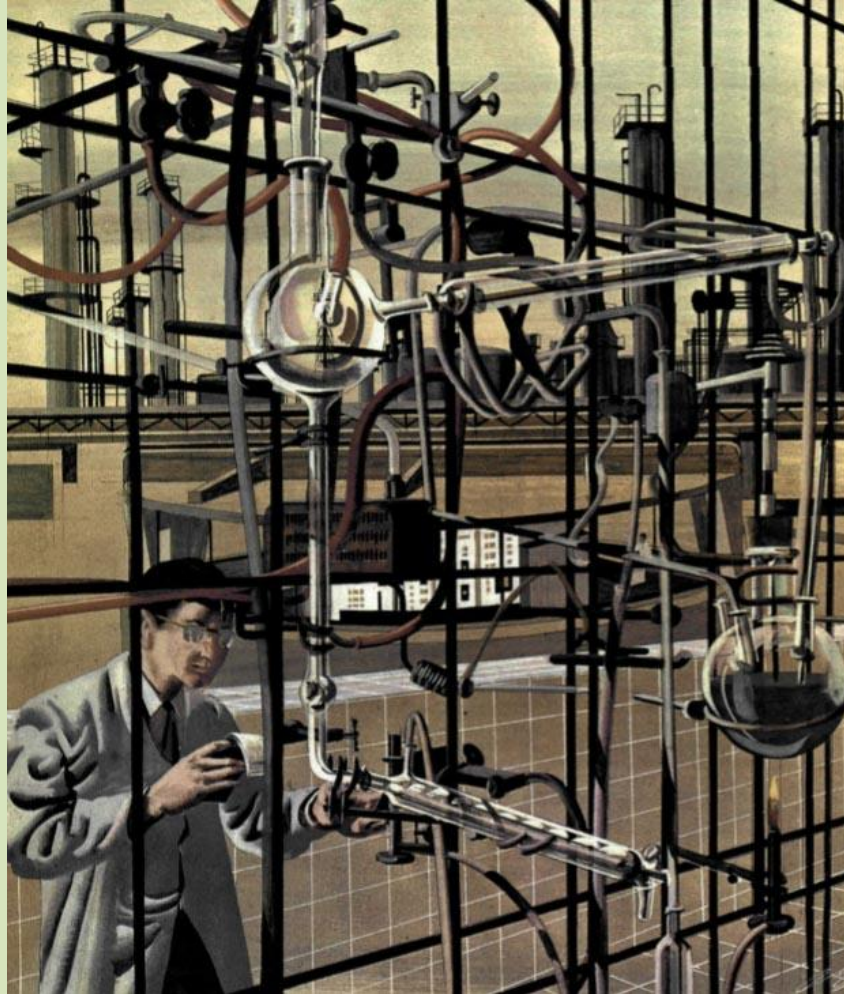


7^ο Κεφάλαιο

Οργανική Χημεία



Θεωρίες ερμηνείας του ομοιοπολικού δεσμού με βάση την κβαντική θεωρία.

- Θεωρία δεσμού σθένους.
- Θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Κάθε θεωρία έχει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της και οι χημικοί τις χρησιμοποιούν εναλλακτικά ανάλογα με τις περιστάσεις.

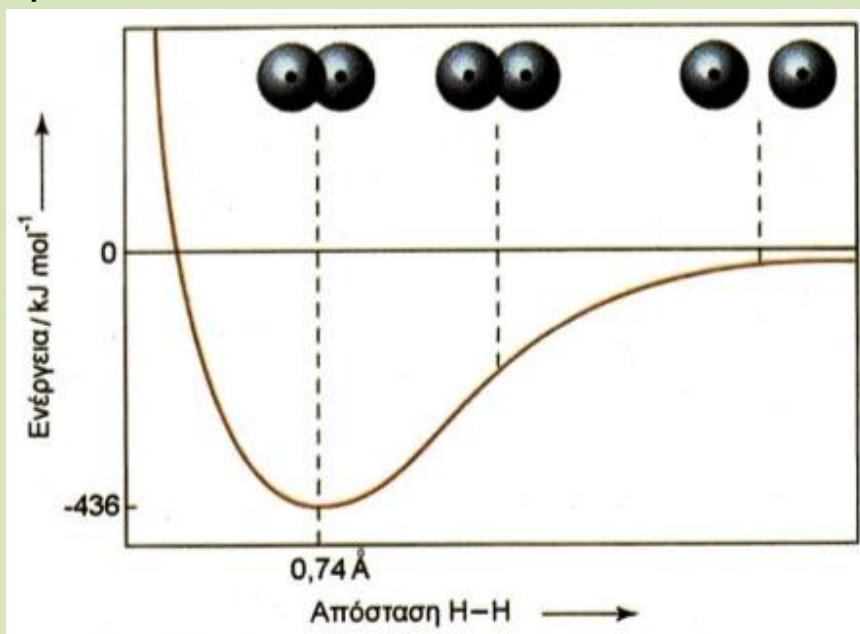
Βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους.

1. Κατά την ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, τροχιακά της στιβάδας σθένους τους ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου ατόμου.
2. Αν στο κάθε τροχιακό που συμμετέχει στην επικάλυψη περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων που ανήκουν και στα δύο άτομα. Η έλξη του ζεύγους ηλεκτρονίων από τους πυρήνες των δύο ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους.
3. Η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών είναι μεγαλύτερος.

