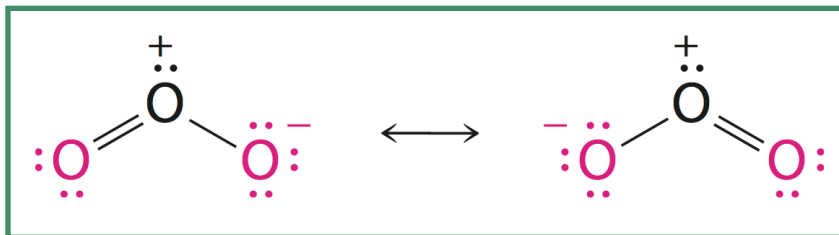


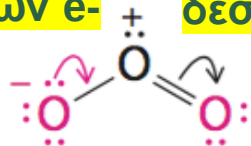
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άρα, σύμφωνα με τον ΧΗΔ του O_3 πρέπει να υπάρχουν δύο συνεισφέρουσες δομές (ισοδύναμες, με την ίδια πιθανότητα ύπαρξης)



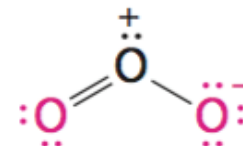
Μετακίνηση ζευγών ηλεκτρονίων
όπως υποδεικνύουν τα
καμπυλόγραμμα βέλη

Μετακίνηση
αδεσμικών e-

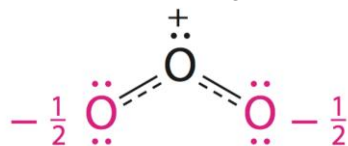


Μετακίνηση
δεσμικών π-e-

για τη μετατροπή
μίας δομής Lewis
σε μία άλλη



Τα ηλεκτρόνια που παρουσιάζονται εντοπισμένα σε μία δομή Lewis, απεντοπίζονται και έτσι προκύπτουν περισσότερες δομές Lewis, οι οποίες έχουν ίδια διάταξη ατόμων και ίδιο αριθμό ζεύγη ηλεκτρονίων (ίδιο συνολικό φορτίο). Διαφέρουν μόνο στην κατανομή των ηλεκτρονίων τους. Επομένως, η πραγματική δομή είναι ένα υβρίδιο συντονισμού που προκύπτει από τις εναλλακτικές δομές Lewis.



Απεικόνιση με διακεκομμένες γραμμές

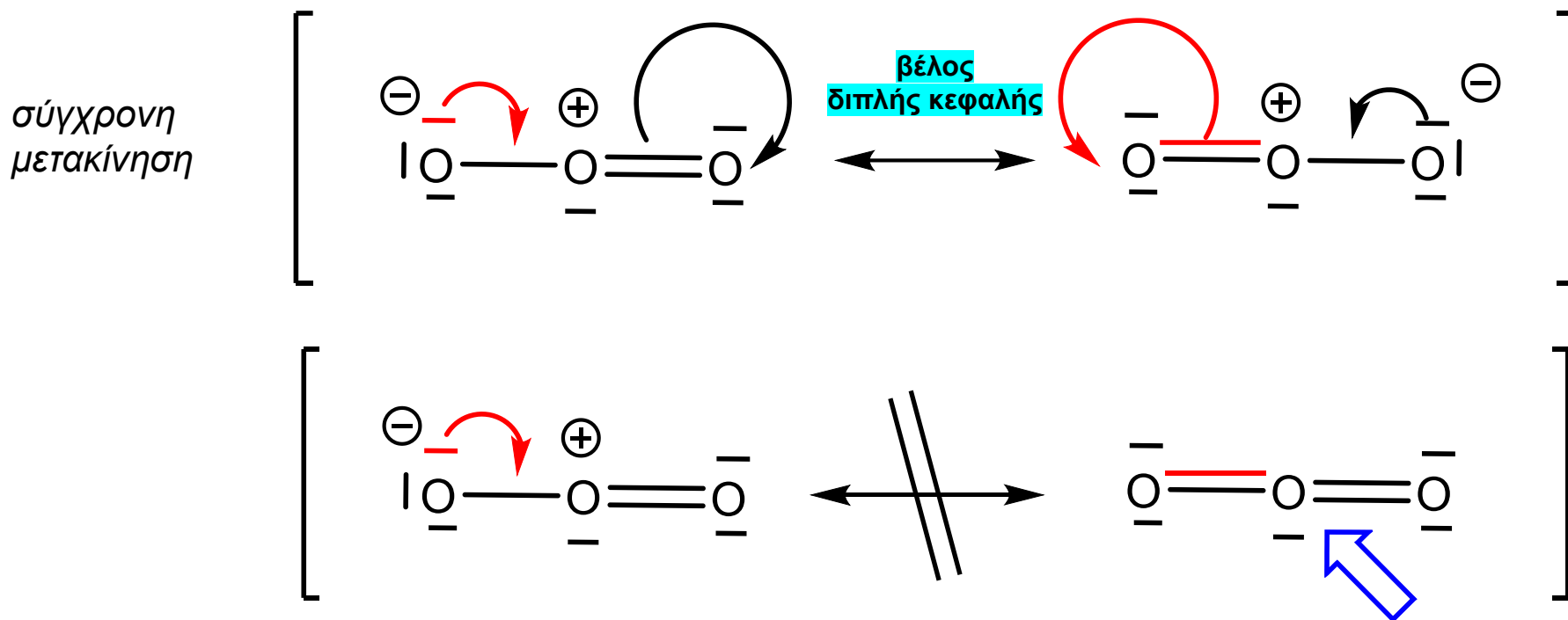
Υβρίδιο συντονισμού του όζοντος

(υπάρχουν δύο συνεισφέρουσες
δομές συντονισμού !)

