

Τμήμα Επιστήμης Τροφίμων & Διατροφής

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Ενότητα 1^η: Λειτουργικές ομάδες – Υβριδικά τροχιακά - Συντονισμός

Δημήτρης Π. Μακρής *PhD DIC*

Αναπληρωτής Καθηγητής

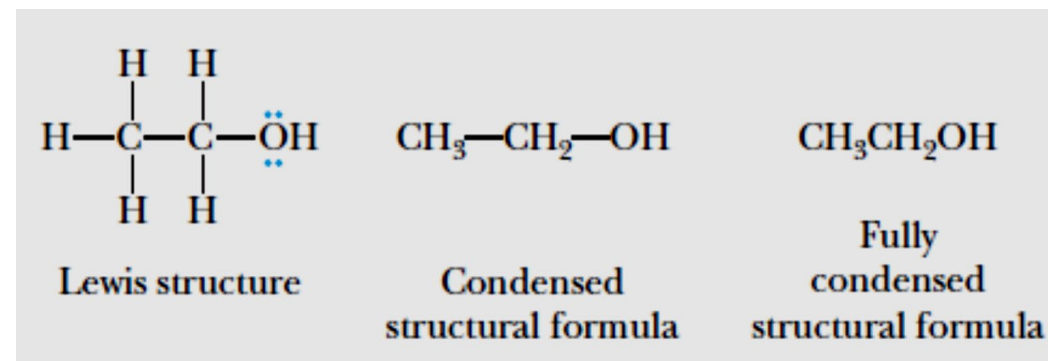
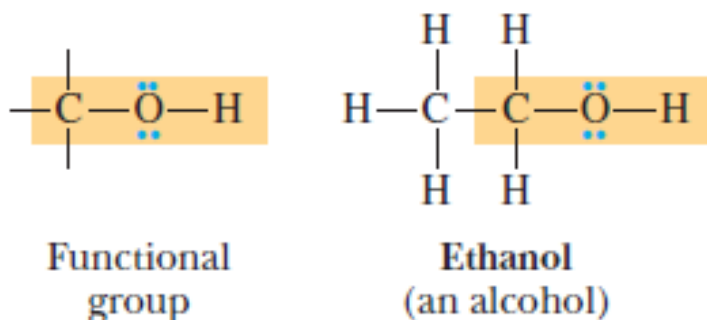


© 2021 - 2022

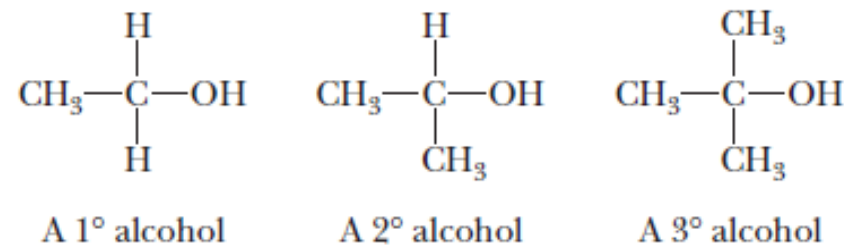
1. Λειτουργικές ομάδες

Αλκοόλες

Η λειτουργική ομάδα μιας αλκοόλης είναι το -OH (υδροξύλιο) ενωμένο μ' ένα τετραεδρικό άτομο άνθρακα (άτομο άνθρακα ενωμένο με απλό δεσμό με τέσσερα άλλα άτομα). Παρακάτω δίνεται η δομή κατά Lewis της αιθανόλης



Οι αλκοόλες κατατάσσονται ως πρωτοταγείς (1°), δευτεροταγείς (2°) και τριτοταγείς (3°), ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα που είναι ενωμένοι με τον άνθρακα που φέρει το υδροξύλιο.

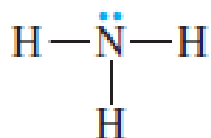


1. Λειτουργικές ομάδες

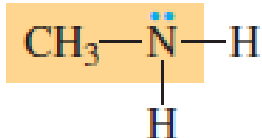
Αμίνες

Η λειτουργική ομάδα μιας αμίνης είναι η αμινομάδα, ένα άτομο αζώτου ενωμένο με ένα, δύο ή τρία άτομα άνθρακα με απλούς δεσμούς. Σε μια πρωτοταγή αμίνη (1°) το άζωτο ενώνεται με ένα άτομο άνθρακα. Σε μια δευτεροταγή αμίνη (2°) ενώνεται με δύο άτομα άνθρακα και σε μια τριτοταγή (3°) με τρία άτομα άνθρακα.

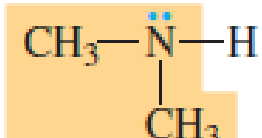
Θα πρέπει να τονιστεί ότι η κατηγοριοποίηση είναι διαφορετική απ' αυτήν των αλκοολών.



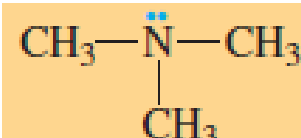
Ammonia



Methylamine
(a 1° amine)



Dimethylamine
(a 2° amine)

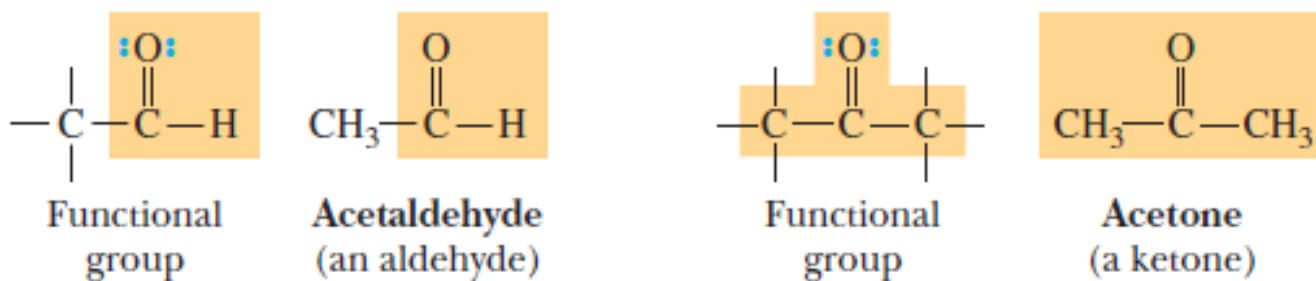


Trimethylamine
(a 3° amine)

1. Λειτουργικές ομάδες

Αλδεΐδες και κετόνες

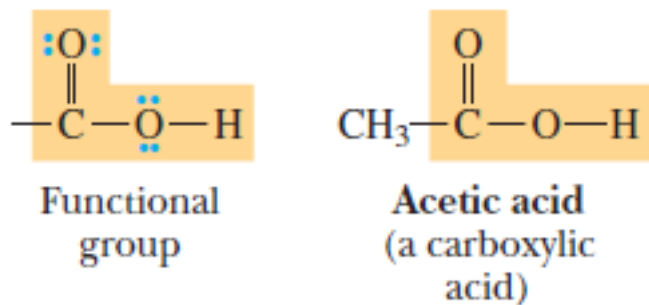
Η λειτουργική ομάδα αμφότερων των αλδεϋδών και κετονών είναι το καρβονύλιο ($\text{C}=\text{O}$). Στην φορμαλδεΐδη (CH_2O), την απλούστερη αλδεΐδη, ο καρβονυλικός άνθρακας είναι ενωμένος με δύο υδρογόνα. Σε όλες τις άλλες αλδεΐδες, είναι ενωμένος μ' ένα υδρογόνο και έναν άνθρακα. Σε μία κετόνη, ο καρβονυλικός άνθρακας ενώνεται με δύο άτομα άνθρακα.



