτομα** – άτομα εκτός του άνθρακα – υποδεικνύονται πάντα όπως και τα υδρογόνα που είναι προσδεμένα σε αυτά. Τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων συνήθως παραλείπονται αλλά μπορούν να σημειωθούν εάν είναι απαραίτητο.



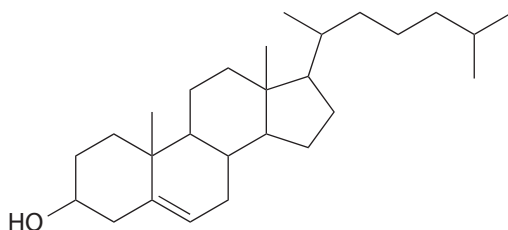
απλοποιείται σε



απλοποιείται σε



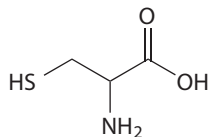
Η δομική γλώσσα της οργανικής χημείας έχει αναπτυχθεί τόσο πολύ που ακόμα και πολύ περίπλοκα μόρια μπορούν να απεικονιστούν ξεκάθαρα και με οικονομία σχημάτων. Ένα μόριο τόσο περίπλοκο όσο η χοληστερόλη μπορεί να απεικονιστεί πολύ γρήγορα με τον σχεδιασμό του γραμμικού της τύπου, τη στιγμή που ακόμα και ο συμπυκνωμένος τύπος της θα χρειαζόταν απαγορευτικά περισσότερη ώρα.



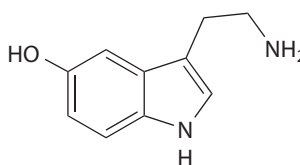
Χοληστερόλη

### Πρόβλημα 1.15

Να επεκταθούν οι παρακάτω γραμμικοί τύποι του αμινοξέος κυστεΐνη και του νευροδιαβιβαστή σεροτονίνη ώστε να φαίνονται όλα τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων τους. Οι μοριακοί τύποι των οργανικών ενώσεων παρουσιάζονται συμβατικά με τη μορφή  $\text{C}_a\text{H}_b\text{X}_c\text{Y}_d$ . Οι άνθρακες και τα υδρογόνα αναγράφονται πρώτα και ακολουθούν τα υπόλοιπα στοιχεία με αλφαβητική σειρά. Ποιοι είναι οι μοριακοί τύποι της κυστεΐνης και της σεροτονίνης;



Κυστεΐνη

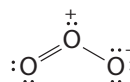


Σεροτονίνη

## 1.7 Συντονισμός και Καμπυλόγραμμα Βέλη

Το όζον βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στο υψηλότερο στρώμα της ατμόσφαιρας, όπου προστατεύει την επιφάνεια της Γης από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου.

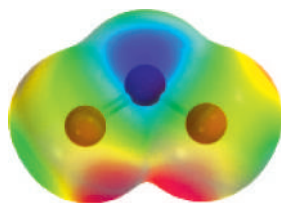
Πολλές φορές περισσότερες από μια δομή Lewis μπορεί να γραφτεί για ένα μόριο, ειδικότερα εάν το μόριο περιέχει διπλούς ή τριπλούς δεσμούς. Ένα απλό παράδειγμα είναι το όζον ( $\text{O}_3$ ) το οποίο μπορεί να απεικονιστεί ως



Ωστόσο, η συγκεκριμένη δομή Lewis δεν συμβαδίζει με την δομή που έχει καθοριστεί πειραματικά. Σύμφωνα με την δομή Lewis, το όζον αναμένεται να έχει δύο διαφορετικά μήκη δεσμού O–O: ο ένας με μήκος δεσμού παρόμοιο με εκείνο ενός απλού δεσμού O–O στα 147 pm (1.47 Å) όπως στο υπεροξείδιο του υδρογόνου (HO–OH) και ο άλλος με μήκος παρόμοιο με εκείνο ενός διπλού δεσμού O=O στα 121 pm (1.21 Å) όπως στο O<sub>2</sub>. Ωστόσο, στην πραγματικότητα οι δύο δεσμοί έχουν ίδιο μήκος (128 pm, 1.28 Å), το οποίο αντιστοιχεί σε έναν δεσμό ανάμεσα σε έναν απλό και έναν διπλό. Η δομή στο όζον απαιτεί το κεντρικό οξυγόνο να είναι παρόμοια συνδεδεμένο με τα δύο τελικά οξυγόνα.

Οι αποστάσεις δεσμών εκφράζονται σε πικόμετρα (pm, picometers) αλλά και σε άγκστρομ (Å, angstroms), μια μονάδα που χρησιμοποιείται συχνά από τους οργανικούς χημικούς. Το pm είναι μονάδα μέτρησης στο SI (1 pm = 10<sup>-12</sup>m). Για τη μετατροπή των pm σε Å (1 Å = 10<sup>-10</sup>m) απλά διαιρούμε με το 100.

Ο χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού που ακολουθεί υποδεικνύει την ισοδυναμία ανάμεσα στα δύο τελικά οξυγόνα. Επίσης, το κεντρικό οξυγόνο είναι μπλε (θετικά φορτισμένο) και τα τελικά οξυγόνα είναι κόκκινα (αρνητικά φορτισμένα).



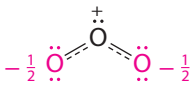
Για να αντιμετωπιστούν προβλήματα όπως αυτά στην απεικόνιση των δεσμών στο όζον αλλά και να διατηρηθεί η χρήση των δομών Lewis για την απεικόνιση των μοριακών δομών, αναπτύχθηκε μια νέα έννοια, η έννοια του **συντονισμού**. Σύμφωνα με το μοντέλο του συντονισμού, όταν για ένα μόριο μπορούν να προκύψουν δύο ή περισσότερες δομές Lewis η οποίες διαφέρουν μόνο στην κατανομή των ηλεκτρονίων τους (και όχι στη διάταξη των ατόμων) τότε καμία δομή Lewis δεν είναι επαρκής για να περιγράψει την πραγματική ηλεκτρονιακή κατανομή. Η πραγματική δομή είναι ένα **υβρίδιο δομών συντονισμού** που προκύπτουν από εναλλακτικές δομές Lewis για μια ένωση και καλούνται **συνεισφέρουσες δομές συντονισμού**. Στην περίπτωση του όζοντος, οι δύο δομές Lewis που προκύπτουν είναι ισοδύναμες και συνεισφέρουν εξ ίσου στο τελικό υβρίδιο δομών συντονισμού της ένωσης. Για την υπόδειξη του συντονισμού χρησιμοποιείται ένα διπλό βέλος, το οποίο δηλώνει ότι καμία δομή Lewis δεν περιγράφει ξεχωριστά την κατανομή ηλεκτρονίων στην ένωση αλλά συνδυάζονται προκειμένου να κατανοηθεί η πραγματική δομή.



Η έννοια του συντονισμού προσπαθεί να διορθώσει το κύριο μειονέκτημα των δομών Lewis. Οι δομές Lewis αναπαριστούν τα ηλεκτρόνια σαν **εντοπισμένα**, είτε μοιρασμένα ανάμεσα σε δύο άτομα ενός ομοιοπολικού δεσμού, είτε ως μη δεσμικά ζεύγη που ανήκουν αποκλειστικά σε ένα άτομο. Στην πραγματικότητα, τα ηλεκτρόνια κατανέμονται έτσι ώστε να προκύπτει η ενεργειακά σταθερότερη διάταξη. Αυτό σημαίνει ότι ένα ζεύγος ηλεκτρονίων μπορεί να **απεντοπίζεται** ή να μοιράζεται ανάμεσα σε περισσότερους από έναν πυρήνες. Στην περίπτωση του όζοντος, ο συντονισμός προσπαθεί να υποδείξει τον απεντοπισμό τεσσάρων ηλεκτρονίων (ενός μη δεσμικού ζεύγους ενός οξυγόνου και δύο ηλεκτρονίων του διπλού δεσμού) στα τρία άτομα οξυγόνου που το αποτελούν.

Είναι σημαντικό να θυμόμαστε ότι το διπλό βέλος που χρησιμοποιείται ανάμεσα στις δομές συντονισμού δεν υποδηλώνει μια διαδικασία ισορροπίας κατά την οποία οι δομές Lewis αλληλομετατρέπονται. Το όζον, για παράδειγμα, έχει μία μοναδική δομή, και δεν ταλαντεύεται ανάμεσα στις δύο δομές συντονισμού του. Μια κατά μέσο όρο απεικόνιση των δύο δομών Lewis υποδεικνύεται με την χρήση διακεκομμένων γραμμών η οποία απεικονίζει έναν “μερικό” δεσμό. Στην απεικόνιση αυτή το κεντρικό οξυγόνο συνδέεται με τα άλλα δύο με απλούς δεσμούς καθώς και με έναν επιπρόσθετο μερικό δεσμό καθιστώντας συνολικά τον κάθε δεσμό O–O σε κάτι ανάμεσα σε απλό και διπλό. Το κεντρικό οξυγόνο είναι θετικά φορτισμένο ενώ τα τελικά οξυγόνα φέρουν από μισό αρνητικό φορτίο το καθένα και συνεπώς το μόριο είναι ουδέτερο. Η δομή που ακολουθεί απεικονίζει το υβρίδιο δομών συντονισμού για το όζον.

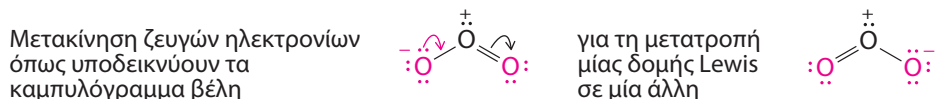
Ο συντονισμός συμβολίζεται με ένα ευθύγραμμο διπλό βέλος, ενώ η χημική ισορροπία συμβολίζεται με δύο παράλληλα βέλη αντίθετης κατεύθυνσης.