Ερμηνεία δημιουργίας σ δεσμών.

Παράδειγμα: Ερμηνεία του σχηματισμού του δεσμού στο μόριο του υδρογόνου (H_2) με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους.

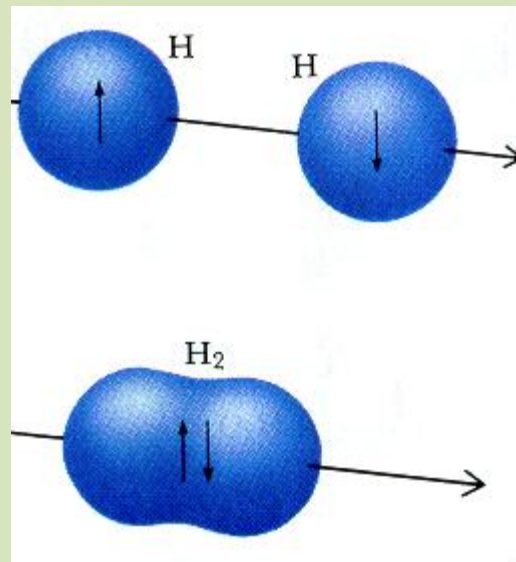
Όταν πλησιάζουν δύο άτομα υδρογόνου για να σχηματίσουν το μόριο H_2 , το τροχιακό του ενός αρχίζει να επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου. Όσο μάλιστα πλησιάζουν τα δύο άτομα υδρογόνου και το e του ενός ατόμου έλκεται από τον πυρήνα του άλλου ατόμου H , τόσο ελαττώνεται η συνολική τους ενέργεια. Από ένα σημείο και πέρα όμως οι πυρήνες απωθούνται ισχυρότατα και αρχίζει να αυξάνεται δραματικά η ενέργεια του συστήματος. Η απόσταση μεταξύ των πυρήνων, στην οποία επιτυγχάνεται η ελαχίστη ενέργεια ονομάζεται **μήκος δεσμού**. Το μήκος δεσμού για το δεσμό υδρογόνο-υδρογόνο είναι $0,75 \text{ \AA}$ (74 pm). Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά το σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού $H-H$ είναι 436 kJ/mol .



Ερμηνεία δημιουργίας σ δεσμών.

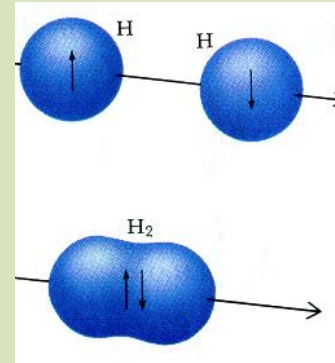
Το ηλεκτρονιακό νέφος, που προκύπτει από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών των ατόμων του H, έχει **κυλινδρική συμμετρία**. Είναι διευθετημένο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες H και περικλείει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που δημιουργείται.

Ο ομοιοπολικός αυτός δεσμός, που είναι προϊόν της s - s επικάλυψης χαρακτηρίζεται **σ (σίγμα) δεσμός**.

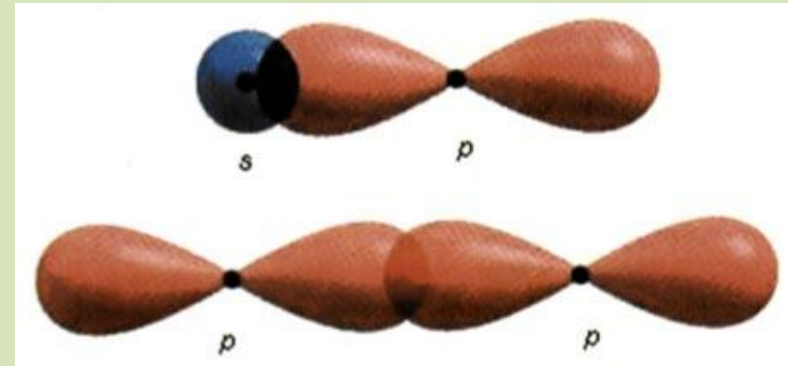


Σε ποιες περιπτώσεις δημιουργούνται σ δεσμοί;

- Με επικάλυψη s – s τροχιακών.



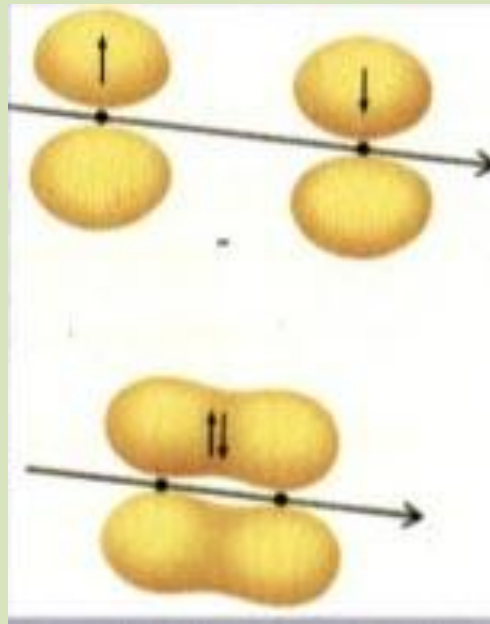
- Με επικάλυψη s – p τροχιακών. π.χ. μόριο HCl
- Με επικάλυψη p – p τροχιακών. π.χ. μόριο Cl₂



Οι επικαλύψεις των ατομικών τροχιακών γίνονται κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων. Κατ' αυτή τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη.