Η πραγματική δομή ενός μορίου είναι ένα **ΥΒΡΙΔΙΟ όλων των δυνατών δομών συντονισμού** (και όχι μία ισορροπία μεταξύ των διαφόρων δομών συντονισμού).

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Οι δομές συντονισμού αναπαριστούνται μέσα σε **τετράγωνες αγκύλες**, υποδεικνύοντας ότι συνεισφέρουν σε ένα υβρίδιο συντονισμού.



ΛΑΘΟΣ ΔΟΜΗ

*Παραβιάζει τον κανόνα της οκτάδας

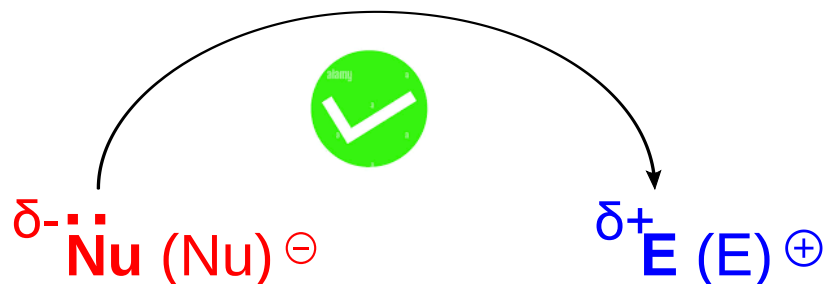
?

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

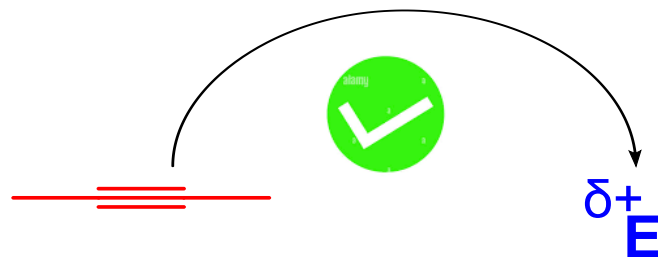
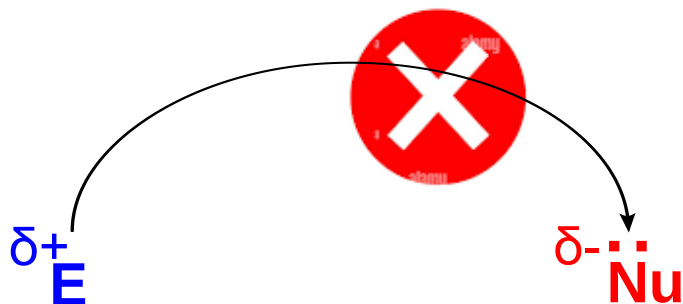
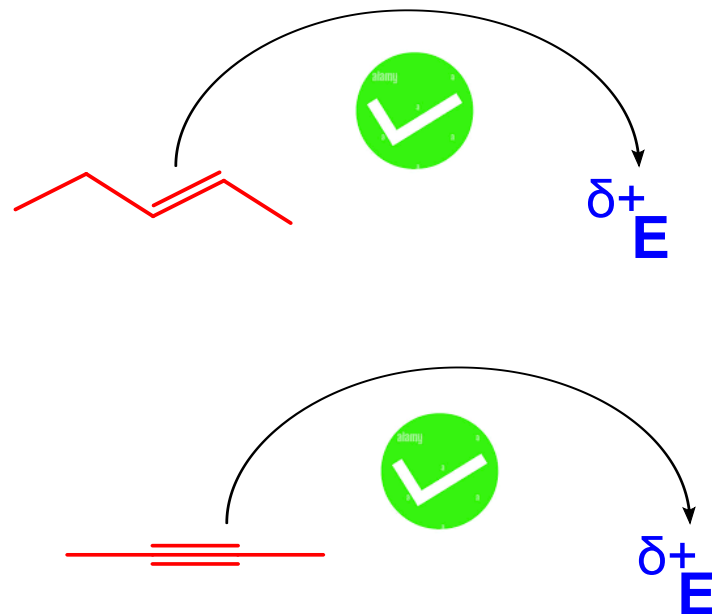
Καμπυλόγραμμα Βέλη

Σημείωμα
“Types of Arrows in Organic Chemistry”

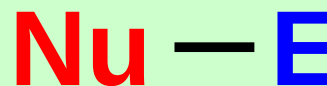
✓ από μονήρη ζεύγη e-



✓ από π-e-



Τα καμπυλόγραμμα βέλη συμβολίζουν **κίνηση ηλεκτρονίων** αλλά και **σχηματισμό δεσμού**.