1. Λειτουργικές ομάδες

Καρβοξυλικά οξέα

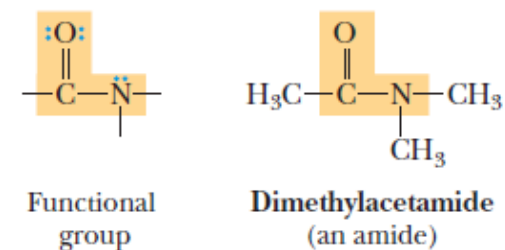
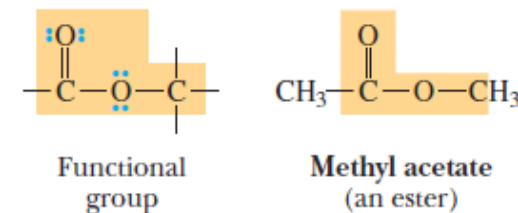
Η λειτουργική ομάδα των καρβοξυλικών οξέων είναι το καρβοξύλιο (- COOH).



Εστέρες και αμίδια

Οι καρβοξυλικοί εστέρες, που κοινώς αναφέρονται ως εστέρες, είναι παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων, στα οποία το υδρογόνο του καρβοξυλίου από μια ομάδα που περιέχει άνθρακα.

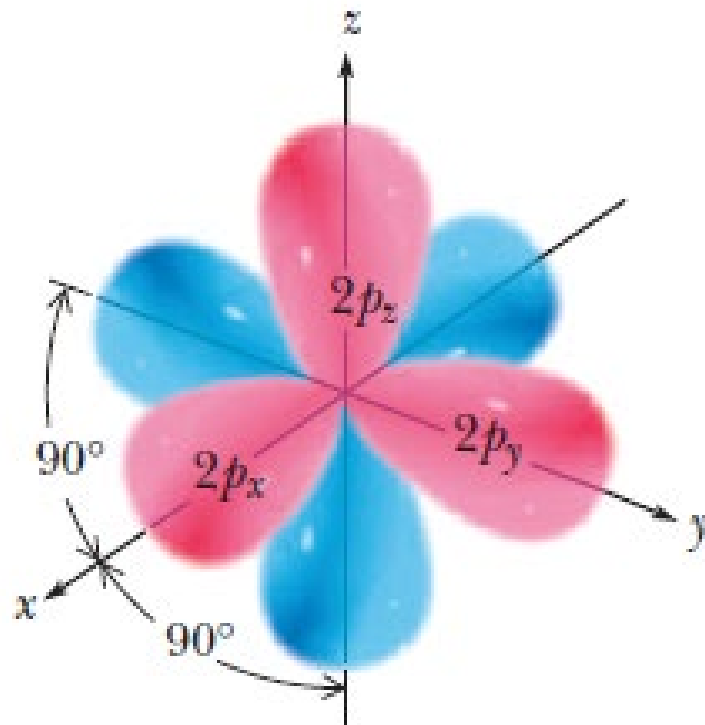
Τα καρβοξυλικά αμίδια, που κοινώς αναφέρονται ως αμίδια, είναι παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων στα οποία η —OH ομάδα του καρβοξυλίου έχει αντικατασταθεί από μια αμίνη.



2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

Μια βασική αρχή της θεωρίας δεσμών σθένους είναι ότι οι δεσμοί δημιουργούνται με αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών γειτονικών ατόμων. Επομένως, με την θεωρία δεσμών σθένους, οι δεσμοί εντοπίζονται μεταξύ γειτονικών ατόμων αντί να μετατοπίζονται σε περισσότερα άτομα, όπως περιγράφει η θεωρία των μοριακών τροχιακών. Αυτό το μοντέλο συσχετίζεται με τις αναπαραστάσεις κατά Lewis, όπου δύο ηλεκτρόνια οπτικοποιούνται μεταξύ ατόμων ως δεσμός.

Για την αναπαράσταση των δεσμών, σχηματίζονται γραμμές μεταξύ των ατόμων. Εντούτοις, ο εντοπισμός των δεσμών μεταξύ ατόμων παρουσιάζει ένα πρόβλημα για τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου. Για τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, τα άτομα του άνθρακα, του αζώτου και του οξυγόνου (στοιχεία δεύτερης περιόδου), χρησιμοποιούν $2s$ και $2p$ ατομικά τροχιακά. Τα τρία $2p$ ατομικά τροχιακά βρίσκονται σε γωνίες 90° μεταξύ τους (Εικόνα), και αν τα άτομα των στοιχείων της δεύτερης περιόδου χρησιμοποιούσαν αυτά τα τροχιακά για τον σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών, θα ήταν αναμενόμενο να υπήρχαν δεσμοί με γωνίες περίπου 90° μεταξύ τους.



2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

Όμως, σε οργανικά μόρια σπάνια παρατηρούνται γωνίες δεσμών με 90° . Αντιθέτως, υπάρχουν δεσμοί με γωνίες περίπου 109.5° σε μόρια με μόνο απλούς δεσμούς, 120° σε μόρια με διπλούς δεσμούς και 180° σε μόρια με τριπλούς δεσμούς.

Για να επεξηγηθούν οι παρατηρούμενες γωνίες δεσμών, ο Linus Pauling πρότεινε ότι τα ατομικά τροχιακά για κάθε άτομο θα πρέπει να θεωρηθούν ότι συνδυάζονται για να σχηματίσουν νέα ατομικά τροχιακά, που ονομάζονται υβριδικά τροχιακά, τα οποία τότε αλληλοεπιδρούν για να σχηματίσουν δεσμούς, αλληλεπικαλύπτοντας τροχιακά από άλλα άτομα.

Τα υβριδικά τροχιακά έχουν τις γωνίες δεσμών που παρατηρούνται γύρω από κάθε άτομο, έτσι ώστε η μοριακή δομή και οι δεσμοί που βασίζονται στην αλληλοεπικάλυψη υβριδικών τροχιακών να παρέχουν μια ενορατική κατανόηση.

Τα υβριδικά τροχιακά δημιουργούνται από συνδυασμούς ατομικών τροχιακών, μια διαδικασία που ονομάζεται υβριδισμός. Μαθηματικώς, αυτό επιτυγχάνεται συνδυάζοντας τις κυματικές λειτουργίες του $2s$ (ψ_{2s}) και τριών $2p$ (ψ_{2px} , ψ_{2py} , ψ_{2pz}) τροχιακών.