Απεικόνιση με διακεκομμένες γραμμές

Ο κύριος ρόλος των καμπυλόγραμμων βελών είναι να υποδείξει τη ροή των ηλεκτρονίων σε μία χημική αντίδραση. Ο ρόλος αυτός θα μελετηθεί περαιτέρω στο Κεφάλαιο 1.11. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή και ως «ώθηση βελών» (arrow-pushing) και αποδίδεται στον Άγγλο χημικό Sir Robert Robinson.

Η αποτύπωση των διαφόρων δομών Lewis που συνεισφέρουν στο υβρίδιο δομών συντονισμού διευκολύνεται με τη χρήση **καμπυλόγραμμων βελών**, που απεικονίζουν την κίνηση των απεντοπιζόμενων ηλεκτρονίων. Στο όζον, η μία δομή Lewis μπορεί να μετατραπεί στην άλλη μετατοπίζοντας ζεύγη ηλεκτρονίων όπως φαίνεται παρακάτω:



Τα καμπυλόγραμμα βέλη δείχνουν την αφετηρία και τον προορισμό του ηλεκτρονιακού ζεύγους. Στο παραπάνω σχήμα, ένα βέλος ξεκινά από το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων ενός οξυγόνου και καταλήγει στον απλό δεσμό μετατρέποντας τον σε διπλό. Το άλλο βέλος ξεκινά από τον διπλό δεσμό και καταλήγει ως μη δεσμικό ζεύγος επάνω στο άλλο οξυγόνο.

### Πρόβλημα 1.16

Όλοι οι δεσμοί στο ανθρακικό ιόν ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) είναι ανάμεσα σε άτομα C και O. Να γραφούν οι δομές Lewis των βασικών δομών συντονισμού του ανθρακικού ανιόντος με τη χρήση καμπυλόγραμμων βελών. Με βάση την έννοια του συντονισμού, εξηγήστε γιατί όλοι οι δεσμοί C–O στο ανθρακικό ανιόν είναι ισοδύναμοι.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι διάφορες δομές συντονισμού ενός μορίου δεν είναι ισοδύναμες και δε συνεισφέρουν στον ίδιο βαθμό στο υβρίδιο δομών συντονισμού μιας ένωσης. Η πραγματική κατανομή των ηλεκτρονίων στο μόριο μπορεί να αντανακλάται περισσότερο σε μία από τις δομές συντονισμού του, στην κύρια, παρά στις άλλες. Για το λόγο αυτό, είναι σημαντικό να αναπτύξουμε μια γενικευμένη μέθοδο που θα μελετά τους παράγοντες που κάνουν μια δομή συντονισμού κυριότερη (σταθερότερη) από κάποια άλλη. Ο Πίνακας 1.6 περιγράφει συνοπτικά τα δομικά χαρακτηριστικά που (I) συνιστούν μια σωστή δομή συντονισμού, (II) καθορίζουν την επικρατέστερη δομή και (III) απεικονίζουν αποτελεσματικά την επίπτωση του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων στη δομή.

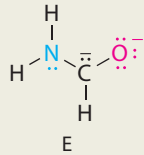
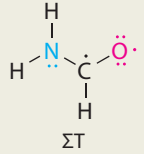
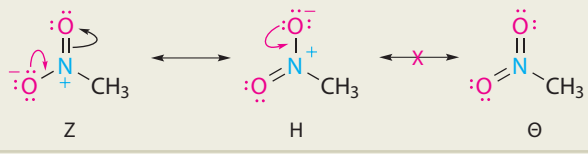
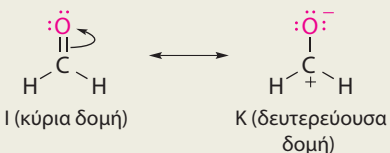
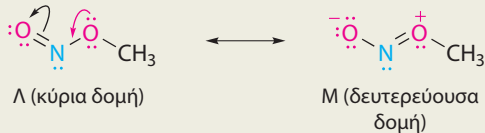
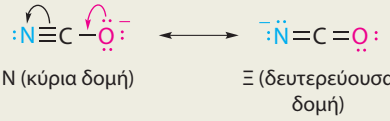
### ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6

#### Εισαγωγή στους κανόνες συντονισμού

Κανόνας	Εφαρμογή
I. Τι συνιστά μια σωστή δομή συντονισμού;	
1. Η συνδεσιμότητα των ατόμων πρέπει να είναι η ίδια σε όλες τις συνεισφέρουσες δομές και να διαφέρουν μόνο στις θέσεις των ηλεκτρονίων τους. Η μετακίνηση ατόμων δεν επιτρέπεται.	<p>Οι δομές Lewis Α και Β δεν είναι δομές συντονισμού της ίδιας ένωσης αλλά ισομερή (διαφορετικές ενώσεις με τον ίδιο μοριακό τύπο).</p> <p>Οι δομές Lewis Α, Γ και Δ είναι δομές συντονισμού της ίδιας ένωσης.</p>

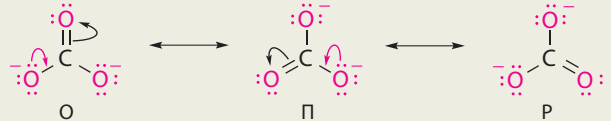
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6

Εισαγωγή στους κανόνες συντονισμού (συνέχεια)

Κανόνας	Εφαρμογή
2. Όλες οι συνεισφέρουσες δομές θα πρέπει να έχουν μεταξύ τους τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και το ίδιο συνολικό φορτίο. Το τυπικό φορτίο κάθε μεμονωμένου ατόμου μπορεί να διαφέρει από δομή σε δομή.	Οι δομές Α, Γ και Δ (προηγούμενο παράδειγμα) έχουν όλες 18 ηλεκτρόνια σθένους και συνολικό φορτίο 0, παρόλο που τα τυπικά φορτία μεμονωμένων ατόμων διαφέρουν μεταξύ τους. Η δομή Ε έχει 20 ηλεκτρόνια σθένους και συνολικό φορτίο -2. Έτσι, δεν αποτελεί δομή συντονισμού των Α, Γ και Δ. 
3. Κάθε συνεισφέρουσα δομή πρέπει να έχει τον ίδιο αριθμό μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων.	Η δομή ΣΤ έχει τις ίδιες θέσεις ατόμων και τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων με τις δομές Α, Γ και Δ, αλλά δεν αποτελεί δομή συντονισμού για καμιά από αυτές. Η δομή ΣΤ έχει δύο μη συζευγμένα (μονήρη) ηλεκτρόνια, ενώ στις δομές Α, Γ και Δ όλα τα ηλεκτρόνια είναι σε ζεύγη. 
4. Δομές που περιλαμβάνουν στοιχεία της δεύτερης σειράς που υπερβαίνουν τον κανόνα της οκτάδας δεν αποτελούν δομή συντονισμού. (στοιχεία της τρίτης σειράς και κάτω μπορούν να υπερβούν τον κανόνα της οκτάδας)	Οι δομές Ζ και Η είναι δομές συντονισμού του νιτρομεθανίου. Η δομή Θ είναι μη επιτρεπτή καθώς το άζωτο έχει δέκα ηλεκτρόνια γύρω του παραβιάζοντας τον κανόνα της οκτάδας. 
<b>II. Τι καθορίζει την επικρατέστερη δομή συντονισμού;</b>	
5. Από την στιγμή που ικανοποιείται ο κανόνας της οκτάδας για όλα τα στοιχεία της δεύτερης σειράς, η συνεισφέρουσα δομή με το μεγαλύτερο πλήθος ομοιοπολικών δεσμών συνεισφέρει σε μεγαλύτερο βαθμό στο τελικό υβρίδιο δομών συντονισμού της ένωσης. Η ικανοποίηση του κανόνα της οκτάδας προσαταιρίζεται με το υψηλότερο πλήθος δεσμών. Έτσι, ο κανόνας αυτός είναι πιο σημαντικός από τους κανόνες 6 και 7.	Από τις δύο παρακάτω δομές Lewis για την φορμαλδεΐδη, αυτή που συνεισφέρει περισσότερο είναι η Ι που φέρει ένα δεσμό περισσότερο από την Κ. 
6. Όταν δύο ή περισσότερες δομές ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας, συνεισφέρει περισσότερο η δομή με τον μικρότερο διαχωρισμό αντίθετων φορτίων.	Οι δύο δομές Λ και Μ για τον νιτρώδη μεθυλεστέρα έχουν τον ίδιο αριθμό δεσμών, αλλά η δομή Λ συνεισφέρει περισσότερο καθώς δεν εμπλέκει διαχωρισμό φορτίων όπως η δομή Μ. 
7. Ανάμεσα σε δομές που ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας και που έχουν ένα ή περισσότερα φορτισμένα άτομα, κύρια δομή είναι αυτή όπου το αρνητικό φορτίο βρίσκεται στο ηλεκτραρνητικότερο άτομο και το θετικό φορτίο στο λιγότερο ηλεκτραρνητικό.	Η δομή που συνεισφέρει περισσότερο για το ισοκυανικό ανιόν είναι η Ν όπου το αρνητικό φορτίο βρίσκεται στο οξυγόνο. 

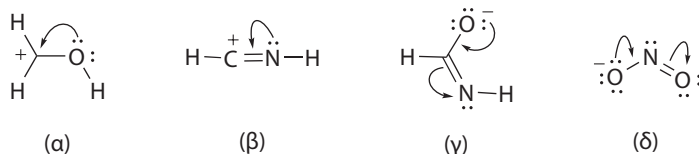
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.6

Εισαγωγή στους κανόνες συντονισμού (συνέχεια)

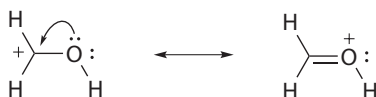
Κανόνας	Εφαρμογή
	Στη δομή $\Xi$ το αρνητικό φορτίο βρίσκεται επάνω σε άζωτο. Το οξυγόνο είναι ηλεκτραρνητικότερο από το άζωτο και μπορεί να συγκρατήσει καλύτερα ένα αρνητικό φορτίο.
III. Πως απεικονίζεται αποτελεσματικά η επίπτωση του απεντοπισμού των ηλεκτρονίων;	
8. Ο απεντοπισμός ηλεκτρονίων σταθεροποιεί ένα μόριο. Ο συντονισμός είναι ένας τρόπος υπόδειξης του απεντοπισμού ηλεκτρονίων. Η πραγματική κατανομή ηλεκτρονίων είναι σταθερότερη από οποιαδήποτε άλλη θεωρητική που απεικονίζεται από συνεισφέρουσες δομές. Ο βαθμός σταθεροποίησης μεγιστοποιείται όταν οι συνεισφέρουσες δομές συντονισμού είναι ισοδύναμες σταθερότητας (ενέργειας).	Οι δομές O, Π και P του ανθρακικού ιόντος είναι ισοδύναμες και συνεισφέρουν εξίσου στην κατανομή ηλεκτρονίων. Η πραγματική δομή του ανθρακικού ιόντος είναι ένα υβρίδιο των παρακάτω δομών το οποίο είναι πιο σταθερό από αυτές. 