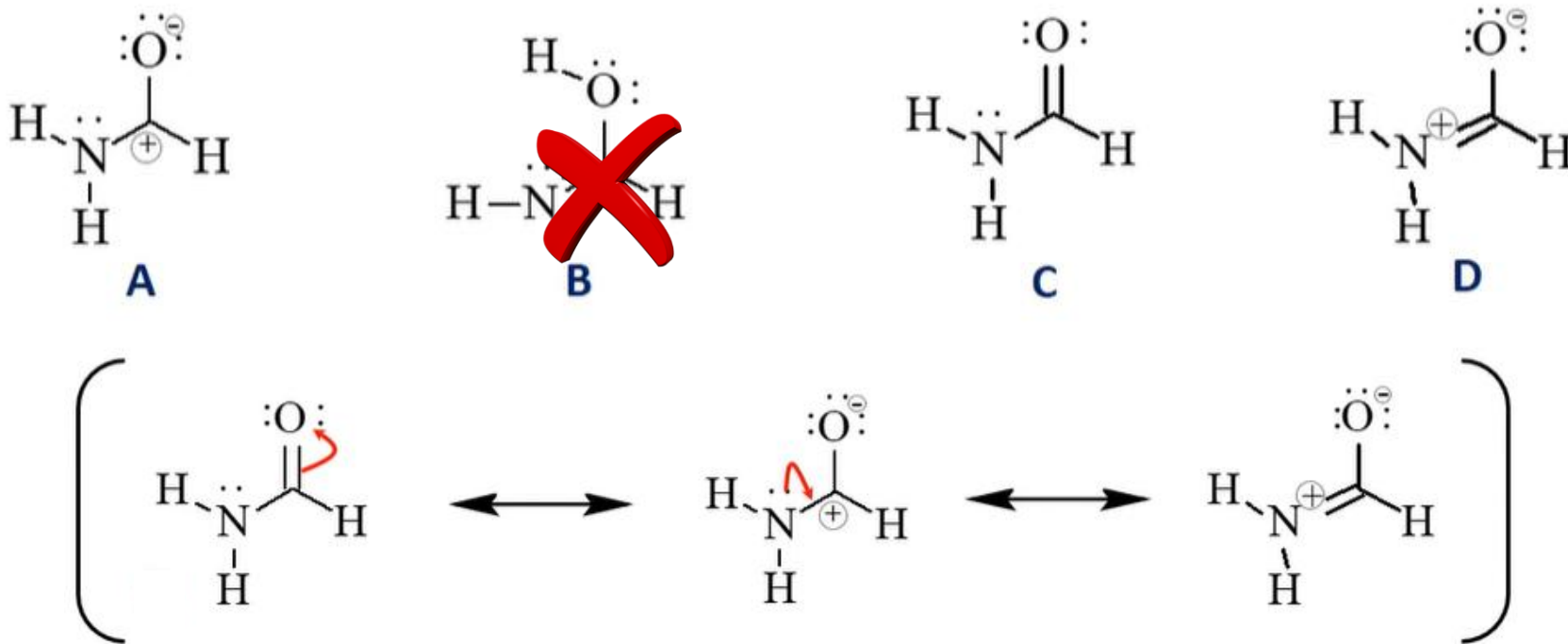


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Κύρια σημεία **κανόνων** σχεδιασμού **δομών συντονισμού**

Ο Συντονισμός αναφέρεται στην κίνηση των e^- και όχι των ατόμων. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή των e^- που μετακινούνται.

1. Η συνδεσιμότητα των ατόμων πρέπει να είναι η ίδια σε όλες τις δομές συντονισμού.