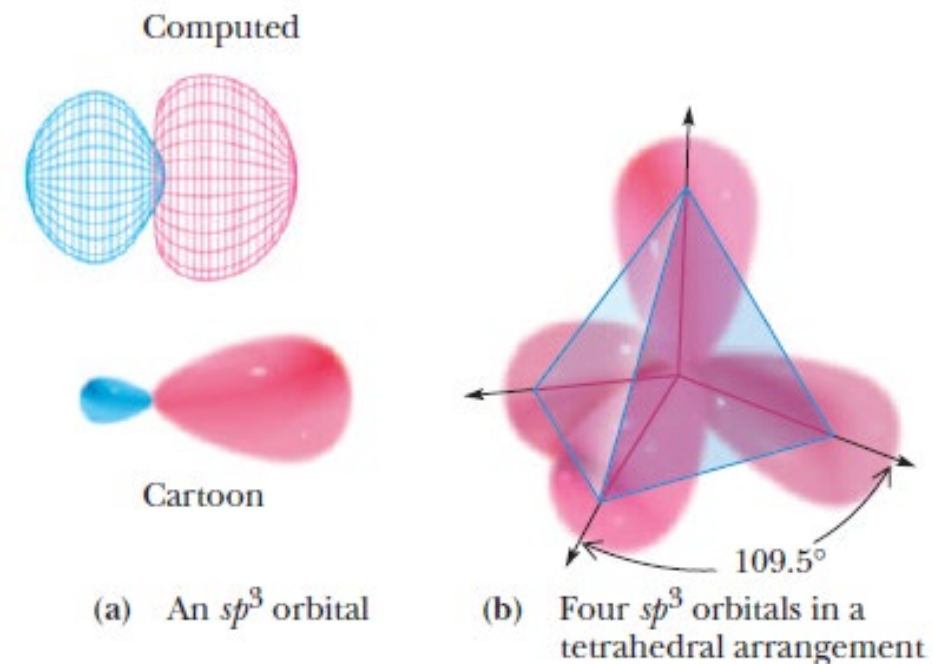
Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών που σχηματίζονται είναι ίσος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συνδυάζονται. Τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου σχηματίζουν τρεις τύπους υβριδικών τροχιακών που συμβολίζονται ως sp^3 , sp^2 και sp , καθένα από τα οποία μπορεί να περιέχει μέχρι 2 ηλεκτρόνια.

2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

sp^3 Υβριδικά τροχιακά – Γωνίες δεσμών κατά προσέγγιση 109.5°

Ο μαθηματικός συνδυασμός των $2s$ ατομικών τροχιακών και των τριών $2p$ ατομικών τροχιακών δίνει sp^3 ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά, που περιγράφονται από τέσσερις νέες κυματικές συναρτήσεις. Καθένα από τα sp^3 υβριδικά τροχιακά αποτελείται από έναν μακρύτερο λοβό προς την μία κατεύθυνση και έναν μικρότερο προς την αντίθετη κατεύθυνση.

Οι άξονες των τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών έχει κατεύθυνση προς τις γωνίες ενός κανονικού τετράεδρου και ο sp^3 υβριδισμός έχει ως αποτέλεσμα γωνίες δεσμών περίπου 109.5° (Εικόνα). Κάθε sp^3 τροχιακό έχει 25% s -χαρακτήρα and 75% p -χαρακτήρα, γιατί αυτά είναι τα ποσοστά των τροχιακών που συνδυάζονται όταν δημιουργούνται τα υβριδικά (ένα $2s$ τροχιακό, τρία $2p$ τροχιακά).

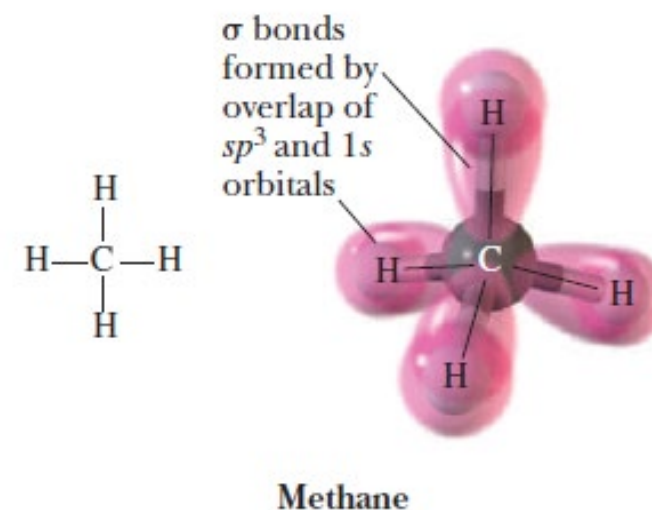
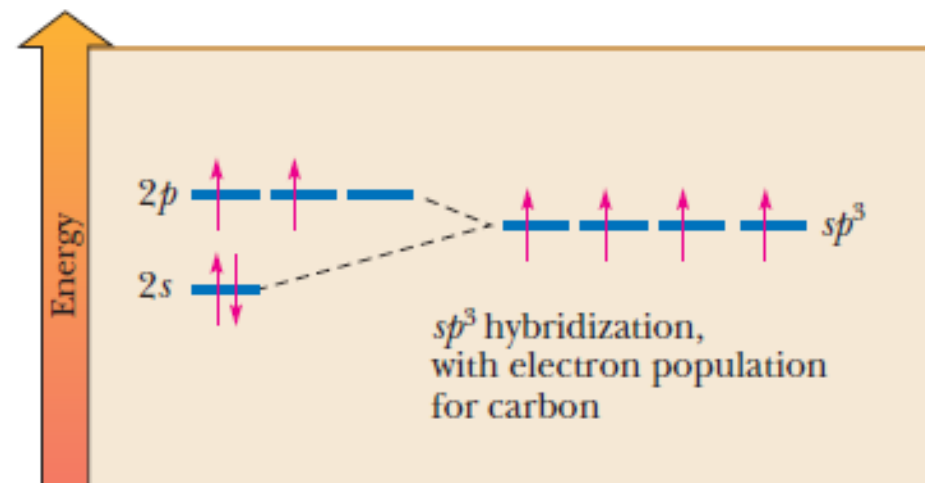


2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

sp^3 Υβριδικά τροχιακά – Γωνίες δεσμών κατά προσέγγιση 109.5°

Άτομα με τέσσερα sp^3 υβριδικά τροχιακά αναφέρονται ως υβριδισμένα sp^3 , ή τροχιακά που έχουν κατάσταση υβριδισμού sp^3 . Η τοποθέτηση ηλεκτρονίων σ' αυτά τα τροχιακά ακολουθεί τους κανόνες που ισχύουν για τα ατομικά τροχιακά. Για παράδειγμα, για τον C με τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, καθένα από τα sp^3 τροχιακά περιέχει ένα ηλεκτρόνιο. Ο άνθρακας μπορεί επομένως να σχηματίσει τέσσερεις δεσμούς, έναν με κάθε sp^3 τροχιακό.

Ο άνω υπογεγραμμένος δείκτης στην περιγραφή των υβριδικών τροχιακών υποδεικνύει τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συνδυάστηκαν για τον σχηματισμό των υβριδικών. Έτσι, η περιγραφή sp^3 αντιπροσωπεύει ένα υβριδικό τροχιακό, γιατί υποδηλώνει τον συνδυασμό τροχιακών s και p . Ο άνω υπογεγραμμένος δείκτης υποδεικνύει ότι ένα s ατομικό τροχιακό και τρία p ατομικά τροχιακά συνδυάζονται για την δημιουργία του υβριδικού τροχιακού.