Ερμηνεία δημιουργίας π δεσμών.

Αν τα δύο ατομικά τροχιακά είναι παράλληλα, δεν είναι δυνατόν να γίνει επικάλυψη αυτών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των ατόμων. Στην περίπτωση αυτή έχουμε πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών νεφών με αποτέλεσμα τη δημιουργία του π (πι) δεσμού. Στο π (πι) δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια).



Οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις p - p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι) και είναι ασθενέστεροι των σ.

Παρατηρήσεις για τη δημιουργία σ και π δεσμών.

- Τα s τροχιακά δεν συμμετέχουν σε π δεσμούς, καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική τους επικάλυψη.
- Ο δεσμός π δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού.

Άρα ισχύει:

Απλός δεσμός: Αποτελείται από 1 σ δεσμό.

Διπλός δεσμός: Αποτελείται από 1 σ και 1 π δεσμό.

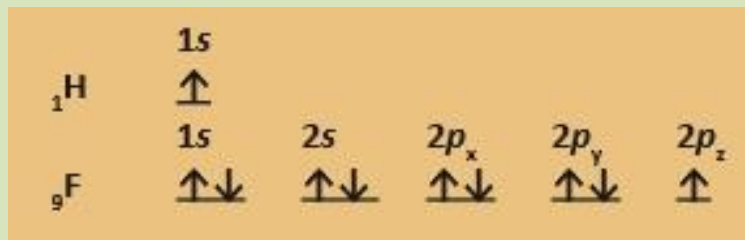
Τριπλός δεσμός: Αποτελείται από 1 σ και 2 π δεσμοί.

- Ο σ δεσμός είναι ισχυρότερος του π, καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.

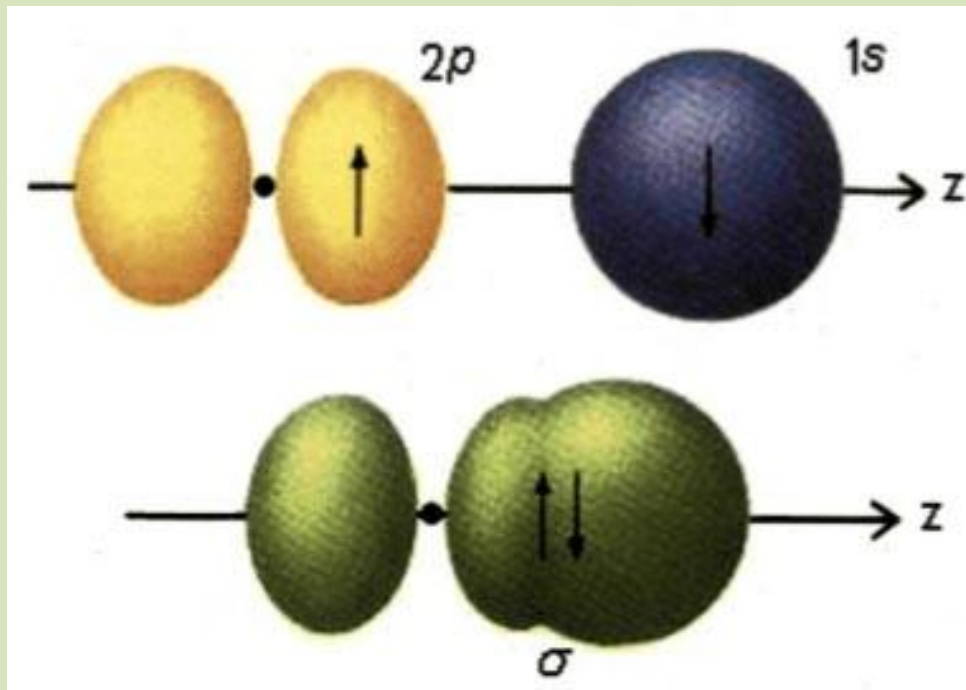
Για την ισχύ των δεσμών ισχύει:

Τριπλός δεσμός > διπλό δεσμό > απλό δεσμό

Σχηματισμός μορίου HF.