## Πρόβλημα 1.17

Να γραφούν οι δομές συντονισμού που προκύπτουν από τη μετακίνηση ηλεκτρονίων όπως υποδεικνύεται από τα καμπυλόγραμμα βέλη. Να συγκριθούν οι σταθερότητες των δομών Lewis με βάση τον Πίνακα 1.6. Είναι οι δύο δομές εξίσου σταθερές, ή κάποια είναι σταθερότερη; Γιατί;



**Υποδειγματική Λύση** (α) Το καμπυλόγραμμα βέλος δείχνει την μετακίνηση ενός μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων από το οξυγόνο στον άνθρακα έτσι ώστε το ζεύγος αυτό να μοιράζεται πλέον μεταξύ των δύο ατόμων. Αυτή η κίνηση ισοδυναμεί με τη σύναψη νέου δεσμού δηλαδή στο σχηματισμό διπλού δεσμού δημιουργώντας τυπικό φορτίο +1 στο O.



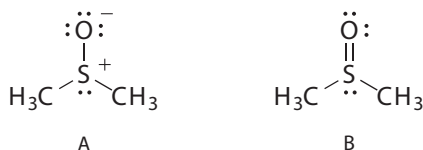
Η δομή στα δεξιά είναι σταθερότερη επειδή έχει έναν περισσότερο ομοιοπολικό δεσμό από την αρχική δομή. Στην αριστερή δομή ο άνθρακα δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα ηλεκτρονίων, ωστόσο, ο κανόνας της οκτάδας ικανοποιείται και για τον άνθρακα και για το οξυγόνο στη νέα δομή.

Η καλή χημική πρακτική επιτάσσει τη γραφή των μορίων με τη σταθερότερη/κύρια συνεισφέρουσα δομή συντονισμού τους. Ωστόσο, η ικανότητα γραφής και αξιολόγησης όλων των δομών συντονισμού μιας ένωσης, δίνει τη δυνατότητα αντίληψης της μοριακής δομής αλλά και της χημικής συμπεριφοράς μίας ένωσης.

## 1.8 Θειούχες και Φωσφορούχες Οργανικές Ενώσεις και Κανόνας της Οκτάδας

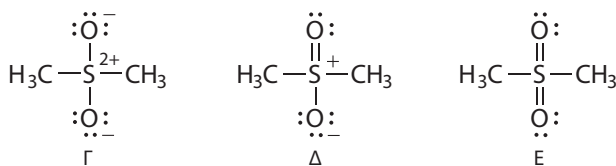
Η εφαρμογή των κανόνων συντονισμού σε ενώσεις που περιέχουν στοιχεία της τρίτης σειράς όπως το θείο μερικές φορές περιπλέκεται από το δίλλημα ανάμεσα στην ελαχιστοποίηση του διαχωρισμού φορτίων και την ικανοποίηση του κανόνα της οκτάδας. Παρατηρήστε τις δύο παρακάτω δομές A και B για το διμεθυλοσουλφοξείδιο:





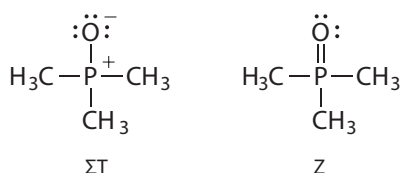
Σύμφωνα με το συντονισμό, οι δομές A και B είναι συνεισφέρουσες δομές, και η πραγματική δομή της ένωσης είναι ένα υβρίδιο ανάμεσα στις δύο αυτές δομές. Ο κανόνας της οκτάδας ευνοεί τη δομή A, ενώ η εξάλειψη του διαχωρισμού φορτίων και η μεγιστοποίηση του αριθμού των ομοιοπολικών δεσμών ευνοεί τη B. Η αιτιολόγηση για τη γραφή του διμεθυλοσουλφοξειδίου αποκλειστικά με τη δομή B, βασίζεται στο ότι το θείο έχει κενά τροχιακά *3d* που μπορούν να καταλειφθούν από τα επιπλέον ηλεκτρόνια, κάτι που δεν μπορεί να υποστηρίξει η κορεσμένη στιβάδα σθένους 8 ηλεκτρονίων του θείου.

Η κατάσταση αυτή είναι εμφανέστερη στο παράδειγμα της διμεθυλοσουλφόνης, όπου το θείο έχει 8 ηλεκτρόνια στη δομή Γ, 10 στη δομή Δ και 12 στη δομή Ε.

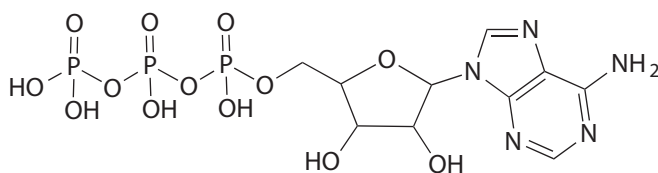


Δεν υπάρχει κάποια επικρατούσα άποψη για το ποια από αυτές τις δομές Lewis είναι η σταθερότερη/κυρίαρχη σε τέτοιου τύπου ενώσεις του θείου. Η IUPAC προτείνει τις δομές με διπλούς δεσμούς έναντι εκείνων με πολικούς απλούς δεσμούς, δηλαδή τη δομή B για το διμεθυλοσουλφοξειδίο και τη δομή E για τη διμεθυλοσουλφόνη.

Ομοίως, ενώσεις του φωσφόρου με τέσσερα άτομα ή ομάδες ατόμων, μπορούν να αναπαρασταθούν με τις δύο τρόπους όπως φαίνεται παρακάτω με τις δομές ΣΤ και Ζ, στο παράδειγμα του οξειδίου της τριμεθυλοφωσφίνης.



Ο φώσφορος έχει 8 ηλεκτρόνια στη δομή ΣΤ, αλλά 10 στη Ζ. Ο κανόνας της οκτάδας ευνοεί τη δομή ΣΤ, όμως τα κενά τροχιακά *3d* του φωσφόρου επιτρέπουν και τη δομή Ζ. Όπως και για τις ενώσεις που περιέχουν θείο, η IUPAC προτείνει τη δομή Ζ, αλλά και οι δύο δομές μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Πολλά Σημαντικά μόρια στη βιοχημεία, όπως η τριφωσφορική αδενοσίνη (ATP), είναι φωσφορικά παράγωγα και γράφονται είτε ως P=O είτε ως <sup>+</sup>P-O<sup>-</sup> ωστόσο προτιμώνται οι δομές με διπλούς δεσμούς.



Τριφωσφορική αδενοσίνη

### Πρόβλημα 1.18

Παραθέτοντας τα στοιχεία με τη σειρά CHNOP, ποιος είναι ο μοριακός τύπος του ATP; (η απάντηση μπορεί να ελεγχθεί αναζητώντας της ένωση *τριφωσφορική αδενοσίνη* σε κάποιο πρόγραμμα περιήγησης). Να υποδειχθούν οι θέσεις των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων. Πόσα τέτοια ζεύγη υπάρχουν;

Μέσα από τη σελίδα <http://www/iupac.org/publications/pac/80/2/0277/> μπορείτε να αποκτήσετε πρόσβαση στα προτεινόμενα κατά IUPAC για το έτος 2008 "Πρότυπα Γραφικής Απεικόνισης των Χημικών Δομών". Για περισσότερα για την IUPAC δείτε το πλαισιωμένο κείμενο "Τι Περιλαμβάνει ένα Όνομα; Οργανική Ονοματολογία" στο Κεφάλαιο 2.

Πριν ολοκληρώσουμε αυτήν την εισαγωγή για τους δεσμούς του θείου και του φωσφόρου, πρέπει να τονιστεί ότι οι μόνες στιβάδες σθένους των στοιχείων της δεύτερης σειράς (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) είναι η 2s και η 2p, και ο κανόνας της οκτάδας δεν μπορεί να υπερβληθεί για κανένα από αυτά τα στοιχεία.

### Πρόβλημα 1.19

Από τις παρακάτω τέσσερις δομές, οι τρεις είναι επιτρεπτές ενώ μία δεν είναι. Ποια δομή δεν είναι επιτρεπτή και γιατί;



## 1.9 Γεωμετρία Μορίων

Μέχρι τώρα είχαμε εστιάσει στη δομή με βάση τη σωστή τοποθέτηση και μετακίνηση ηλεκτρονίων στα άτομα. Τώρα όμως θα επικεντρωθούμε στην μοριακή γεωμετρία μια ένωσης και θα δούμε πως το τρισδιάστατο σχήμα ενός μορίου συνδέεται με τη δομή του κατά Lewis. Ο Πίνακας 1.7 περιλαμβάνει κάποιες απλές ενώσεις που αντιστοιχούν στις πιο συχνά απαντώμενες γεωμετρίες στην οργανική χημεία.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.7, το μεθάνιο ( $CH_4$ ) έχει τετραεδρική γεωμετρία. Κάθε υδρογόνο καταλαμβάνει από μια κορυφή στο τετραέδρο και ο άνθρακα βρίσκεται στο κέντρο του. Ο πίνακας παρουσιάζει επίσης τη συμβατική μέθοδο αναπαράστασης τρισδιάστατων δομών με τη χρήση διαφορετικών γραφικών για τους δεσμούς. Ένα συμπαγές επίμηκες τρίγωνο ( $\blacktriangleright$ ) συμβολίζει έναν δεσμό που προβάλλει μπροστά από το επίπεδο της σελίδας προς τα εσάς, ένα "διακεκομμένο" επίμηκες τρίγωνο ( $\text{---}$ ) συμβολίζει έναν δεσμό που κατευθύνεται πίσω από το επίπεδο της σελίδας, ενώ μια απλή γραμμή ( $\text{---}$ ) συμβολίζει έναν δεσμό επάνω ακριβώς στο επίπεδο της σελίδας.