2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

sp^2 Υβριδικά τροχιακά – Γωνίες δεσμών κατά προσέγγιση 120°

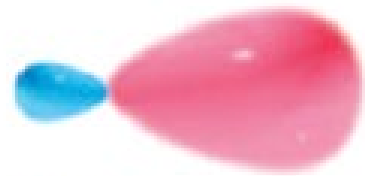
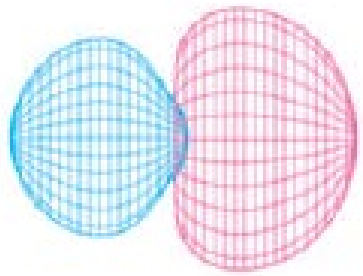
Ο μαθηματικός συνδυασμός μιας κυματικής συνάρτησης ενός ατομικού τροχιακού $2s$ και δύο ατομικών τροχιακών $2p$ σχηματίζει τρία ισοδύναμα sp^2 υβριδικά τροχιακά. Επειδή προέρχονται από τρία ατομικά τροχιακά, τα sp^2 υβριδικά τροχιακά υπάρχουν πάντα ως ένα σύνολο τριών.

Όπως και με τα sp^3 τροχιακά, κάθε sp^2 υβριδικό τροχιακό αποτελείται από δύο λοβούς, ο ένας μεγαλύτερος από τον άλλον. Οι άξονες των τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών βρίσκονται πάνω σ' ένα επίπεδο και κατευθύνονται προς τις γωνίες ενός ισόπλευρου τριγώνου. Η γωνία μεταξύ των sp^2 υβριδικών τροχιακών είναι 120° .

Το τρίτο $2p$ ατομικό τροχιακό (είναι $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) δεν εμπλέκεται στον υβριδισμό (η κυματική του συνάρτηση δεν συνδυάζεται μαθηματικά με τα άλλα τρία) και παραμένει ως δύο λοβοί που βρίσκονται κάθετα στο επίπεδο των sp^2 υβριδικών τροχιακών.

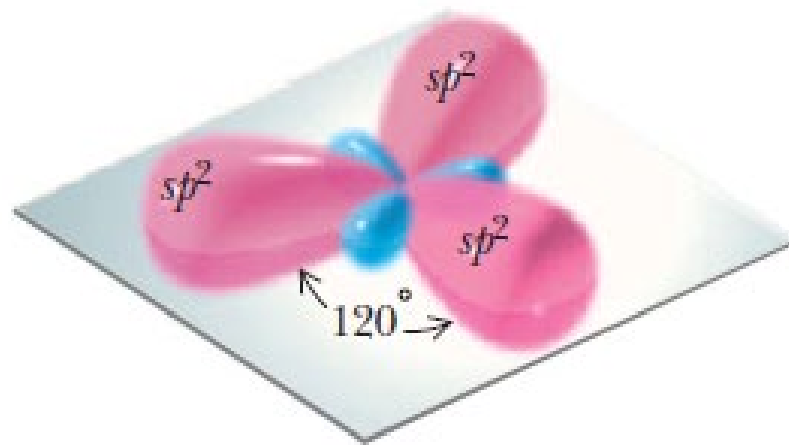
Κάθε sp^2 τροχιακό έχει 33% s -χαρακτήρα 67% p -χαρακτήρα (ένα $2s$ τροχιακό, δύο $2p$ τροχιακά).

Computed

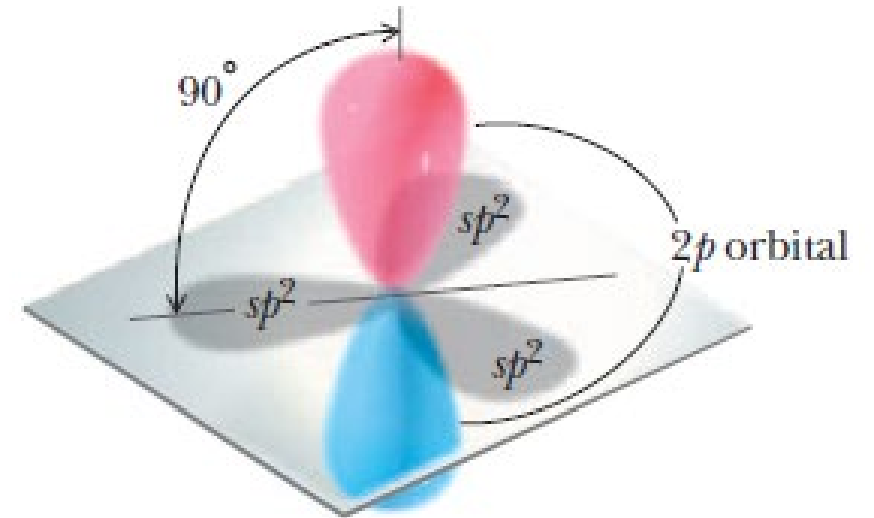


Cartoon

(a) An sp^2 orbital



(b) Three sp^2 orbitals

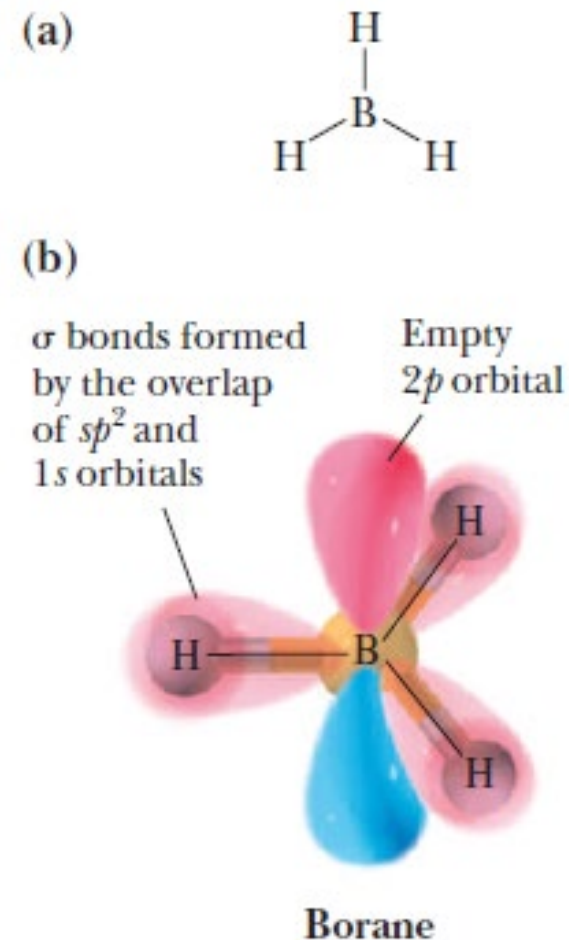
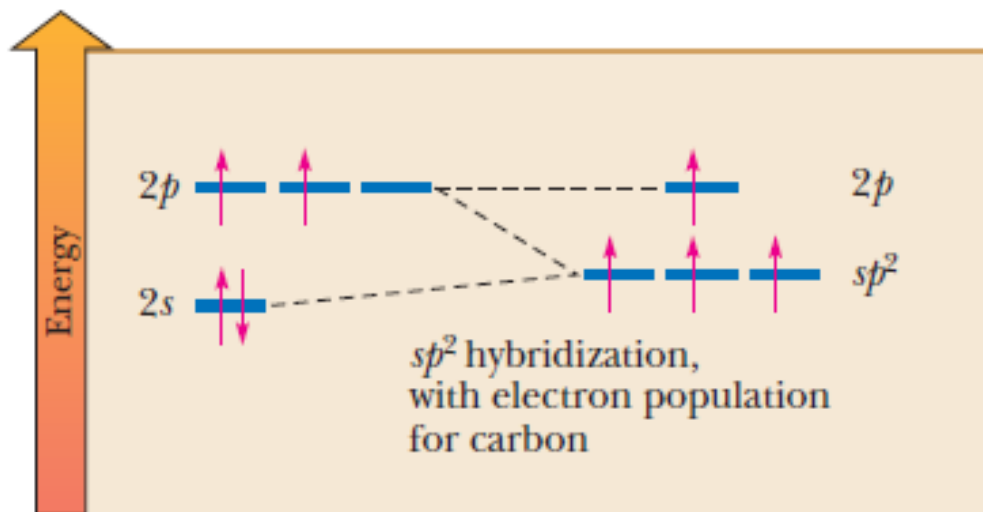