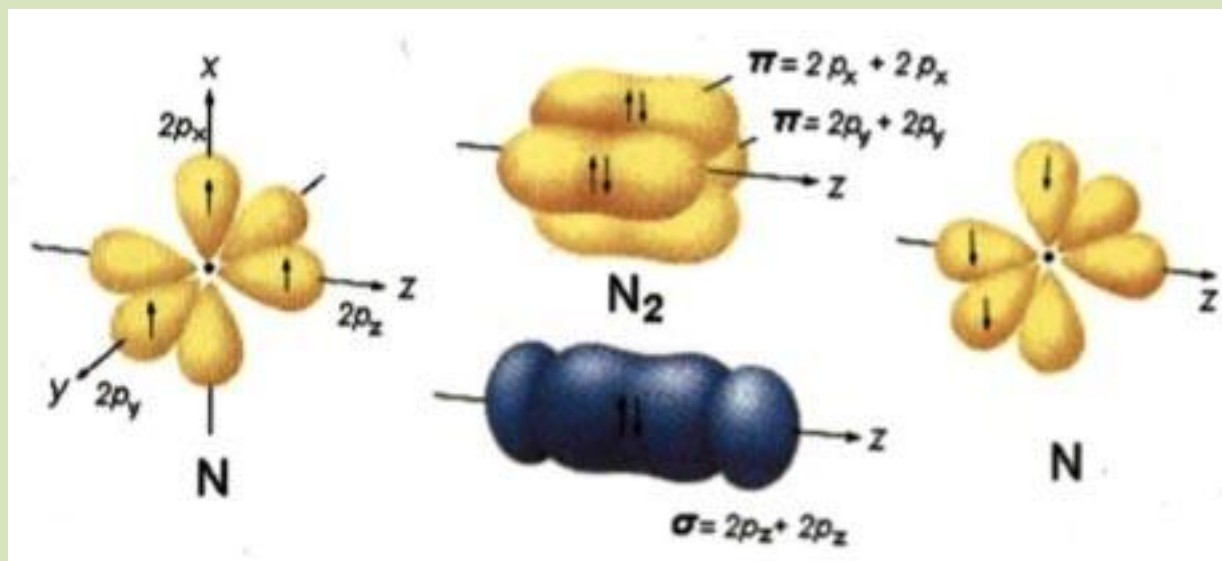
Μεταξύ του ηλεκτρονίου 1s του υδρογόνου και $2p_z$ του F δημιουργείται δεσμός σ , ο οποίος χαρακτηρίζεται από κυλινδρική συμμετρία. Ανάλογοι δεσμοί σχηματίζονται και στα μόρια των υπολοίπων υδραλογόνων (HCl, HBr, HI).



Σχηματισμός μορίου N_2 .

${}_7N$	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow
${}_7N$	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\downarrow	\downarrow	\downarrow

Κάθε άτομο N διαθέτει τρία p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Το ένα εξ αυτών επικαλύπτεται με το αντίστοιχο του άλλου ατόμου κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες, σχηματίζοντας **ένα σ δεσμό**. Απομένουν δύο ακόμη p τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, τα οποία με πλευρική p - p επικάλυψη δημιουργούν **δύο π δεσμούς**.



Ασκήσεις πάνω στους σ και π δεσμούς.

1. Να περιγράψουμε το σχηματισμό σ και π δεσμών στα μόρια στοιχείων και ενώσεων.
2. Εύρεση αριθμού σ και π δεσμών σε μόρια στοιχείων ή ενώσεων.
(Θα πρέπει να γράψουμε το συντακτικό τύπο της ένωσης για να αποφύγουμε να κάνουμε λάθος.)
3. Ερωτήσεις σωστού – λάθους.
4. Σύγκριση δεσμών ως προς την ισχύ τους.

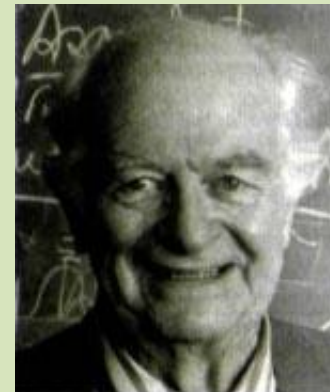
Υβριδισμός

Ο σχηματισμός δεσμών με απλή επικάλυψη ατομικών τροχιακών, σε πολλές περιπτώσεις, αδυνατεί να ερμηνεύσει τη δομή των μορίων, όπως π.χ. των οργανικών ενώσεων.

Μια προωθημένη αντίληψη για την ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους αποτελεί ο υβριδισμός.

Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών προς δημιουργία νέων ισότιμων ατομικών τροχιακών (υβριδικών τροχιακών).

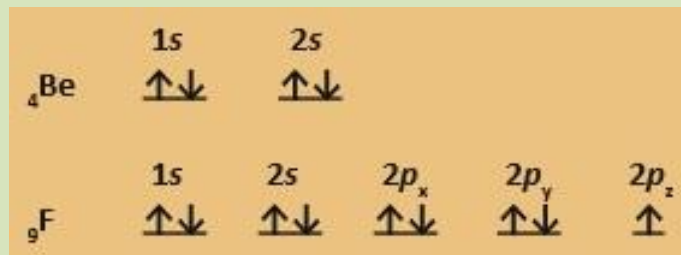
Ο υβριδισμός των ατομικών τροχιακών προτάθηκε από τον Pauling το 1931.



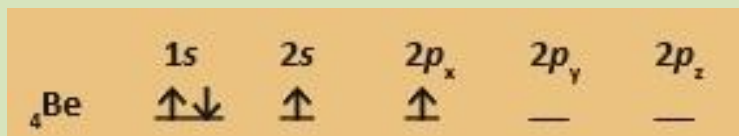
Βασικά σημεία σχετικά με τον υβριδισμό.

- Για να προκύψουν υβριδικά τροχιακά συνδυάζονται ατομικά τροχιακά διαφορετικού τύπου, π.χ. s και p.
- Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό.
- Τα υβριδικά τροχιακά χρησιμοποιούνται για να φτιάξουμε σ δεσμούς.
- Τα ηλεκτρόνια που υπήρχαν στα αρχικά ατομικά τροχιακά, κατανέμονται στα ισάριθμα υβριδικά τροχιακά που δημιουργήθηκαν σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης.

Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του BeF_2 .

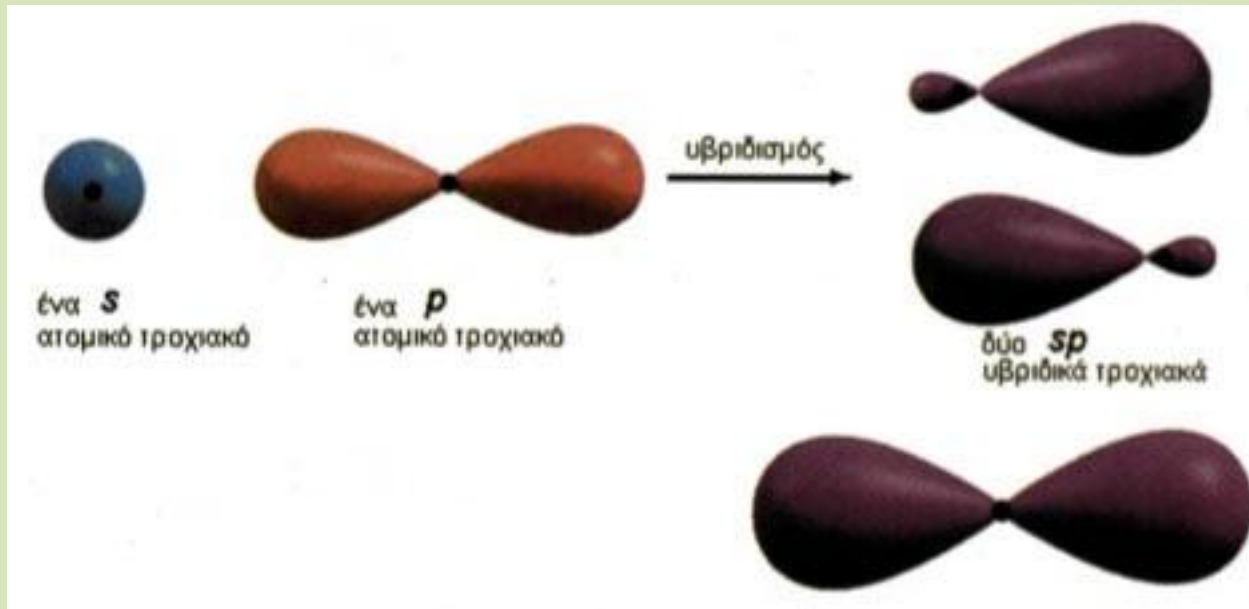


Παρατηρούμε ότι το Be δεν μπορεί να σχηματίσει κανένα ομοιοπολικό δεσμό, αφού δε διαθέτει μονήρες ηλεκτρόνιο. Για να εξηγήσουμε το σχηματισμό του BeF_2 θεωρούμε ότι το ένα από τα δύο ηλεκτρόνια του τροχιακού 2s του Be προωθείται σε τροχιακό 2p.



Τα s και p ατομικά τροχιακά του ατόμου του Be συνδυάζονται και δημιουργούν δύο νέα όμοια μεταξύ τους τροχιακά. Τα δύο αυτά νέα τροχιακά ονομάζονται sp υβριδικά τροχιακά και στη δημιουργία τους έχει συνεισφέρει κατά 50% το τροχιακό s και κατά 50% το τροχιακό p. Τα υβριδικά τροχιακά sp έχουν ευθύγραμμη διάταξη. Σχηματίζουν γωνία 180° .

Γραφική αναπαράσταση των ατομικών και υβριδικών τροχιακών στο BeF_2 .



Σχηματισμός υβριδικών τροχιακών sp στο Be .



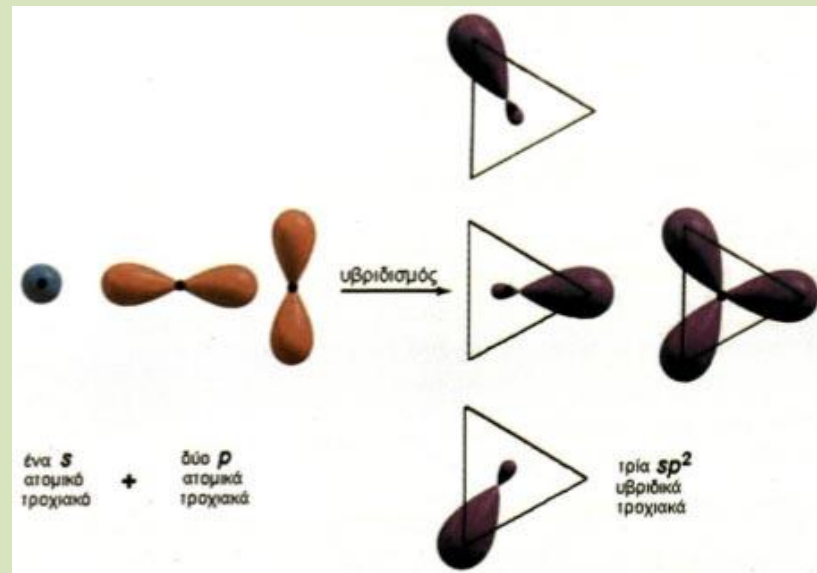
Σχηματισμός δεσμών στο μόριο του BeF_2 .

Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του BF_3 .

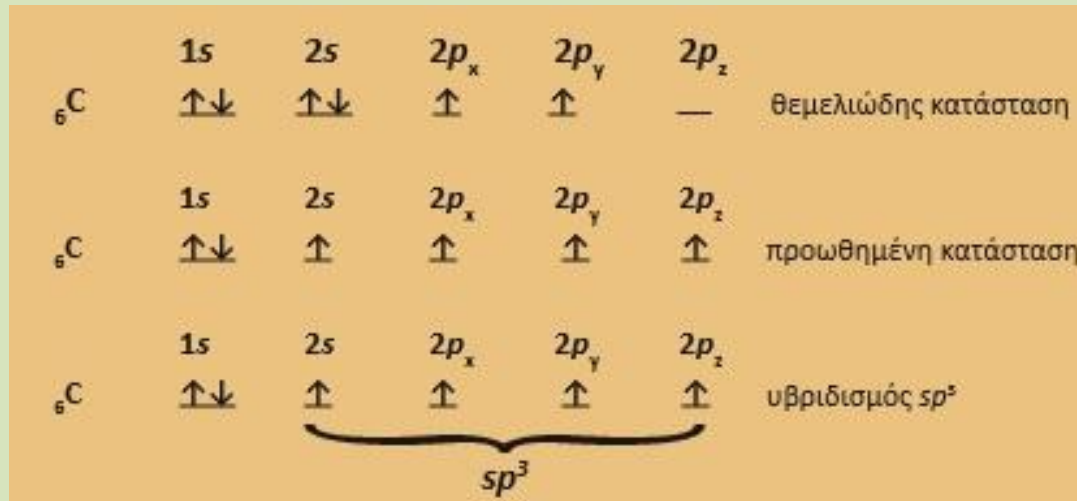
${}_5\text{B}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	—	—	θεμελιώδης κατάσταση
${}_5\text{B}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	προωθημένη κατάσταση
${}_5\text{B}$	$1s$	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	
	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	—	υβριδισμός sp^2

$\underbrace{\hspace{10em}}_{sp^2}$

Στο άτομο του B σχηματίζονται τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά (sp^2), με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών. Τα sp^2 υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη. Δηλαδή σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .



Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του CH₄.



Ο C στο CH₄ σχηματίζει 4 σ δεσμούς.

Οι 4 σ δεσμοί δημιουργούνται με τέσσερα ισότιμα υβριδικά τροχιακά του C.

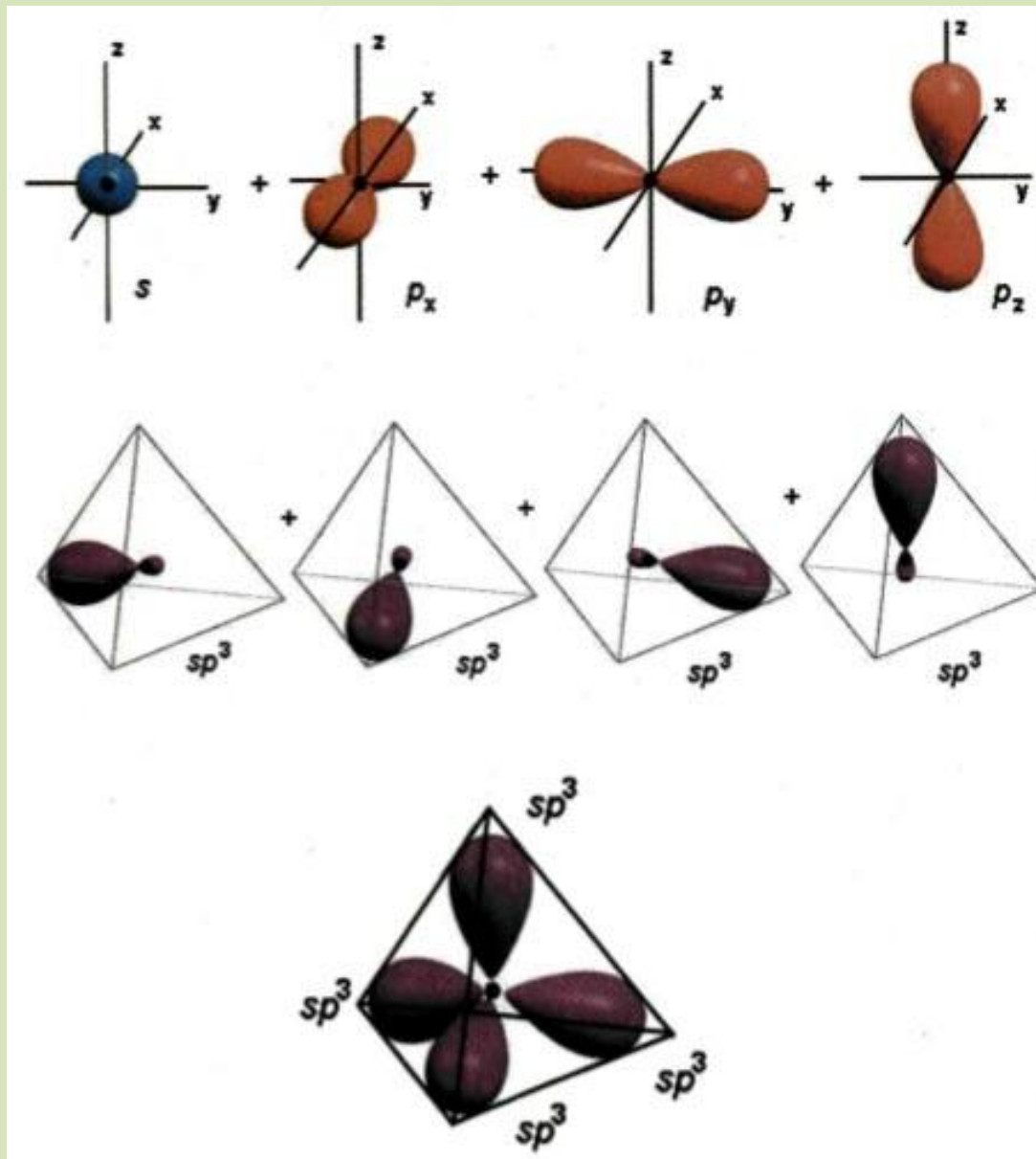
Τα 4 υβριδικά τροχιακά δημιουργούνται από συνδυασμό 4 ατομικών τροχιακών του C.