Η τετραεδρική γεωμετρία του μεθανίου συχνά εξηγείται μέσω του **μοντέλου άπωσης ηλεκτρονιακών ζευγών της στιβάδας σθένους (Valence Shell Electron-pair Repulsion model, VSEPR)**. Το μοντέλο VSEPR βασίζεται στην ιδέα ότι ένα ηλεκτρονιακό ζεύγος, δεσμικό ή μη δεσμικό, που σχετίζεται με κάποιο άτομο, απωθείται από τα υπόλοιπα ηλεκτρονιακά ζεύγη του ατόμου αυτού και τοποθετείται στη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση από αυτά. Η τετραεδρική γεωμετρία του μεθανίου επιτρέπει τη μέγιστη δυνατή απόσταση των τεσσάρων δεσμών C-H στο χώρο και χαρακτηρίζεται από γωνίες H-C-H  $109.5^\circ$ , τιμή που αντιστοιχεί στη **γωνία κανονικού τετραέδρου**.

Το νερό, η αμμωνία και το μεθάνιο διέπονται από ένα κοινό γεωμετρικό χαρακτηριστικό: έχουν όλα, κατά προσέγγιση, τετραεδρική διευθέτηση των τεσσάρων ηλεκτρονιακών τους ζευγών. Επειδή το σχήμα ενός μορίου καθορίζεται από τη θέση των ατόμων του στο χώρο, παρά των ηλεκτρονιακών του ζευγών, λέμε ότι η δομή του νερού είναι *κεκαμμένη*, και της αμμωνίας *τριγωνική πυραμίδα*.

Η γωνία H-O-H στο νερό ( $105^\circ$ ) και η γωνίες H-N-H στην αμμωνία ( $107^\circ$ ) είναι λίγο μικρότερες από την γωνία του κανονικού τετραέδρου. Οι αποκλίσεις αυτές εξηγούνται από το μοντέλο VSEPR, το οποίο αναφέρει ότι τα δεσμικά ζεύγη καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο από τα μη δεσμικά. Ένα δεσμικό ζεύγος έλκεται από δύο πυρήνες και είναι λιγότερο διάχυτο στο χώρο συγκριτικά με ένα μη δεσμικό ζεύγος που συγκρατείται από ένα άτομο. Έτσι, η άπωση αυξάνεται με την εξής σειρά:

Αυξανόμενη άπωση ανάμεσα στα ηλεκτρονιακά ζεύγη

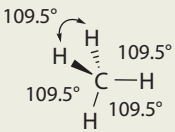
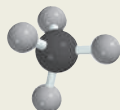
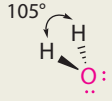

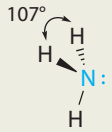

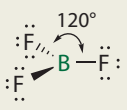
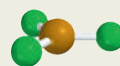
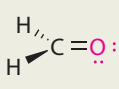
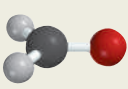
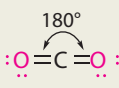



δεσμικό – δεσμικό < μη δεσμικό – δεσμικό < μη δεσμικό – μη δεσμικό  
Ελάχιστη δυνατή άπωση < Μέγιστη δυνατή άπωση

Οι μικρές απώσεις μεταξύ των τεσσάρων δεσμικών ζευγών του μεθανίου αποδίδουν σε αυτό τη γωνία κανονικού τετραέδρου των  $109.5^\circ$ . Η άπωση ανάμεσα στη μη δεσμικό ζεύγος της αμμωνίας και των τριών δεσμικών ζευγών είναι μεγαλύτερη και συμπιέζει τη γωνία H-N-H στις  $107^\circ$ . Στο νερό, παρατηρείται η μέγιστη δυνατή άπωση που αφορά σε δύο μη δεσμικά ζεύγη συνεπώς η γωνία H-O-H συμπιέζεται στις  $105^\circ$ .

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.7

Μοντέλο VSEPR και Μοριακή Γεωμετρία

Ένωση	Δομικός τύπος	Απωθούμενα ηλεκτρονιακά ζεύγη	Διευθέτηση απωθούμενων ζευγών	Μοριακή δομή	Μοριακό μοντέλο
Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )		Ο άνθρακας έχει τέσσερα δεσμικά ζεύγη	Τετραεδρική	<b>Τετραεδρική</b>	
Νερό (H <sub>2</sub> O)		Το οξυγόνο έχει δύο δεσμικά ζεύγη + δύο μη δεσμικά	Τετραεδρική	<b>Κεκαμμένη</b>	
Αμμωνία (NH <sub>3</sub> )		Το άζωτο έχει τρία δεσμικά ζεύγη + ένα μη δεσμικό	Τετραεδρική	<b>Τριγωνική πυραμιδική</b>	
Τριφθοριούχο βόριο (BF <sub>3</sub> )		Το βόριο έχει τρία δεσμικά ζεύγη	Επίπεδη τριγωνική	<b>Επίπεδη τριγωνική</b>	
Φορμαλδεΰδη (H <sub>2</sub> CO)		Ο άνθρακας έχει δύο δεσμικά ζεύγη + έναν διπλό δεσμό, ο οποίος μετράει ως ένα δεσμικό ζεύγος	Επίπεδη τριγωνική	<b>Επίπεδη τριγωνική</b>	
Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> )		Ο άνθρακας έχει δύο διπλούς δεσμούς, που μετράνε για δύο δεσμικά ζεύγη	Γραμμική	<b>Γραμμική</b>	

Το τριφθοριούχο βόριο είναι ένα *επίπεδο τριγωνικό* μόριο. Υπάρχουν έξι ηλεκτρόνια στη δομή αυτή, δύο σε κάθε δεσμό B-F. Τα τρία αυτά ζεύγη απέχουν περισσότερο το ένα από το άλλο όταν είναι ομοεπίπεδα, με τις γωνίες F-B-F να είναι 120°.

### Πρόβλημα 1.20

Στο βοροϋδρίδιο του νατρίου, NaBH<sub>4</sub>, υπάρχει ένας ιοντικός δεσμός ανάμεσα στα ιόντα Na<sup>+</sup> και BH<sub>4</sub><sup>-</sup>. Πόσες μόρες είναι οι γωνίες H-B-H στο ανιόν βοροϋδριδίου;

Ένας πολλαπλός δεσμός (διπλός ή τριπλός) υπολογίζεται ως μία μονάδα στο μοντέλο VSEPR. Η φορμαλδεΰδη είναι ένα επίπεδο τριγωνικό μόριο, στο οποίο τα ηλεκτρόνια του διπλού δεσμού και εκείνα των δύο απλών δεσμών είναι μεταξύ τους όσο πιο απομακρυσμένα γίνεται. Η γραμμική διευθέτηση των ατόμων στο διοξείδιο του άνθρακα επιτρέπει τα ηλεκτρόνια του ενός διπλού δεσμού να είναι όσο πιο μακριά από τα ηλεκτρόνια του άλλου διπλού δεσμού.

## Μοριακά Μοντέλα και Μοριακή Μοντελοποίηση

Όταν εξετάζουμε το τρισδιάστατο σχήμα ενός μορίου μέσω φυσικών ή σχεδιαστικών μοντέλων, αποκτούμε μία πιο ξεκάθαρη εικόνα για τα χαρακτηριστικά που επηρεάζουν τη δομή και τη δραστηριότητά του. Τα φυσικά μοντέλα είναι χειροπιαστά αντικείμενα που πρωτοεμφανίστηκαν στη χημεία το 19ο αιώνα. Τα φυσικά μοντέλα έπαιξαν σημαντικό ρόλο σε δύο πρωτοποριακά επιστημονικά επιτεύγματα στα μέσα του 20ου αιώνα: την ανακάλυψη της αέλικας στις πρωτεΐνες από τον Pauling και της διπλής έλικας του DNA από τους Watson-Crick. Ωστόσο, τα φυσικά μοντέλα δίνουν περιορισμένες πληροφορίες για το σχήμα, τις γωνίες και τις πραγματικές αποστάσεις των ατόμων σε μια δομή και τον 20ο αιώνα τα διαδέχτηκαν υπολογιστικά λογισμικά που αποδίδουν εγκυρότερα μοντέλα απεικόνισης ακόμης και πολύπλοκων δομών σε βιοχημεία και βιολογία.

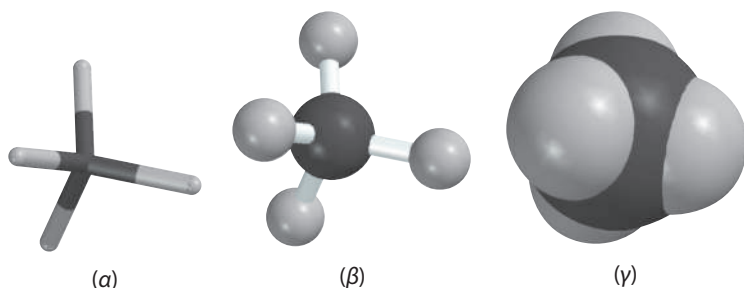
Τα σχεδιαστικά προγράμματα ενός υπολογιστή μπορούν πολύ εύκολα να αντικαταστήσουν ένα σετ φυσικών μοντέλων. Μία ένωση μπορεί να σχεδιαστεί με πολύ απλό τρόπο και έπειτα να προβληθεί με διάφορους τρόπους και υπό διαφορετικές οπτικές γωνίες. Στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζονται τρεις από αυτούς τους τρόπους προβολής για το μεθάνιο. Το πιο κοινό είναι το μοντέλο σφαίρας-και-ράβδου (ball-and-stick) (Σχήμα 1.6β), που δίνει έμφαση στα άτομα και τους δεσμούς που τα συνδέουν. Το μοντέλο σκελετού (Σχήμα 1.6α) και το μοντέλο πλήρωσης χώρου (Σχήμα 1.6γ) βασίζονται σε δύο αντίθετες προσεγγίσεις απεικόνισης. Το μοντέλο σκελετού επικεντρώνεται στους δεσμούς παρά στο μέγεθος των τόμων της ένωσης ενώ το μοντέλο πλήρωσης χώρου δίνει έμφαση στο χώρο που καταλαμβάνουν τα άτομα θυσιάζοντας την καθαρότερη απεικόνιση των δε-

σμών. Το μοντέλο αυτό είναι χρησιμότερο στην περίπτωση που θέλουμε να εξετάσουμε το γενικό μοριακό σχήμα μιας ένωσης ή να εκτιμήσουμε πως διάφορα άτομα που δε συνδέονται απευθείας μεταξύ τους, μπορούν να βρίσκονται σε εγγύτητα στο χώρο.