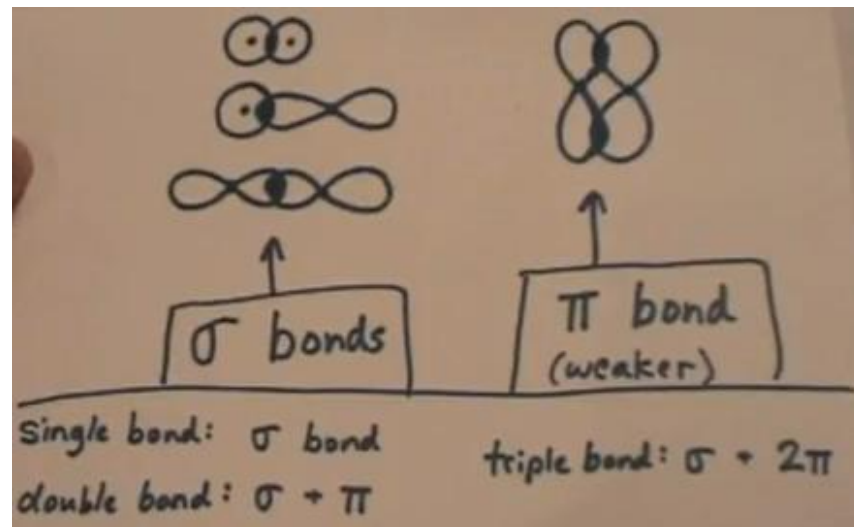
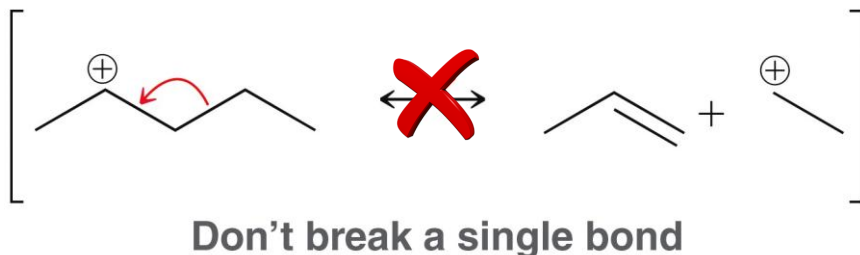


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Κύρια σημεία **κανόνων** σχεδιασμού **δομών συντονισμού**

Ο Συντονισμός αναφέρεται στην κίνηση των e^- και όχι των ατόμων. Ωστόσο, απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή των e^- που μετακινούνται.

2. Δεν αποκόπτουμε σ -δεσμούς.



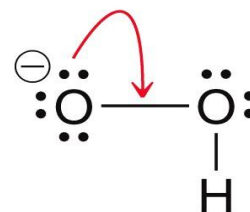
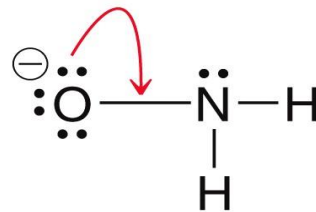
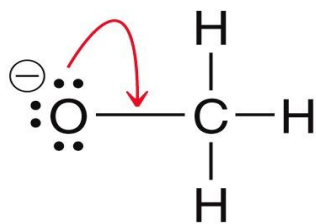
- Οι απλοί δεσμοί σπάνε μέσω μίας χημικής αντίδρασης, όχι των δομών συντονισμού.
- Στον συντονισμό συμμετέχουν **ηλεκτρόνια π -δεσμών (sp^2 / sp)** (όχι σ -δεσμών) και **μονήρη ζεύγη e^-** .

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

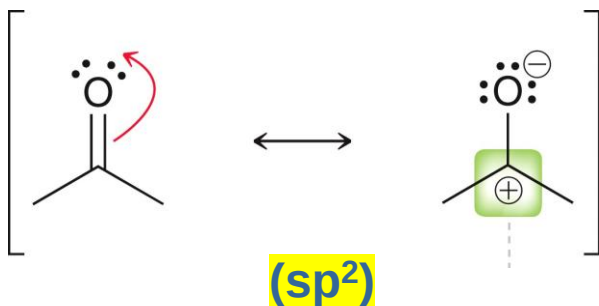
3. Για τα στοιχεία της 2^{ης} περιόδου (B, C, N, O, F) εφαρμόζουμε τον κανόνα των 8e⁻.

- Οι παρακάτω μετακινήσεις e⁻ θα παραβίαζαν τον κανόνα των 8e⁻ και δεν είναι επιτρεπτές.

Δεν συμμετέχουν στον συντονισμό τα κορεσμένα άτομα (sp³) που δεν έχουν π-ηλεκτρόνια.



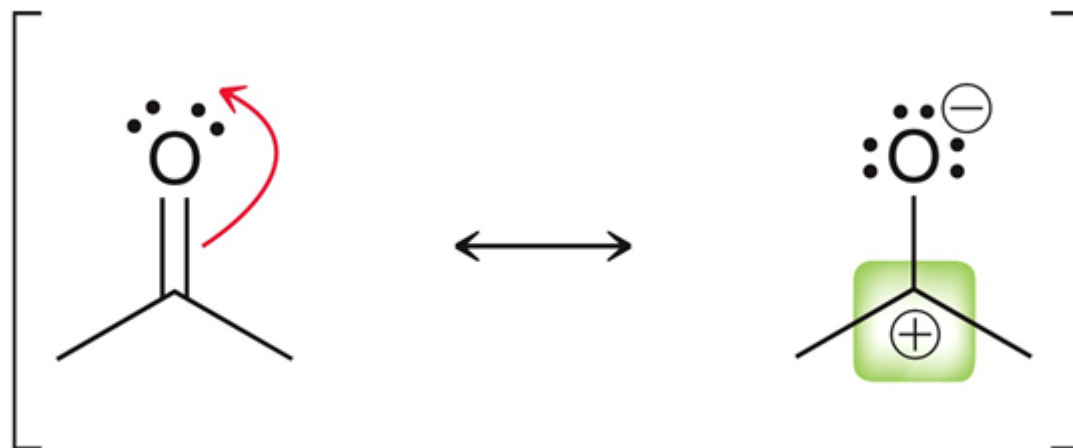
- Είναι επιτρεπτό να έχουν ΛΙΓΟΤΕΡΑ από 8e⁻ (ποτέ όμως περισσότερα από 8e⁻).