Το 1 ατομικό τροχιακό που συνδυάζεται είναι s και τα άλλα τρία είναι p.

Ο υβριδισμός του C είναι sp³.

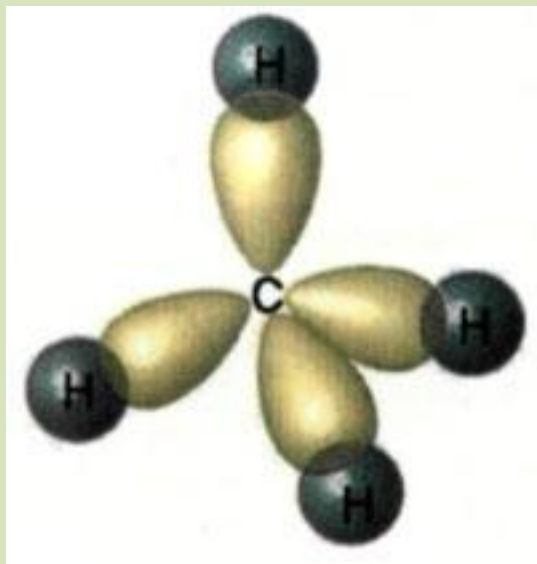
Τα sp³ υβριδικά τροχιακά έχουν τετραεδρική διάταξη. Δηλαδή σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 109,5°.

Δημιουργία sp^3 υβριδικών τροχιακών του C στο μόριο του CH_4 .

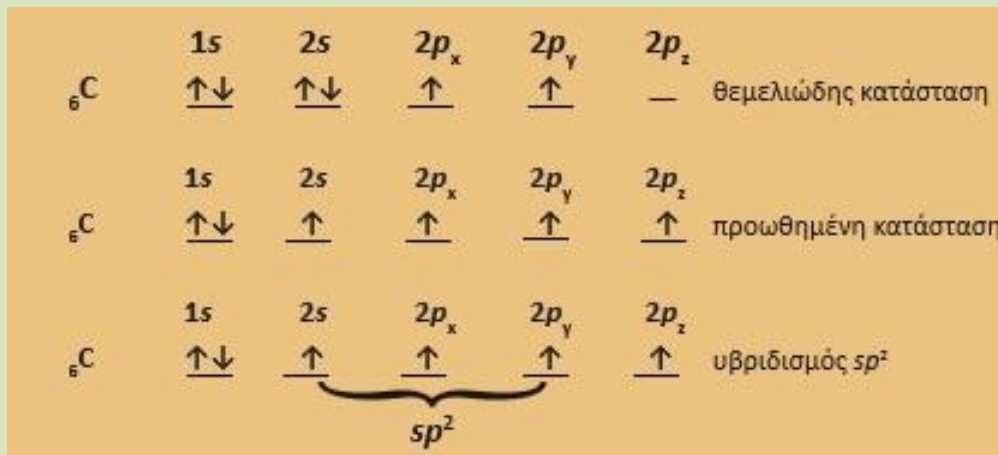


Σχηματισμός μορίου του μεθανίου CH_4 .

Στο CH_4 έχουμε σχηματισμό τεσσάρων σ δεσμών με επικάλυψη των τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών του C με τέσσερα s τροχιακά των ατόμων H.



Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.



Κάθε C στο αιθένιο σχηματίζει 3 σ δεσμούς και 1 π δεσμό.

Οι 3 σ δεσμοί δημιουργούνται με τρία ισότιμα υβριδικά τροχιακά του C.

Τα 3 υβριδικά τροχιακά δημιουργούνται από συνδυασμό 3 ατομικών τροχιακών του C.