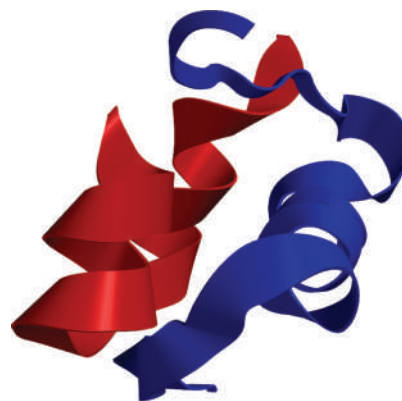
Βάσεις δεδομένων όπως η Βάση Δεδομένων Πρωτεϊνών (Protein Data Bank, PDB) είναι διαθέσιμες στο ίντερνετ δωρεάν όπου ο χρήστης μπορεί να επεξεργαστεί τα μοριακά μοντέλα. Από το 2015 η PDB περιέχει πειραματικά δομικά δεδομένα για περισσότερες από 105,000 “βιολογικές μακρομοριακές δομές” - κυρίως πρωτεΐνες - και λειτουργεί ως πηγή πληροφοριών για τους επιστήμονες που προσπαθούν να κατανοήσουν τη δομή και τη λειτουργία σημαντικών βιομορίων. Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζεται ένα μοντέλο της ανθρώπινης ινσουλίνης όπου οι δύο αλυσίδες της απεικονίζονται ως κορδέλες διαφορετικού χρώματος.

Η υπολογιστική χημεία προάγει τη μοντελοποίηση σε ανώτερο επίπεδο. Τα περισσότερα λογισμικά μοντελοποίησης περιλαμβάνουν προγράμματα που αναγνωρίζουν την πιο σταθερή γεωμετρία ενός μορίου υπολογίζοντας την ενέργεια των πιθανών υποψήφιων δομών του. Επιπλέον, μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των ηλεκτρονίων του μορίου και να απεικονιστεί το μόριο όπως περιγράφηκε στο παράρτημα *Χάρτες Ηλεκτροστατικού Δυναμικού* νωρίτερα στο κεφάλαιο.

Σε αυτό το βιβλίο χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι μοριακών μοντέλων ανάλογα την περίπτωση. Το πλήθος και είδος των εφαρμογών τους αποδεικνύει τη σπουδαιότητά τους στην επικοινωνία των βασικών αρχών της μοριακής δομής στην οργανική χημεία.



**Σχήμα 1.6** Μοριακά μοντέλα του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ). (α) Το μοντέλο σκελετού απεικονίζει τους δεσμούς που συνδέουν τα άτομα αλλά όχι τα ίδια τα άτομα. (β) Το μοντέλο σφαίρας-και-ράβδου απεικονίζει τα άτομα ως σφαίρες και τους δεσμούς ως ράβδους. (γ) Το μοντέλο πλήρωσης χώρου αναπαριστά γενικά το μοριακό μέγεθος με την ακτίνα κάθε σφαίρας να προσομοιάζει την ακτίνα van der Waals κάθε ατόμου.

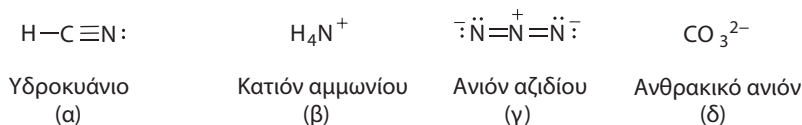


**Σχήμα 1.7** Ένα μοντέλο κορδέλας για τα δύο τμήματα της ανθρώπινης ινσουλίνης. Το μοντέλο είναι προσβάσιμο, επεξεργάσιμο και μπορεί να ληφθεί σε διαφορετικές μορφές πληκτρολογώντας 2KJJ στο PDBID στο ιστοτόπο <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>.

Πηγή: PDB ID: 2KJJ. Q. X. Hua, M. A. Weiss, “Dynamics of Insulin Probed by  $^1\text{H}$  NMR. Amide Proton Exchange. Anomalous Flexibility of the Receptor-Binding Surface.” <http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do>.

## Πρόβλημα 1.21

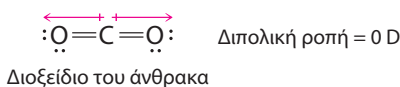
Προσδιορίστε το γεωμετρικό σχήμα των ενώσεων που ακολουθούν.



**Υποδειγματική Λύση** (α) Η δομή που παρουσιάζεται περιλαμβάνει όλα τα ηλεκτρόνια του υδροκυανίου. Δεν υπάρχουν μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων στον άνθρακα, άρα η δομή καθορίζεται από τον μέγιστο διαχωρισμό στο χώρο του απλού δεσμού υδρογόνου-άνθρακα και του τριπλού δεσμού άνθρακα-αζώτου. Το υδροκυάνιο έχει γραμμική γεωμετρία, είναι ένα γραμμικό μόριο.

## 1.10 Μοριακή Διπολική Ροπή

Συνδυάζοντας τις γνώσεις μοριακής γεωμετρίας και πολικότητας των χημικών δεσμών μπορούμε να προβλέψουμε εάν ένα μόριο έχει διπολική ροπή ή όχι. Η **μοριακή διπολική ροπή** είναι η συνισταμένη των ανυσμάτων των διπολικών ροπών όλων των δεσμών ενός μορίου. Κάποια μόρια, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, έχουν δεσμούς με διπολικές ροπές αλλά συνολικά δεν έχουν μοριακή διπολική ροπή, γιατί η συμμετρική γεωμετρία του μορίου ακυρώνει τις διπολικές ροπές των δύο δεσμών  $\text{C}=\text{O}$  που τάσσονται σε αντίθετες κατευθύνσεις.

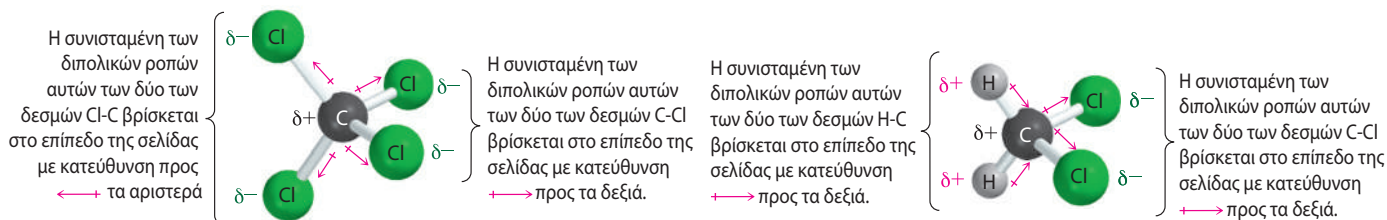


Ο τετραχλωράνθρακας, με τέσσερις πολικούς δεσμούς  $\text{C}-\text{Cl}$  και τετραεδρική γεωμετρία, δεν παρουσιάζει διπολική ροπή, καθώς η συνισταμένη των διπολικών ροπών των τεσσάρων δεσμών του, είναι μηδέν όπως φαίνεται και στο Σχήμα 1.8. Το διχλωρομεθάνιο διαθέτει διπολική ροπή 1.62 D, αφού οι διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{C}-\text{H}$  προστίθενται τις διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{C}-\text{Cl}$  καθότι της ίδιας κατεύθυνσης.

## Πρόβλημα 1.22

Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις έχουν μοριακή διπολική ροπή; Εάν κάποια ένωση έχει, να υποδειχθεί η κατεύθυνσή της.

- |                          |                            |                           |
|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| (α) $\text{BF}_3$        | (γ) $\text{CH}_4$          | (ε) $\text{CH}_2\text{O}$ |
| (β) $\text{H}_2\text{O}$ | (δ) $\text{CH}_3\text{Cl}$ | (στ) $\text{HCN}$         |



(α) Στον τετραχλωράνθρακα οι διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{C}-\text{Cl}$  αλληλοεξουδετερώνονται. Το μόριο δεν έχει μοριακή διπολική ροπή.

(β) Στο διχλωρομεθάνιο οι διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{H}-\text{C}$  ενισχύουν τις διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{C}-\text{Cl}$ . Το μόριο έχει μοριακή διπολική ροπή 1.62 D.

**Σχήμα 1.8** Η συνεισφορά κάθε μεμονωμένης διπολικής ροπής δεσμού στη μοριακή διπολική ροπή (α) του τετραχλωράνθρακα ( $\text{CCl}_4$ ) και (β) του διχλωρομεθανίου ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**Υποδειγματική Λύση** (α) Όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 1.7, το τριφθοριούχο βόριο είναι επίπεδο μόριο με γωνίες δεσμού  $120^\circ$ . Αν και κάθε δεσμός B-F είναι πολικός, οι διπολικές ροπές δεσμών αλληλοεξουδετερώνονται και το μόριο δε διαθέτει διπολική ροπή.