Είναι σαφές ότι η μετακίνηση των e⁻ θα επιφέρει και αλλαγή στα τυπικά φορτία των ατόμων που συμμετέχουν. Ωστόσο το συνολικό φορτίο της ένωσης δεν μπορεί να μεταβληθεί, αφού δεν έχουμε απομάκρυνση ή προσθήκη νέων e⁻.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Βασικά στοιχεία ελέγχου μεσομερών δομών

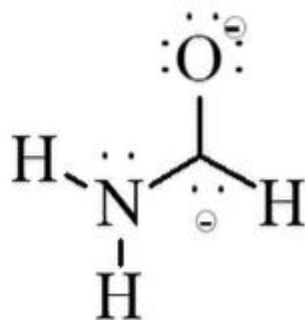
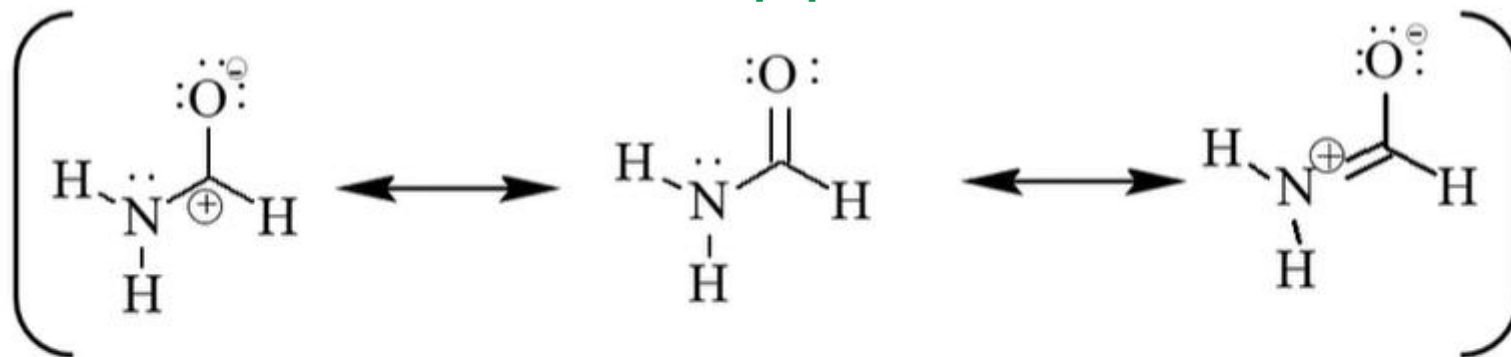


1. Έχουμε μετακίνηση e^- (όχι ατόμων)
2. Επανελέγχος φορτίου κάθε ατόμου που συμμετέχει στη μεσομέρεια
3. Το συνολικό φορτίο της ένωσης δεν μεταβάλλεται

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

4. Κάθε δομή συντονισμού πρέπει να έχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων (δεσμικών και αδεσμικών) και το ίδιο συνολικό φορτίο.

συνολικό φορτίο = 0



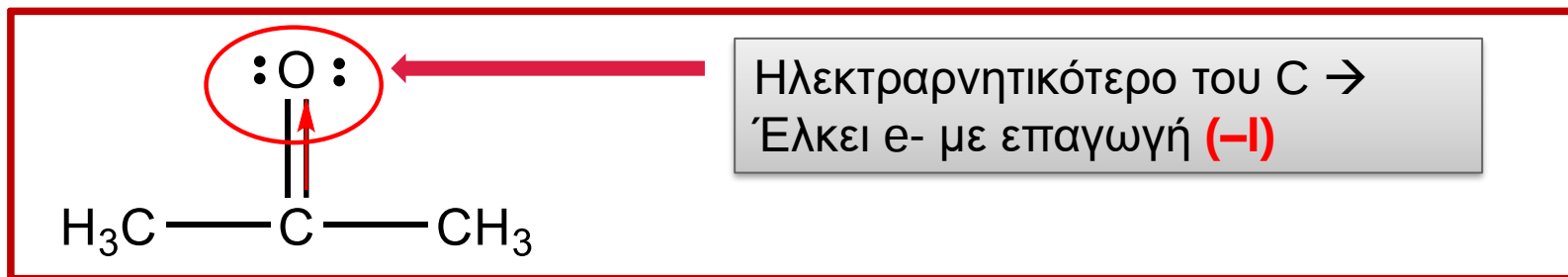
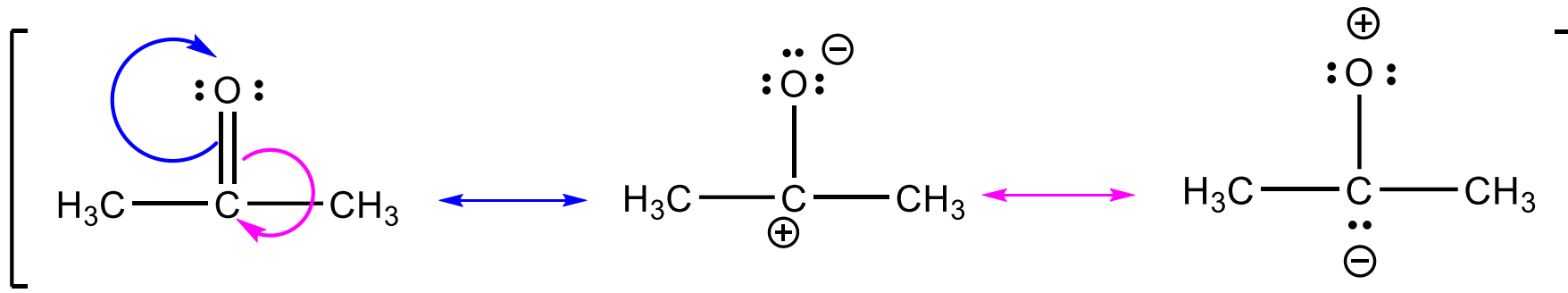
συνολικό φορτίο = -2