(c) A $2p$ orbital perpendicular to three sp^2 orbitals

2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

sp^2 Υβριδικά τροχιακά – Γωνίες δεσμών κατά προσέγγιση 120°

Ένα άτομο που έχει τρία sp^2 υβριδικά τροχιακά και ένα p ατομικό τροχιακό αναφέρεται ως sp^2 υβριδισμένο, ή ως τροχιακό που έχει κατάσταση υβριδισμού sp^2 . Το διάγραμμα ενεργειακού επιπέδου δείχνει την δημιουργία των τριών υβριδικών τροχιακών και το εναπομείναν τροχιακό $2p$. Στον C, και τα τέσσερα τροχιακά έχουν ένα ηλεκτρόνιο. Επομένως, ένα άτομο άνθρακα δημιουργεί τρεις δεσμούς με sp^2 υβριδικά και έναν δεσμό με ένα p τροχιακό.



2. Θεωρία δεσμών σθένους – Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

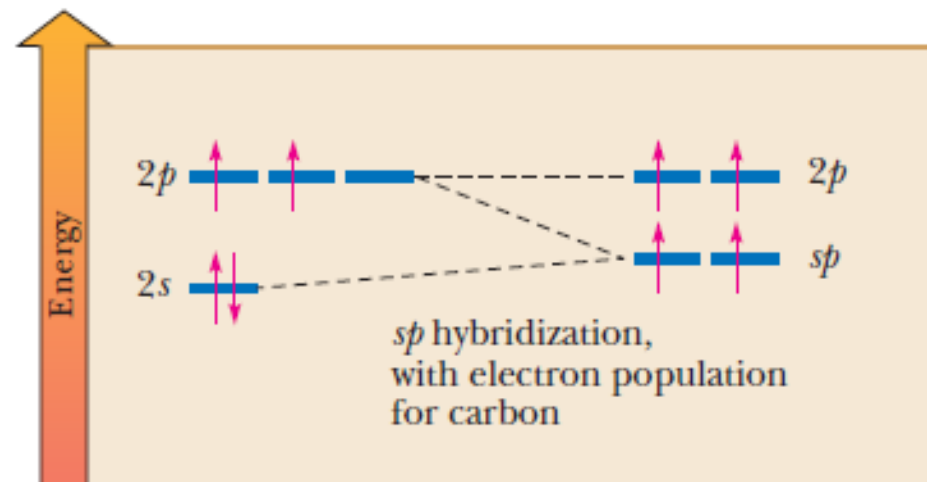
sp Υβριδικά τροχιακά – Γωνίες δεσμών κατά προσέγγιση 180°

Ο μαθηματικός συνδυασμός ενός ατομικού τροχιακού $2s$ και ενός ατομικού τροχιακού $2p$ παράγει δύο ισοδύναμες κυματικές συναρτήσεις υβριδικών τροχιακών *sp*.

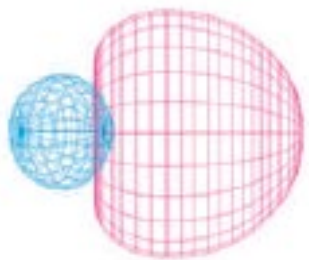
Επειδή προέρχονται από δύο ατομικά τροχιακά, τα υβριδικά τροχιακά *sp* υπάρχουν πάντα σε ένα σύνολο των δύο. Τα δύο υβριδικά τροχιακά *sp* σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 180° .

Οι άξονες των μη-υβριδισμένων $2p$ ατομικών τροχιακών είναι κάθετοι μεταξύ τους και με τον άξονα των δύο *sp* υβριδικών τροχιακών.

Κάθε *sp* τροχιακό έχει 50% *s*-χαρακτήρα και 50% *p*-χαρακτήρα επειδή αυτά είναι τα ποσοστά των τροχιακών που συνδυάζονται όταν δημιουργούνται τα υβριδικά τροχιακά (ένα $2s$ τροχιακό, ένα $2p$ τροχιακό).