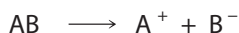
Οι εισαγωγικές παράγραφοι αυτού του κεφαλαίου τόνισαν ότι η σχέση ανάμεσα στη δομή και τις ιδιότητες είναι κεντρικής σημασίας και αποτελεί κλειδί για την κατανόηση της οργανικής χημείας. Μέχρι τώρα έχει παρουσιαστεί μόνο μια συσχέτιση. Από τη δομή Lewis ενός μορίου μπορούμε από την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων να προβλέψουμε την πολικότητα των δεσμών του και σε συνδυασμό με το μοντέλο VSEPR να προβλέψουμε το σχήμα του μορίου και αν αυτό διαθέτει μοριακή διπολική ροπή. Στις επόμενες παραγράφους, με την εξέταση των οξέων και των βάσεων θα διαπιστωθεί η συσχέτιση ανάμεσα στη δομή και τη *χημική δραστηριότητα*.

## 1.11 Κινήσεις Καμπυλόγραμμων Βελών και Μηχανισμοί Οργανικών Αντιδράσεων

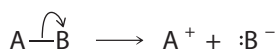
Στην Ενότητα 1.7 τα καμπυλόγραμμα βέλη παρουσιάστηκαν ως εργαλείο για τη συστηματική μετατροπή μιας δομής συντονισμού σε μία άλλη. Όμως, η πιο κοινή χρήση τους είναι η ιχνηλασία της ροής ηλεκτρονίων στις χημικές αντιδράσεις. Στο υπόλοιπο του κεφαλαίου εισάγεται η οξεοβασική χημεία και εξηγείται πως τα καμπυλόγραμμα βέλη διευκολύνουν την κατανόηση των χημικών αντιδράσεων εστιάζοντας στην κίνηση των ηλεκτρονίων.

Υπάρχουν δύο είδη καμπυλόγραμμων βελών. Τα καμπυλόγραμμα βέλη με διπλή αιχμή (εικόνα), που συμβολίζουν την κίνηση ενός ηλεκτρονιακού ζεύγους, είτε δεσμικού είτε μη δεσμικού και τα καμπυλόγραμμα βέλη με απλή αιχμή ή βέλη-άγκιστρα (εικόνα), που συμβολίζουν την κίνηση ενός μόνο ηλεκτρονίου. Προς το παρόν, θα ασχοληθούμε μόνο με αντιδράσεις που περιλαμβάνουν ζεύγη ηλεκτρονίων και θα επικεντρωθούμε στα καμπυλόγραμμα βέλη με διπλή αιχμή.

Για αρχή θα εξετάσουμε απλά παραδείγματα—αντιδράσεις που περιλαμβάνουν μόνο ένα ηλεκτρονιακό ζεύγος. Ας υποθέσουμε ότι το μόριο A-B δίσταται στο κατιόν  $A^+$  και το ανιόν  $B^-$ . Μία χημική αντίδραση ιοντισμού μπορεί να γραφτεί ως εξής:

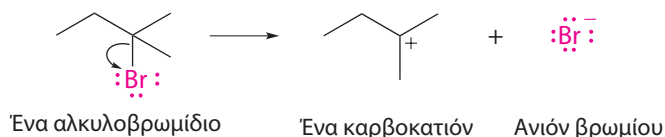


Εναλλακτικά, μπορούμε να γράψουμε:

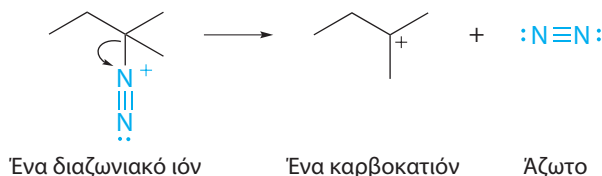


Η αντίδραση είναι η ίδια και στις δύο περιπτώσεις, αλλά η δεύτερη εξίσωση παρέχει περισσότερες πληροφορίες συμπεριλαμβάνοντας το δεσμό που διασπάται καθώς και την κίνηση των ηλεκτρονίων κατά τον ιοντισμό. Το καμπυλόγραμμα βέλος ξεκινά από το δεσμό που βρίσκονται αρχικά τα ηλεκτρόνια που μετακινούνται και κατευθύνεται στο άτομο που λειτουργεί ως προορισμός των ηλεκτρονίων. Στο παράδειγμα το βέλος ξεκινά από τα ηλεκτρόνια του δεσμού και καταλήγει στο άτομο B, τότε το άτομο B αποκτά ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων και από ουδέτερο μετατρέπεται σε ανιόν  $B^-$ . Παράλληλα το A απώλεσε τα ηλεκτρόνια που μοιραζόταν στο δεσμό με το B και μετατράπηκε σε κατιόν ( $A^+$ ).

Τέτοιου τύπου διαστάσεις είναι πολύ κοινές στην οργανική χημεία και θα εμφανίζονται συχνότερα παρακάτω. Σε περίπτωση που το θετικό φορτίο του κατιόντος  $A^+$  είναι σε άτομο άνθρακα, τότε το κατιόν αυτό καλείται **καρβοκατιόν**. Για παράδειγμα, η διάσπαση ενός αλκυλοβρωμιδίου με τη διάσπαση ενός δεσμού C-Br, πραγματοποιείται με την απορρόφηση του δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων από το Br, μετατρέποντάς το σε μονήρες ζεύγος του, λαμβάνοντας ταυτόχρονα αρνητικό φορτίο. Αυτή η μετακίνηση ηλεκτρονίων δημιούργησε έλλειμμα ηλεκτρονίων στον C ο οποίος μετατράπηκε σε κατιόν.



Όπως συμβαίνει σε κάθε αντίδραση, έτσι και εδώ, το συνολικό φορτίο διατηρείται. Το αρχικό μόριο, αλκυλοβρωμίδιο, έχει φορτίο μηδέν και μετά την διάσπαση το συνολικό φορτίο των προϊόντων παραμένει μηδέν. Σε μια παρόμοια διάσπαση, το θετικά φορτισμένο αντιδρών διίσταται σε ένα καρβοκατιόν και ένα ουδέτερο μόριο, συνεπώς το φορτίο της εξίσωσης διατηρείται. Το θετικά φορτισμένο άζωτο απέσπασε τα ηλεκτρόνια του δεσμού C-N και εξουδετερώθηκε, δημιουργώντας παράλληλα έλλειμμα ηλεκτρονίων -θετικό φορτίο- στον άνθρακα.

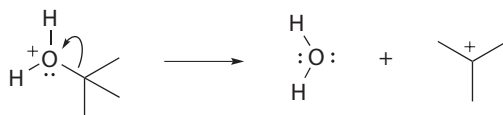


### Πρόβλημα 1.23

Με την καθοδήγηση των καμπυλόγραμμων βελών, να υποδειχθούν τα προϊόντα, τα τυπικά φορτία και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων που προκύπτουν στις παρακάτω αντιδράσεις διάσπασης. Να ελεγχθεί αν ισχύει η διατήρηση φορτίου στις απαντήσεις σας.



**Υποδειγματική Λύση** (α) Το καμπυλόγραμμο βέλος υποδεικνύει τη διάσπαση του δεσμού C-O και το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταφέρεται ως μη δεσμικό ζεύγος στο οξυγόνο.



Το ένα προϊόν της αντίδρασης είναι το νερό. Το οργανικό είδος που προκύπτει είναι ένα καρβοκατιόν. Ο κεντρικός άνθρακας έχει έξι ηλεκτρόνια στην στιβάδα σθένους του και τυπικό φορτίο +1. Υπάρχει διατήρηση φορτίου στην αντίδραση, καθώς το συνολικό φορτίο είναι +1 και στα δύο μέρη της εξίσωσης.

Το αντίστροφο της διάσπασης ενός μορίου είναι η σύνθεση ή ο ανασυνδυασμός (των ιόντων του) και πραγματοποιείται με τον σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα στο κατιόν  $A^+$  και το ανιόν  $B^-$ .



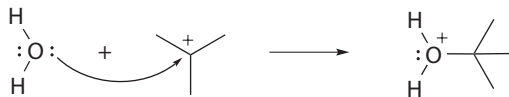
Εδώ η άκρη του καμπυλόγραμμου βέλους ξεκινά από το μέσο του μη δεσμικού ζεύγους του  $B^-$  και κατευθύνεται στο άτομο με το οποίο θα σχηματιστεί ο νέος δεσμός, στην περίπτωση αυτή καταλήγει στον κενό χώρο δίπλα στο  $A^+$ . Τα ηλεκτρόνια μετακινούνται από περιοχές υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε περιοχές χαμηλότερης ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Το μη δεσμικό ζεύγος του  $B^-$  μετακινείται προς το  $A^+$  αποκαθιστώντας το έλλειμμα ηλεκτρονίων του και μετατρέπεται στο δεσμικό ζεύγος του δεσμού A-B.

### Πρόβλημα 1.24

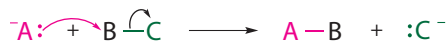
Με τη χρήση καμπυλόγραμμων βελών, να γραφούν οι χημικές εξισώσεις σύνθεσης των αρχικών ενώσεων του Προβλήματος 1.23.

**Υποδειγματική Λύση** (α) Πρώτα γράφεται η εξίσωση με την αντίστροφη σειρά. Έπειτα, με την χρήση ενός καμπυλόγραμμου βέλους υποδεικνύεται ότι με αφετηρία ένα μη δεσμικό ζεύγος του οξυγόνου του νερού και κατεύθυνση προς το καρβοκατιόν, σχηματίζεται το δεσμικό ηλεκτρονιακό ζεύγος στο δεσμό C-O του προϊόντος.

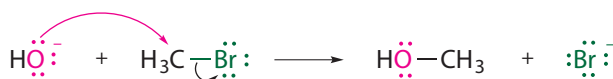
Παρέχοντας ηλεκτρόνια, το οξυγόνο φορτίζεται θετικά και ο θετικά φορτισμένος άνθρακας αποφορτίζεται λαμβάνοντάς τα. Το φορτίο διατηρείται στα δύο σκέλη της εξίσωσης.



Αντιδράσεις που συνδυάζουν τη δημιουργία ενός δεσμού με τη διάσπαση ενός άλλου, απαιτούν να γραφούν διαδοχικά περισσότερα από ένα καμπυλόγραμμα βέλη.