Δεν διατηρείται το συνολικό φορτίο, άρα δεν μπορεί να δομή συντονισμού.

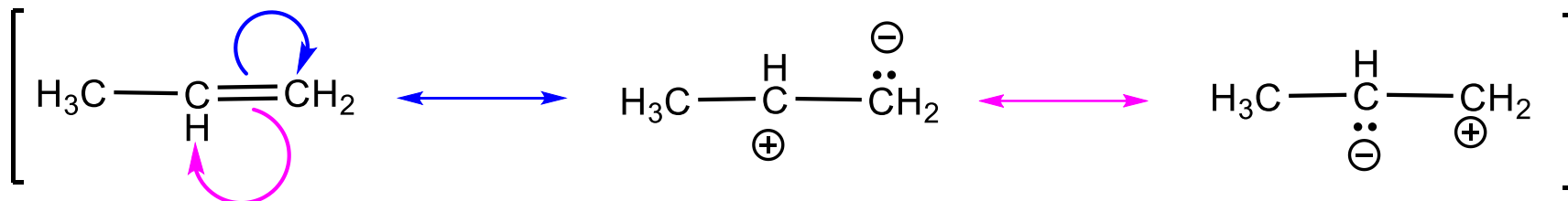
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

5. Το φαινόμενο της ηλεκτραρνητικότητας λαμβάνεται υπόψη στο σωστό σχεδιασμό.

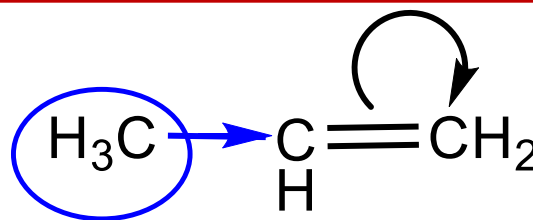


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

5. Το φαινόμενο της ηλεκταρνητικότητας λαμβάνεται υπόψη στο σωστό σχεδιασμό.

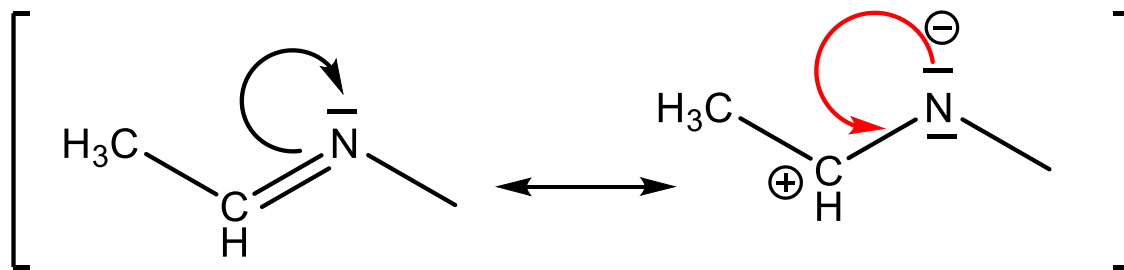
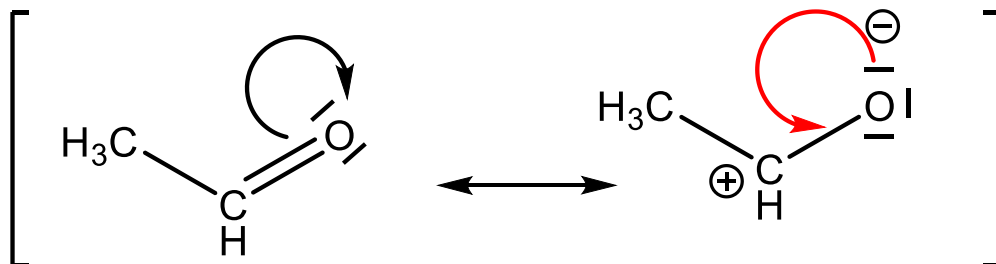
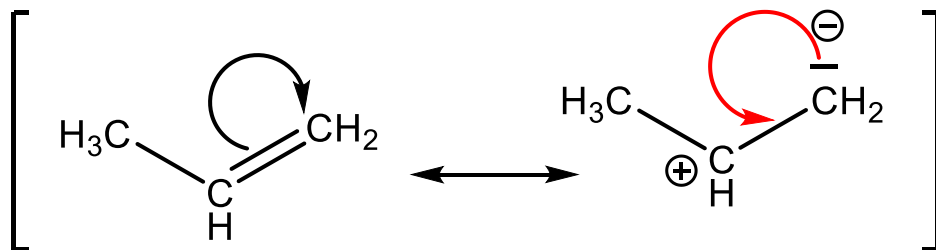