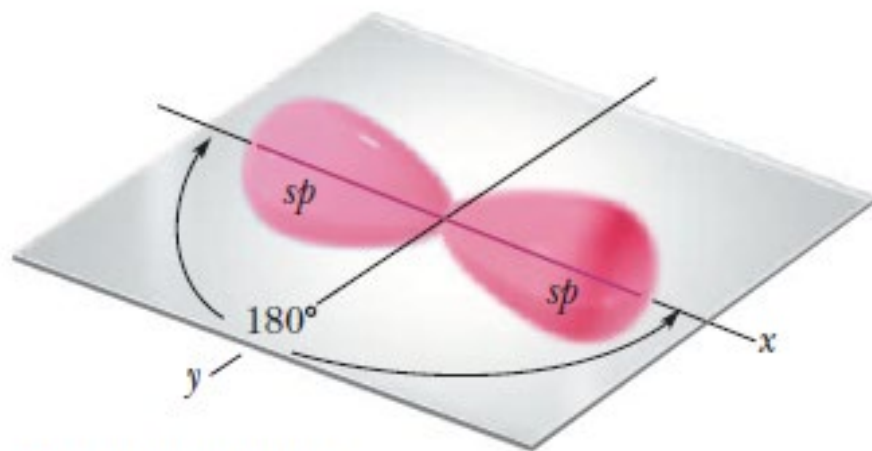
Computed



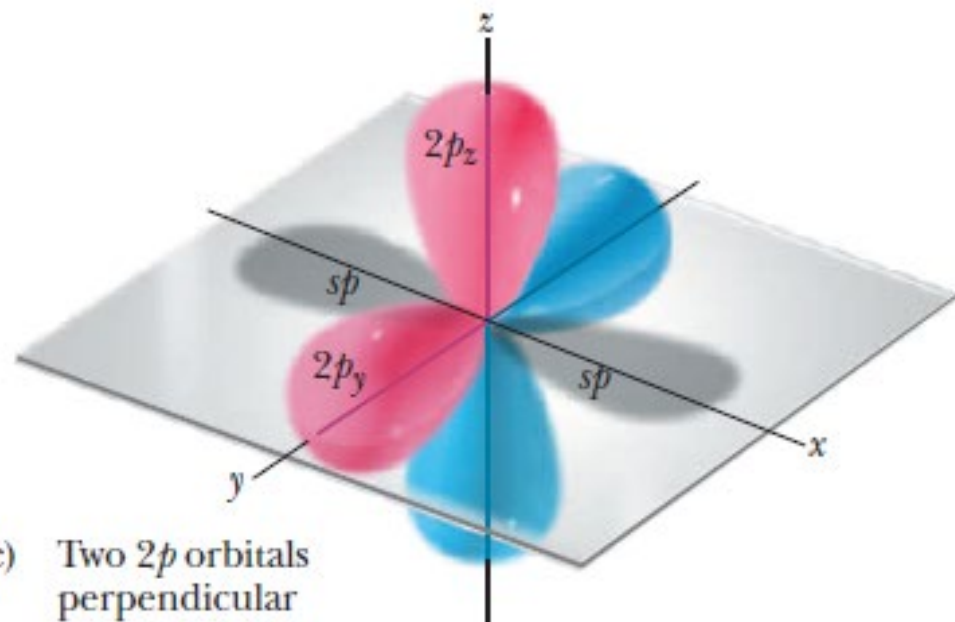
Cartoon



(a) An sp orbital



(b) Two sp orbitals



(c) Two $2p$ orbitals perpendicular to the sp hybrid orbitals

3. Η δημιουργία σ και π δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών

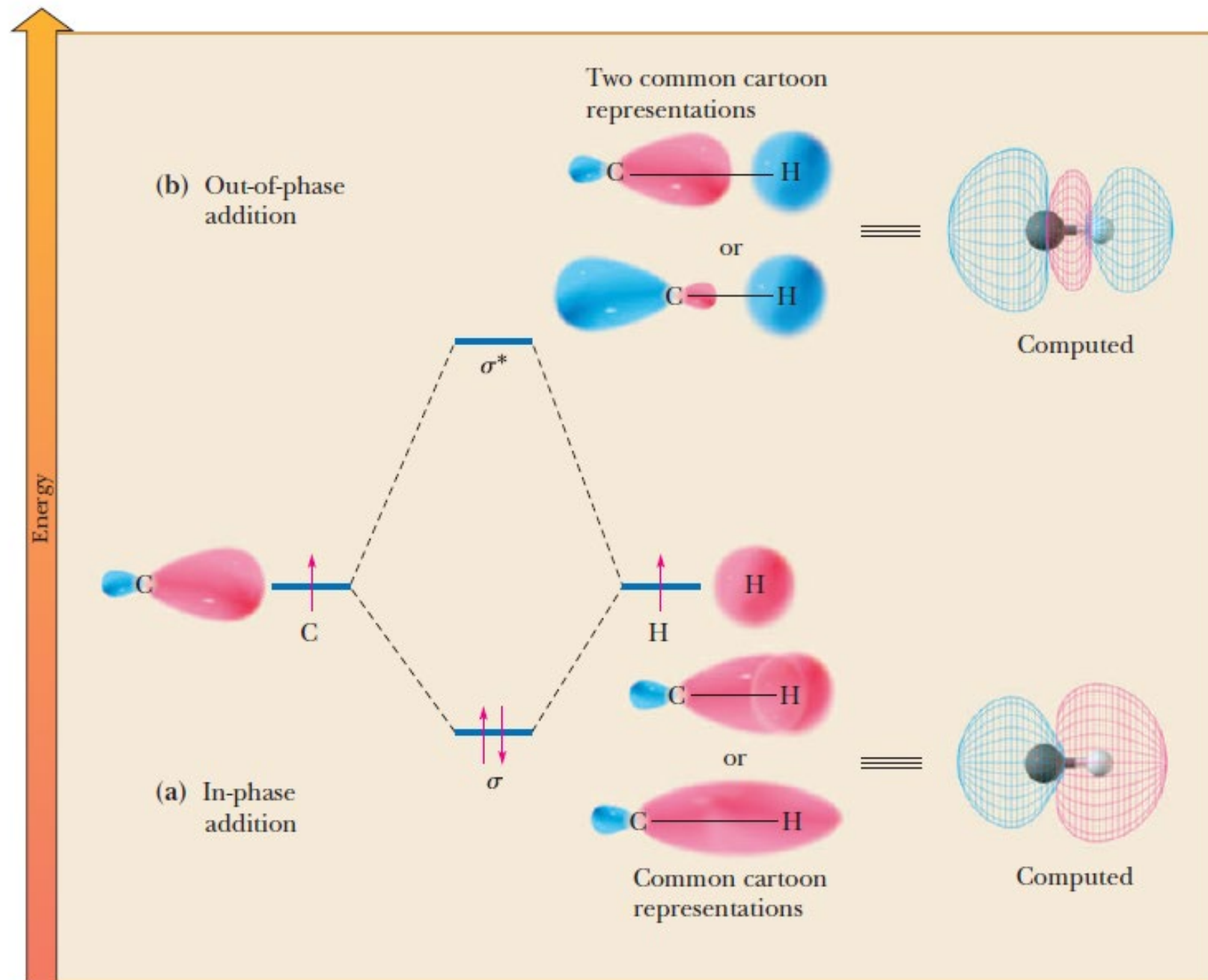
Για την δημιουργία τροχιακών που εντοπίζονται μεταξύ γειτονικών ατόμων, προστίθενται και αφαιρούνται (συνφασική και αντιφασική πρόσθεση) τα ατομικά τροχιακά στα γειτονικά άτομα, τα οποία ευθυγραμμίζονται για να αλληλεπικαλυφθούνε.

Για παράδειγμα, λαμβάνεται υπόψη το μεθάνιο (CH_4). Τα sp^3 υβριδικά τροχιακά προσανατολίζονται προς τα τροχιακά $1s$ των ατόμων υδρογόνου και επομένως προστίθενται και αφαιρούνται αυτά τα ατομικά τροχιακά για την δημιουργία των μοριακών τροχιακών. Όπως με το H_2 , ένα μοριακό τροχιακό έχει χαμηλότερη ενέργεια από τα δύο ξεχωριστά ατομικά τροχιακά και ονομάζεται δεσμικό σ τροχιακό.

Το άλλο μοριακό τροχιακό έχει υψηλότερη ενέργεια από τα δύο ατομικά τροχιακά και είναι αντιδεσμικό. Μόνο το χαμηλής ενέργειας τροχιακό συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια στο μεθάνιο. Συμπλήρωση του σ δεσμικού τροχιακού έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σ δεσμών μεταξύ του C και του H.

Η ενέργεια του αντιδεσμικού τροχιακού είναι υψηλή και γι' αυτό η συμπλήρωση του αντιδεσμικού τροχιακού με ηλεκτρόνια οδηγεί στην διάσπαση του δεσμού.