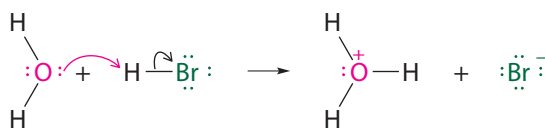


Παρατηρήστε ότι τα τυπικά φορτία του A και του C αλλάζουν, αλλά όχι του B. Το παράδειγμα που ακολουθεί παρουσιάζει μία αντίδραση που θα μελετηθεί εκτενέστερα στο Υποκεφάλαιο 6.3.



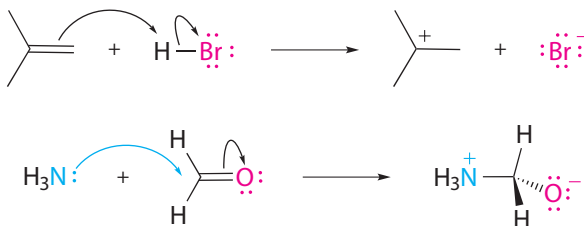
Ένα μη δεσμικό ζεύγος ενός αρνητικά φορτισμένου οξυγόνου μετατρέπεται στο δεσμικό ζεύγος ενός δεσμού C-O. Για ακόμα μία φορά παρατηρούμε τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων από μία πλούσια ηλεκτρονιακά περιοχή σε μία φτωχότερη. Το ιόν υδροξυλίου είναι αρνητικά φορτισμένο και κατά συνέπεια πλούσιο ηλεκτρονιακά, ενώ ο άνθρακας στο  $H_3C-Br$  είναι εν μέρει θετικά φορτισμένος λόγω της πόλωσης του δεσμού C-Br προς την κατεύθυνση του βρωμίου (Υποκεφάλαιο 1.4)

Μια πολύ κοινή διαδικασία είναι η μεταφορά πρωτονίου από ένα άτομο σε ένα άλλο, όπως συμβαίνει στην αντίδραση του υδροβρωμίου με το νερό.



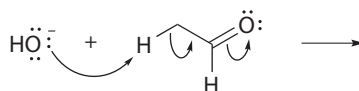
Στο υπόλοιπο του κεφαλαίου θα παρουσιαστούν πολλές αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίου.

Τα καμπυλόγραμμα βέλη χρησιμοποιούνται, επίσης, και σε αντιδράσεις όπου διασπώνται ή δημιουργούνται διπλοί και τριπλοί δεσμοί. Και σε αυτές τις περιπτώσεις ισχύει πως μόνο ένα από τα δύο ηλεκτρονιακά ζεύγη του δεσμού μετακινείται.



### Πρόβλημα 1.25

Αντιδράσεις όπως αυτή που φαίνεται παρακάτω θα μελετηθούν εκτενέστερα στο Κεφάλαιο 21. Να προβλέψετε τα προϊόντα της παρακάτω αντίδρασης σύμφωνα με τα καμπυλόγραμμα βέλη. Να υποδειχθούν όλα τα τυπικά φορτία και τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.





Πριν περάσουμε στον επόμενο κεφάλαιο πρέπει να τονίσουμε κάτι:

- Τα καμπυλόγραμμα βέλη δεν υποδεικνύουν ποτέ μετακίνηση ατόμων, αλλά χρησιμοποιούνται αυστηρά και μόνο για την υπόδειξη μετακίνησης ηλεκτρονίων.

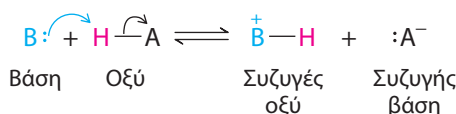
Όταν γράφουμε ή διαβάζουμε μία χημική αντίδραση η προσοχή μας εστιάζεται στα άτομα ωστόσο είναι σημαντικότερο να παρακολουθούμε την ροή των ηλεκτρονίων ώστε να κατανοούμε καλύτερα πως τα αντιδρώντα μετατρέπονται σε προϊόντα.

## 1.12 Οξέα και Βάσεις κατά Brønsted-Lowry

Τα οξέα και οι βάσεις αποτελούν ένα πολύ σημαντικό μέρος της οργανικής χημείας, αλλά η έμφαση που δίνεται εδώ είναι πολύ διαφορετική από αυτήν που δίνεται σε ένα γενικό μάθημα χημείας. Γενικά στην χημεία δίνεται περισσότερη έμφαση σε αριθμητικούς υπολογισμούς όπως είναι το pH, ο βαθμός ιοντισμού, προβλήματα με ρυθμιστικά διαλύματα κλπ. Αυτές οι πτυχές υπάρχουν και στην οργανική χημεία αλλά ο κλάδος αυτός κατά βάση ασχολείται με τα οξέα και τις βάσεις ως αντιδρώντα, προϊόντα και καταλύτες σε χημικές αντιδράσεις. Θα ξεκινήσουμε μελετώντας κάποιες γενικές ιδέες για τα οξέα και τις βάσεις.

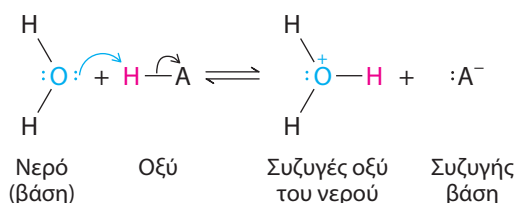
Σύμφωνα με μια θεωρία που προτάθηκε από τον Svante Arrhenius, έναν Σουηδό χημικό που το απονεμήθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1903, ως οξύ ορίζεται η ουσία που ιοντίζεται και αποδίδει πρωτόνια όταν διαλυθεί στο νερό, ενώ μια βάση ιοντίζεται και αποδίδει ιόντα υδροξυλίου.

Μία πιο γενική θεωρία αναπτύχθηκε από τον Johannes Brønsted (Δανία) και τον Thomas M. Lowry (Αγγλία) το 1923. Σύμφωνα με την προσέγγιση των Brønsted και Lowry, ένα οξύ χαρακτηρίζεται **δότης πρωτονίου** ή πρωτονιοδότης, ενώ μια βάση **δέκτης πρωτονίου** ή πρωτονιοδέκτης. Η αντίδραση που συμβαίνει ανάμεσα σε ένα οξύ και μια βάση χαρακτηρίζεται ως *μεταφορά πρωτονίου*.



Στην παραπάνω χημική εξίσωση μία βάση αποσπά ένα πρωτόνιο από ένα οξύ μέσω ενός μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων που φέρει. Τότε, η βάση μετατρέπεται στο **συζυγές οξύ** της, και το οξύ μετατρέπεται στη **συζυγή** του **βάση**. Μια βάση και το συζυγές της οξύ διαφέρουν μεταξύ τους μόνο κατά ένα πρωτόνιο. Ομοίως, ένα οξύ διαφέρει από την συζυγή του βάση μόνο κατά ένα πρωτόνιο.

Στην θεωρία των Brønsted και Lowry ένα οξύ δεν διίσταται στο νερό, αλλά μεταφέρει ένα πρωτόνιό του σε αυτό. Το νερό λειτουργεί ως βάση που αποσπά το πρωτόνιο του οξέος.



Το επίσημο όνομα του συζυγούς οξέος του νερού ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) είναι **ιόν οξωνίου** ή αλλιώς **ιόν υδροξωνίου**.

### Πρόβλημα 1.26

Να γραφτεί η χημική εξίσωση μεταφοράς πρωτονίου από το υδροχλωρίο (HCl) στην

- Αμμωνία ( $\text{:NH}_3$ )
- Τριμεθυλαμίνη [ $(\text{CH}_3)_3\text{N:}$ ]

Να υποδειχθούν σε κάθε εξίσωση το οξύ, η βάση, το συζυγές οξύ και η συζυγής βάση καθώς και η κίνηση των ηλεκτρονίων μέσω καμπυλόγραμμων βελών.

**Υποδειγματική Λύση** (α) Ένα πρωτόνιο μεταφέρεται από το HCl στην :NH<sub>3</sub>. Έτσι, το HCl είναι το οξύ κατά Brønsted και η :NH<sub>3</sub> είναι η βάση κατά Brønsted. Η βάση αποσπά το πρωτόνιο του οξέος.

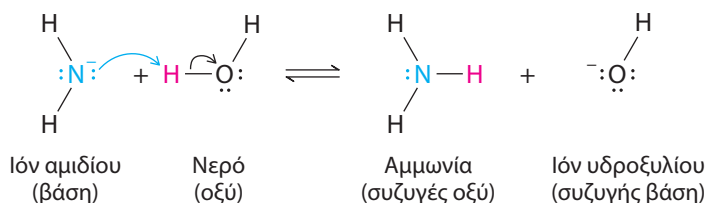


Η ισχύς ενός οξέος υπολογίζεται από την **σταθερά διάστασης οξέος**  $K_a$  που ορίζεται ως:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Το νερό είναι ένα από τα αντιδρώντα (βάση κατά Brønsted) ωστόσο η συγκέντρωσή του δεν εμφανίζεται στην εξίσωση καθώς είναι ο διαλύτης. Η σύμβαση που ισχύει για την έκφραση μιας σταθεράς ισορροπίας παραλείπει όρους συγκέντρωσης για καθαρά στερεά, υγρά και διαλύτες.

Το νερό μπορεί επίσης να δρα και ως οξύ κατά Brønsted, αποδίδοντας ένα πρωτόνιο σε μία βάση. Το νατραμίδιο (NaNH<sub>2</sub>), για παράδειγμα, είναι πηγή ανιόντων αμιδίου, μιας πολύ ισχυρής βάσης που αποσπά πρωτόνιο από το νερό δίνοντας αμμωνία.



### Πρόβλημα 1.27

Το υδρίδιο του καλίου (KH) είναι πηγή ιόντων υδριδίου (:H<sup>-</sup>), μιας πολύ ισχυρής βάσης.