Δίνει e⁻ με επαγωγή
(+I)



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.5: Κατατάξτε τις παρακάτω μετακινήσεις e⁻ με βάση την ευκολία με την οποία γίνονται. Εξηγήστε τη σειρά κατάταξης.

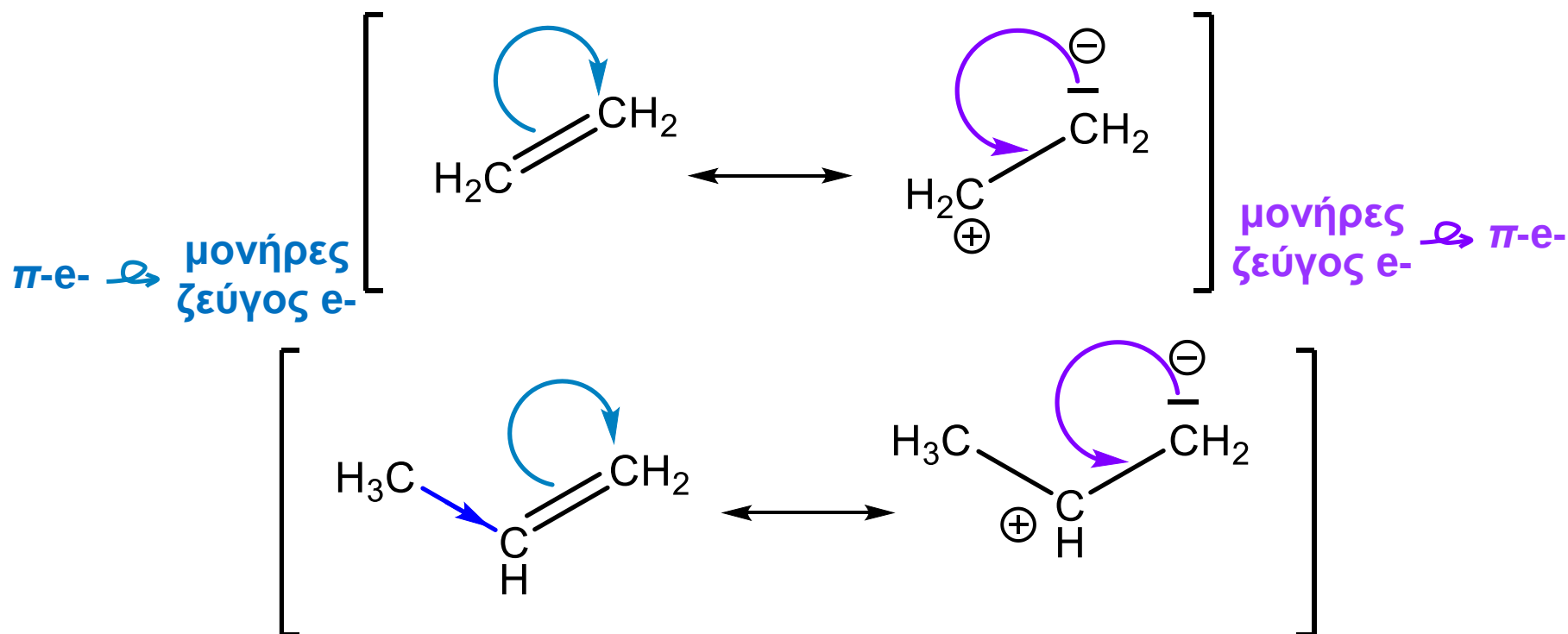


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

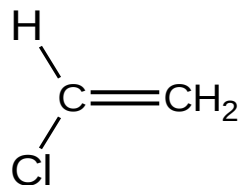
- ✓ από π -e- (διπλοί/τριπλοί δεσμοί)
- ✓ από μονήρη ζεύγη e- (μη δεσμικά e-)

1. Μετακίνηση e- από δεσμό σε γειτονικό άτομο και αντίστροφα.