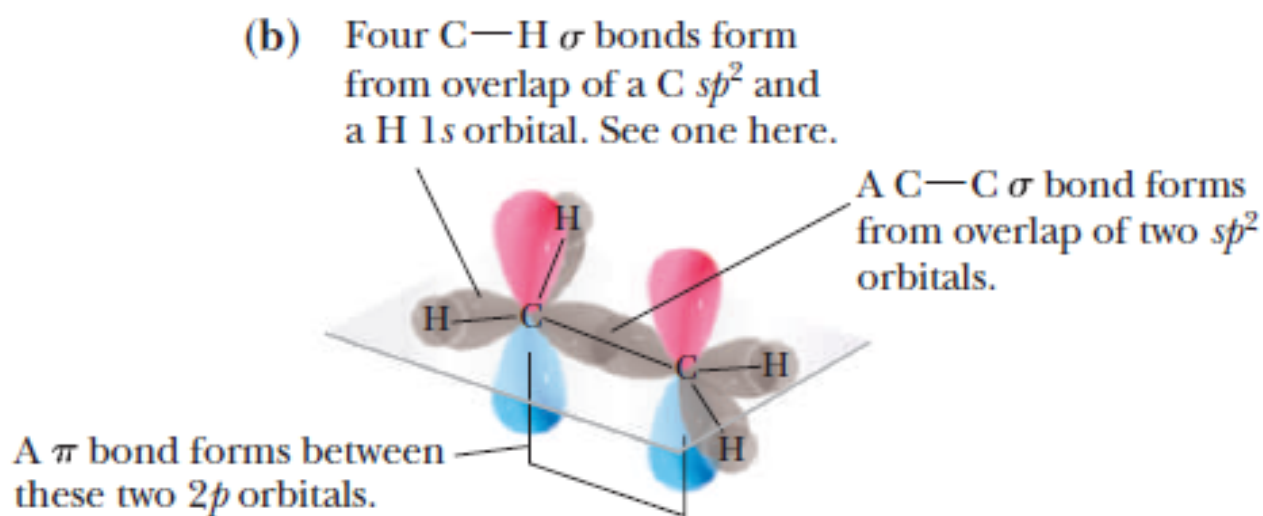
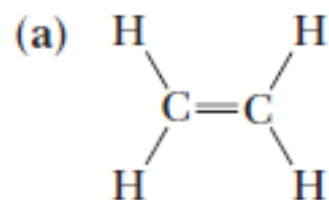
Όλα τα παραπάνω ισχύουν όχι μόνο για τον σχηματισμό δεσμών C-H αλλά και για τον σχηματισμό δεσμών C-C.



3. Η δημιουργία σ και π δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών

Όπου υπάρχει διπλός δεσμός, θα πρέπει να θεωρείται ότι τα άτομα που εμπλέκονται έχουν κατάσταση υβριδισμού sp^2 . Για παράδειγμα, τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου χρησιμοποιούν έναν συνδυασμό ενός sp^2 υβριδικού τροχιακού και τα μη-υβριδοποιημένα $2p$ ατομικά τροχιακά για να σχηματίσουν διπλούς δεσμούς.

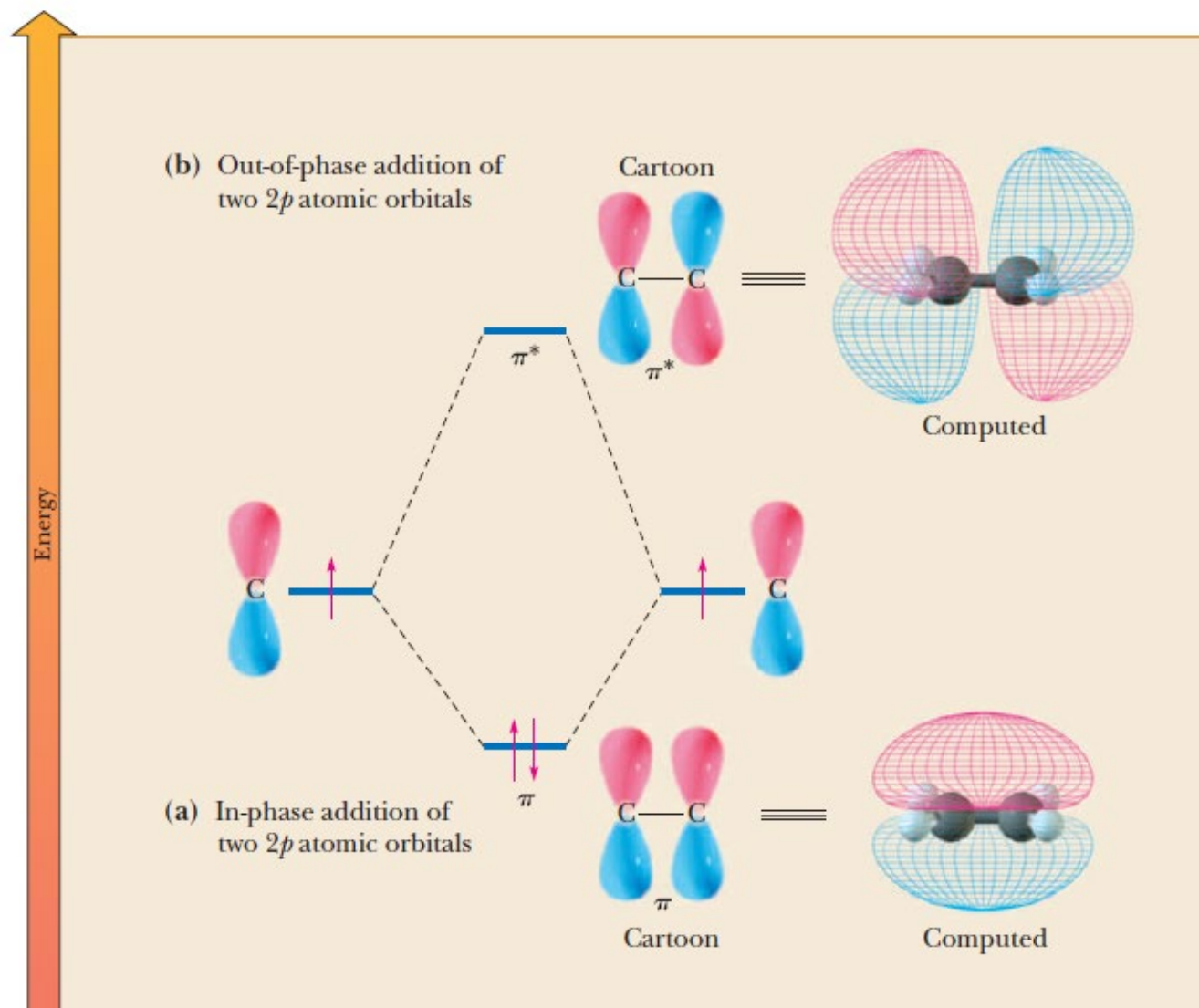
Στο αιθυλένιο, ένας σ δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα σχηματίζεται με αλληλοεπικάλυψη των sp^2 υβριδικών τροχιακών κατά μήκος ενός κοινού άξονα. Το κάθε άτομο άνθρακα σχηματίζει επίσης σ δεσμούς με δύο άτομα υδρογόνου.



3. Η δημιουργία σ και π δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών

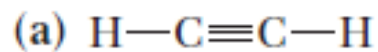
Ο συνδυασμός παράλληλων $2p$ ατομικών τροχιακών με συνφασική και αντιφασική πρόσθεση των κυματικών τους συναρτήσεων δίνει δεσμικά και αντιδεσμικά **μοριακά τροχιακά π -δεσμών**.

Ένα π -δεσμικό μοριακό τροχιακό έχει ένα κομβικό επίπεδο που διαπερνάει και τους δύο ατομικούς πυρήνες. Η ηλεκτρονιακή πυκνότητα εντοπίζεται σε αμφοότερες πλευρές του κομβικού επιπέδου, ανάμεσα στους πυρήνες.