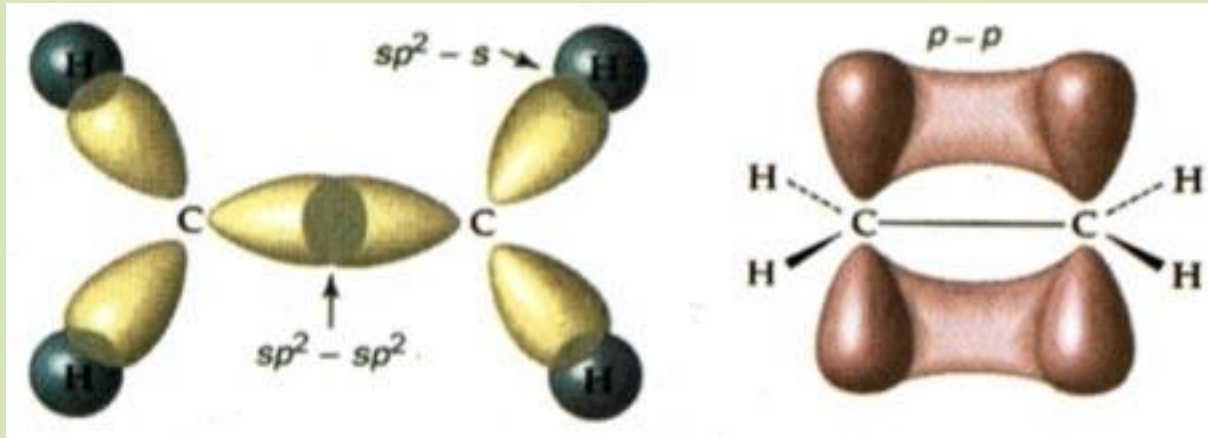
Το 1 ατομικό τροχιακό που συνδυάζεται είναι s και τα άλλα δύο είναι p.

Ο υβριδισμός κάθε ατόμου C είναι sp^2 .

Τα sp^2 υβριδικά τροχιακά έχουν επίπεδη διάταξη. Δηλαδή σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 120° .

Ο π δεσμός σχηματίζεται με επικάλυψη $p_z - p_z$ ατομικών τροχιακών των ανθράκων.

Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.



Στο αριστερό διάγραμμα φαίνονται οι σ δεσμοί, ενώ στο δεξί οι π δεσμοί

Οι άνθρακες μαζί με τα υδρογόνα του αιθενίου βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο.

Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του $\text{CH}\equiv\text{CH}$.

${}_6\text{C}$	1s ↑↓	2s ↑↓	2p _x ↑	2p _y ↑	2p _z —	θεμελιώδης κατάσταση
${}_6\text{C}$	1s ↑↓	2s ↑	2p _x ↑	2p _y ↑	2p _z ↑	προωθημένη κατάσταση
${}_6\text{C}$	1s ↑↓	sp ↑↑	2p _y ↑	2p _z ↑		

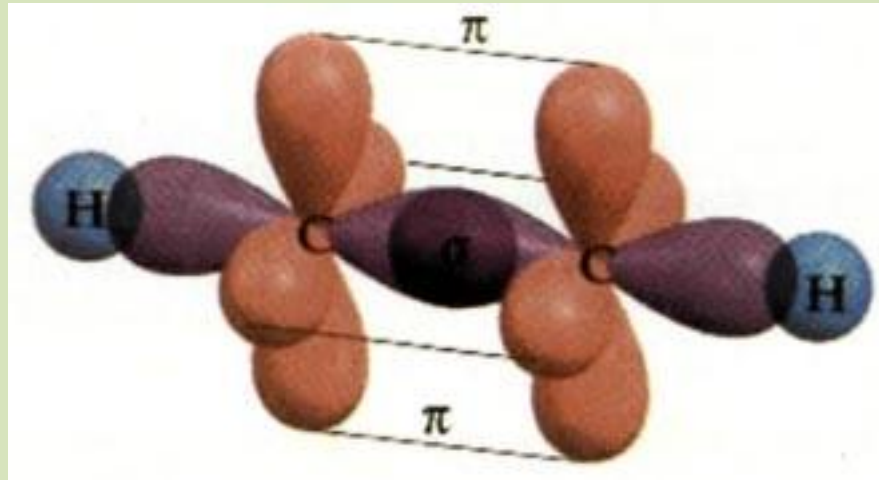
Κάθε C στο αιθινίου σχηματίζει 2 σ δεσμούς και 2 π δεσμούς.

σ δεσμοί C – H: συνδυάζονται τα τροχιακά sp – s.

σ δεσμός C – C: συνδυάζονται τα τροχιακά sp – sp.

π δεσμοί C με C: συνδυάζονται τα τροχιακά p – p

Ερμηνεία δεσμών στο μόριο του $\text{CH}\equiv\text{CH}$.



Σχηματισμός μορίου αιθινίου. Διακρίνονται οι σ και οι π δεσμοί.

Οι άνθρακες μαζί με τα υδρογόνα του αιθινίου βρίσκονται σε μία ευθεία γραμμή.

Ασκήσεις πάνω στον υβριδισμό.

1. Να βρούμε τον υβριδισμό των ατόμων άνθρακα σε μία οργανική ένωση.

(Μετράμε τους σ δεσμούς που έχει ο άνθρακας γύρω του.)

2. Να περιγράψουμε ποια τροχιακά συνδυάζονται για το σχηματισμό των σ και π δεσμών σε μία οργανική ένωση.

3. Ερωτήσεις σωστού – λάθους.