Με τη χρήση καμπυλόγραμμων βελών να γραφεί η εξίσωση αντίδρασης των ιόντων υδριδίου με το νερό. Ποιο είναι το συζυγές οξύ των ανιόντων υδριδίου;

Ένας πρακτικός τρόπος για την έκφραση της ισχύος ενός οξέος είναι μέσω της  $pK_a$  του που ορίζεται ως:

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Έτσι, το οξικό οξύ με  $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$  έχει τιμή  $pK_a = 4.7$ . Το πλεονέκτημα της  $pK_a$  έναντι της  $K_a$  είναι ότι αποφεύγουμε τους εκθετικούς όρους. Μπορεί ο όρος  $K_a$  να ήταν πιο οικείος μέχρι τώρα αλλά οι οργανικοί χημικοί και βιοχημικοί χρησιμοποιούν σχεδόν απαρύγκλιτα τον όρο της  $pK_a$ . Γι αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η ικανότητα αλληλομετατροπής των δύο τιμών και κυρίως η εξοικείωση με την  $pK_a$ . Αντίθετα με την  $K_a$ , μεγάλες τιμές  $pK_a$  αντιστοιχούν σε ασθενή οξέα ενώ ισχυρά οξέα έχουν μικρές τιμές  $pK_a$  ή και αρνητικές.

### Πρόβλημα 1.28

Το σαλικυλικό οξύ, η πρώτη ύλη για τη σύνθεση της ασπιρίνης, έχει τιμή  $K_a = 1.06 \times 10^{-3}$ . Πόσο είναι η  $pK_a$  του;

### Πρόβλημα 1.29

Το υδροκυάνιο (HCN) έχει  $pK_a = 9.1$ . Πόσο είναι η  $K_a$  του;

Στον Πίνακα 1.8 παρουσιάζονται κάποια οξέα, οι σταθερές διάστασής τους και οι συζυγείς βάσεις τους. Η λίστα είναι εκτενέστερη από αυτήν που χρειαζόμαστε σε αυτό το σημείο, αλλά θα αναφερόμαστε συχνά σε αυτήν καθώς εισάγονται νέες έννοιες της συμπεριφοράς των οξέων και των βάσεων. Στον πίνακα, η ισχύς των οξέων μειώνεται από πάνω προς τα κάτω. Αντίστροφα, η ισχύς των συζυγών βάσεων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω. Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής βάση του. Όσο πιο ισχυρή είναι μια βάση, τόσο πιο ασθενές είναι το συζυγές της οξύ.

Αφού η προσέγγιση των Brønsted και Lowry συνδέει συζυγείς βάσεις και οξέα, δεν υπάρχει λόγος να οριστεί η σταθερά  $K_b$ . Συνήθως χρησιμοποιούμε τις τιμές  $K_a$  ή  $pK_a$  όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.8, παρά τις τιμές  $K_a$  και  $K_b$  ξεχωριστά. Για να αξιολογήσουμε τη σχετική βασικότητα διαφόρων ενώσεων αναζητούμε την  $pK_a$  του αντίστοιχου συζυγούς οξέος στον Πίνακα 1.8 και λαμβάνουμε υπόψη ότι όσο μεγαλύτερη είναι η  $pK_a$  τόσο πιο ασθενές είναι ένα οξύ συνεπώς τόσο πιο ισχυρή είναι η συζυγής του βάση.

### Πρόβλημα 1.30

Ποια είναι η ισχυρότερη βάση ανάμεσα στα παρακάτω ζεύγη ενώσεων; (Σημείωση: Η πληροφορία αυτή θα είναι χρήσιμη στο Κεφάλαιο 9).

- (α) Αιθοξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ ) ή νατραμίδιο ( $\text{NaNH}_2$ )  
 (β) Ακετυλίδιο του νατρίου ( $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ ) ή νατραμίδιο ( $\text{NaNH}_2$ )  
 (γ) Ακετυλίδιο του νατρίου ( $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ ) ή αιθοξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ )

**Υποδειγματική Λύση** (α) Το  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$  αποτελείται από ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ . Το  $\text{NaNH}_2$  αποτελείται από ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{H}_2\text{N}^-$ . Το  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  είναι η συζυγής βάση της αιθανόλης και το  $\text{H}_2\text{N}^-$  είναι η συζυγής βάση της αμμωνίας.

Βάση	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	$\text{H}_2\text{N}^-$
Συζυγές οξύ	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{H}_2\text{NH}$
$pK_a$ συζυγούς οξέος	16	36

Το συζυγές οξύ του  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$  είναι πιο ισχυρό από το συζυγές οξύ του  $\text{H}_2\text{N}^-$  (το  $pK_a$  της αιθανόλης,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , είναι μικρότερο από το  $pK_a$  της αμμωνίας,  $\text{NH}_3$ ). Άρα, το  $\text{H}_2\text{N}^-$  είναι ισχυρότερη βάση από το  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ .

### ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8

Σταθερές οξύτητας ( $pK_a$ )

Οξύ	$pK_a$	Δομή	Συζυγής βάση	Κεφάλαιο που αναφέρεται
Υδροϊώδιο	-10.4	$\text{HI}$	$\text{I}^-$	1.13, 1.14
Υδροβρώμιο	-5.8	$\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	1.13, 1.14
Θειικό οξύ	-4.8	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	1.14
Υδροχλώριο	-3.9	$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	1.13, 1.14
Πρωτονιομένη αιθανόλη	-2.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	1.14
Ιόν οξωνίου*	-1.7	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$	1.14
Νιτρικό οξύ	-1.4	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	1.13
Όξινο θειικό ιόν	2.0	$\text{HSO}_3\text{H}$	$\text{HSO}_3^-$	1.14
Υδροφθόριο	3.1	$\text{HF}$	$\text{F}^-$	1.13
Ιόν ανιλίνης	4.6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	22.4

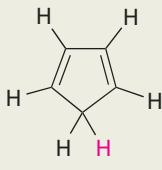
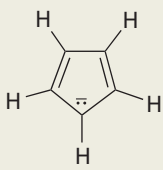


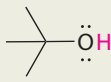
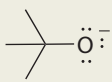
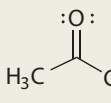
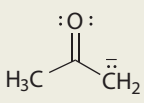
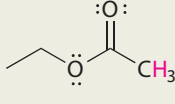
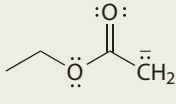
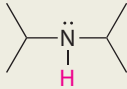
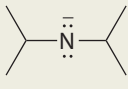
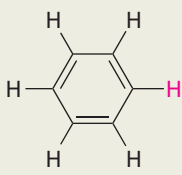
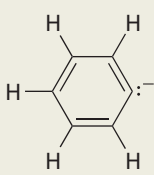
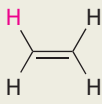
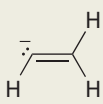
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8

Σταθερές οξύτητας ( $pK_a$ ) (συνέχεια)

Οξύ	$pK_a$	Δομή	Συζυγής βάση	Κεφάλαιο που αναφέρεται
Οξικό οξύ	4.7			1.13, 1.14, 19.5
Ιόν πυριδίνης	5.2			12.22, 22.4
Ανθρακικό οξύ	6.4	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{CO}_2\text{H}$	$\ddot{\text{O}}\text{CO}_2\text{H}$	19.9
Υδρόθειο	7.0	$\text{H}_2\ddot{\text{S}}$	$\text{HS}^-$	7.19
2,4-πεντανοδιόνη	9			21.1
Υδροκυάνιο	9.1	$\text{HC}\equiv\text{N:}$	$^-:\text{C}\equiv\text{N:}$	7.19
Ιόν αμμωνίου	9.3	$^+\text{NH}_4$	$:\text{NH}_3$	22.4
Γλυκίνη	9.6			26.3
Φαινόλη	10			1.14
Όξινο ανθρακικό ιόν	10.2	$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{CO}_2^-$	$^-:\ddot{\text{O}}\text{CO}_2^-$	19.9
Μεθανοθειόλη	10.7	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}\text{H}$	$\text{CH}_3\ddot{\text{S}}^-$	16.12
Ιόν διμεθylaμμωνίου	10.7	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$	$(\text{CH}_3)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$	22.4
Ακετοξικός αιθυλεστέρας	11			21.1
Ιόν πιπεριδίνης	11.2			22.4
Μηλονικός διαηθυλεστέρας	13			21.1
Μεθανόλη	15.2	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{CH}_3\ddot{\text{O}}^-$	1.13, 15.4
2-Μεθυλοπροπανάλη	15.5			21.1
Νερό*	15.7	$\text{H}_2\ddot{\text{O}}$	$\text{H}\ddot{\text{O}}^-$	1.13

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.8

Σταθερές οξύτητας ( $pK_a$ ) (συνέχεια)

Οξύ	$pK_a$	Δομή	Συζυγής βάση	Κεφάλαιο που αναφέρεται
Αιθανόλη	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}:^-$	1.13
Κυκλοπενταδιένιο	16			12.20
Ισοπροπανόλη	17			1.13
tert-Βουτανόλη	18			1.13
Ακετόνη	19			21.1
Οξικός αιθυλεστέρας	25.6			21.1
Ακετυλένιο	26	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$^-\text{C}\equiv\text{CH}$	9.5
Υδρογόνο	35	$\text{H}-\text{H}$	$\text{H}^-$	21.8
Αμμωνία	36	$:\text{NH}_3$	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}^-$	1.13, 1.14, 15.4
Διισοπροπυλαμίνη	36			21.1
Βενζόλιο	43			15.4, 15.5
Αιθυλένιο	45			9.4, 9.5
Μεθάνιο	60	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}^-$	1.13, 9.4, 9.5, 15.4
Αιθάνιο	62	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3\ddot{\text{C}}\text{H}_2^-$	15.5

\* Για αντιδράσεις ανάμεσα σε οξέα και βάσεις όπου το νερό είναι ο διαλύτης, το  $pK_a$  του  $\text{H}_3\text{O}^+$  είναι μηδέν και το  $pK_a$  του  $\text{H}_2\text{O}$  είναι 14. Πίνακες με πληροφορίες για τις  $pK_a$  συμπεριλαμβανομένων και αυτών του H.Reich (Πανεπιστήμιο του Wisconsin) μπορούν να βρεθούν στη σελίδα <https://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/>