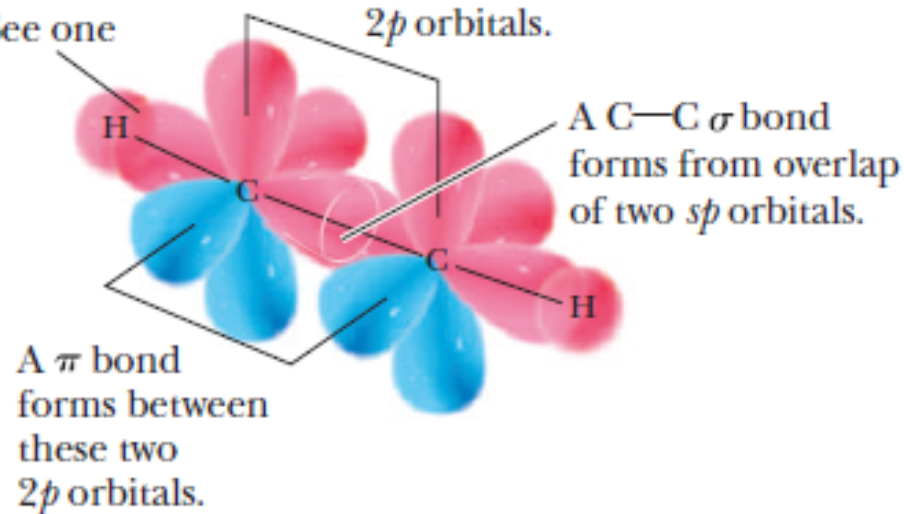
3. Η δημιουργία σ και π δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών

Στους τριπλούς δεσμούς, υπάρχει υβριδισμός sp για τα άτομα που εμπλέκονται. Για το ακετυλένιο, ένας τριπλός δεσμός άνθρακα-άνθρακα αποτελείται από ένα σ -δεσμό που σχηματίζεται από την αλληλοεπικάλυψη των sp υβριδικών τροχιακών και δύο π -δεσμών. Η αλληλοεπικάλυψη ενός ζεύγους παράλληλων $2p$ ατομικών τροχιακών δίνει έναν π -δεσμό. Η αλληλοεπικάλυψη του άλλου ζεύγους παράλληλων $2p$ ατομικών τροχιακών (κάθετων στο πρώτο ζεύγος) δίνει άλλον έναν π -δεσμό.



(b) Two C—H σ bonds form from overlap of a C sp and a H $1s$ orbital. See one here.

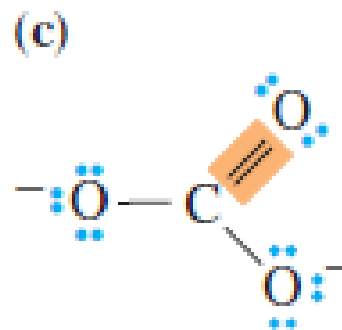
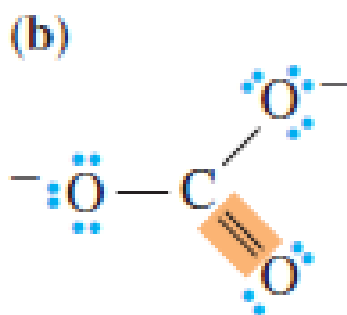
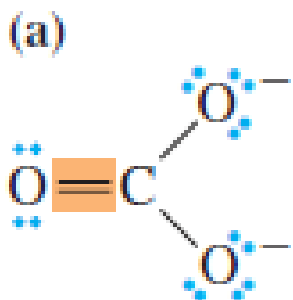
A π bond forms between these two $2p$ orbitals.



4. Συντονισμός (resonance)

Παρακάτω εμφανίζονται τρεις δομές κατά Lewis για το ανθρακικό ιόν, CO_3^{2-} , η καθεμία από τις οποίες δείχνει το άτομο του άνθρακα ενωμένο με τρία άτομα οξυγόνου, μέσω ενός συνδυασμού ενός διπλού και δύο απλών δεσμών. Η κάθε δομή υπονοεί ότι ένας δεσμός άνθρακα-οξυγόνου είναι διαφορετικός από τους άλλους δύο. Αυτό όμως δεν αντιπροσωπεύει την πραγματικότητα.

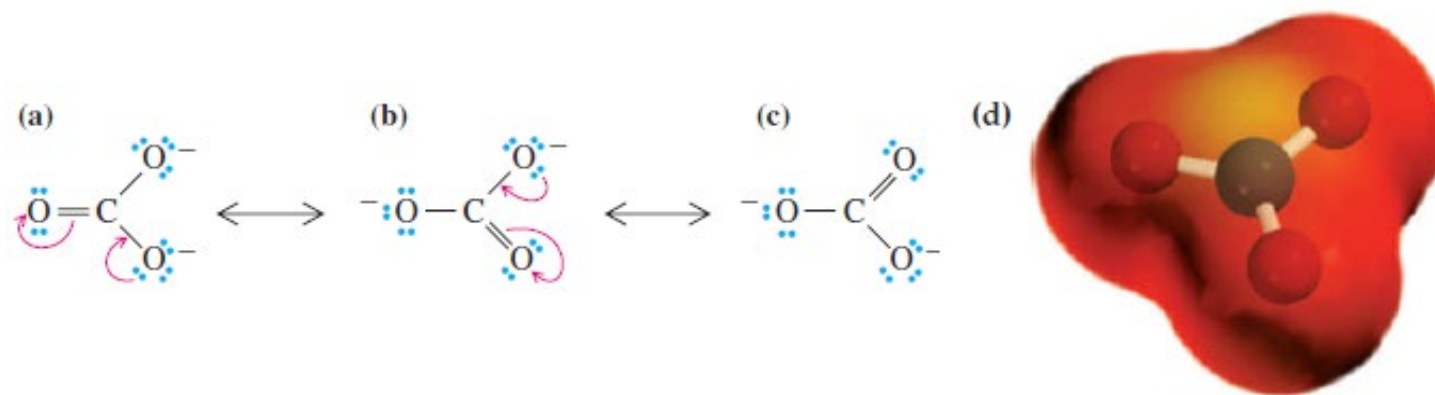
Πειράματα έχουν δείξει ότι και οι τρεις δεσμοί είναι όμοιοι. Υπάρχει όμως πρόβλημα αναπαράστασης της δομής ιόντων ή μορίων, για τα οποία δεν είναι απολύτως σωστή μια και μόνο δομή κατά Lewis. Γι' αυτό προτάθηκε η θεωρία του συντονισμού (Linus Pauling).



5. Η θεωρία του συντονισμού

Σύμφωνα μ' αυτήν την θεωρία, πολλά μόρια και ιόντα περιγράφονται καλύτερα αναπαριστώντας τα με περισσότερες από μία δομές κατά Lewis, λαμβάνοντας υπόψη ότι το πραγματικό μόριο ή ιόν είναι μια σύνθεση αυτών των δομών. Οι ξεχωριστές δομές κατά Lewis ονομάζονται **συνεισφέρουσες δομές** (contributing structures). Επίσης αναφέρονται ως δομές συντονισμού (resonance structures) ή συντελεστές συντονισμού (resonance contributors).

Το πραγματικό μόριο είναι ένα υβρίδιο συντονισμού (resonance hybrid) των διάφορων δομών συντονισμού και αυτό αναπαρίσταται με διπλά βέλη διασύνδεσης. Αυτά τα βέλη δεν συμβολίζουν ισορροπία. Οι δομές συντονισμού δεν βρίσκονται σε ισορροπία, είναι όμοιες.



Βιβλιογραφία

Brown W.H., Iverson B.L., Anslyn E.V., Foote C.S., Novak B.M., **2014**. Organic Chemistry, 7th Edition, Wadsworth Cengage Learning, U.S.A.