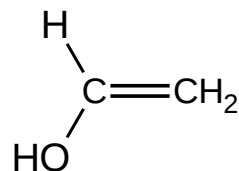


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

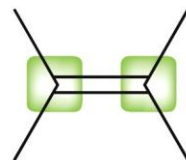
- Δύο χαρακτηριστικές θέσεις είναι η **βινυλική (vinyl)** και η **αλλυλική (allylic)**. Αναφέρονται στα άτομα ενός π -δεσμού (βινυλικά) ή στα γειτονικά του π -δεσμού (αλλυλικά: **α θέση** ως προς το διπλό δεσμό).



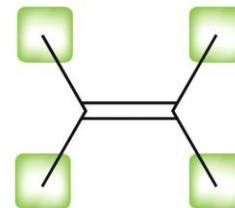
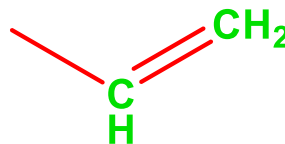
Βινυλοχλωρίδιο
(χλωροαιθένιο), **PVC**



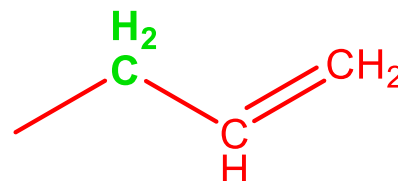
Βινυλική αλκοόλη
(υδροξυ-αιθένιο), **PVA**



Vinylic positions



Allylic positions



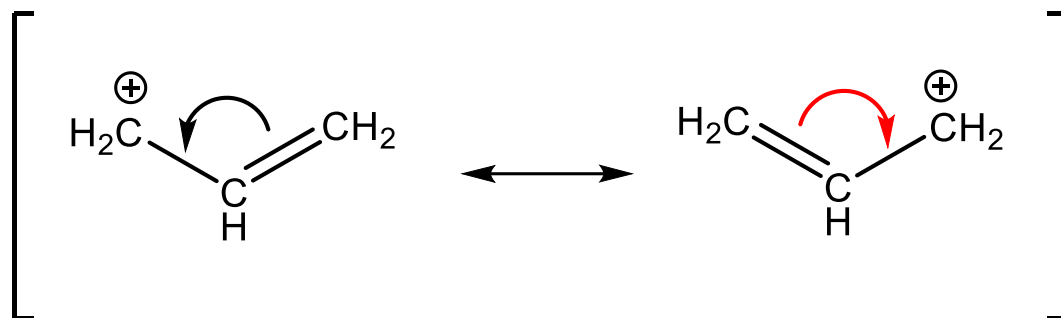
- Τα αλλυλικά ελεύθερα ζεύγη e^- , συμμετέχουν σε μεσομέρεια, αφού μέσω αυτής έχουμε απεντοπισμό τους.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

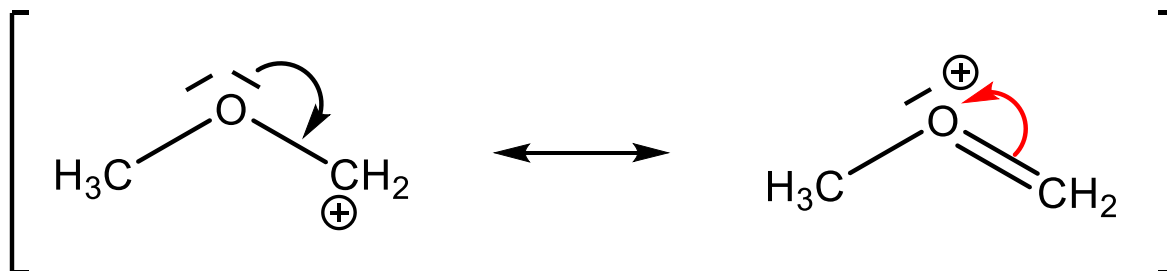
ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

2. Μετακίνηση e⁻ από δεσμό σε γειτονικό δεσμό και αντίστροφα.



Αλλυλικό κατιόν

3. Μετακίνηση e⁻ από άτομο σε γειτονικό δεσμό και αντίστροφα.

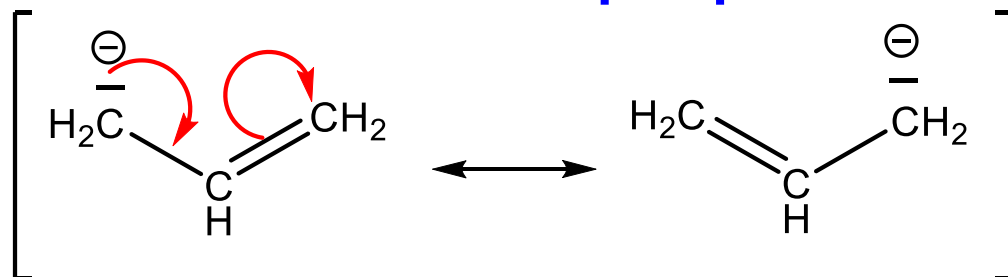


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

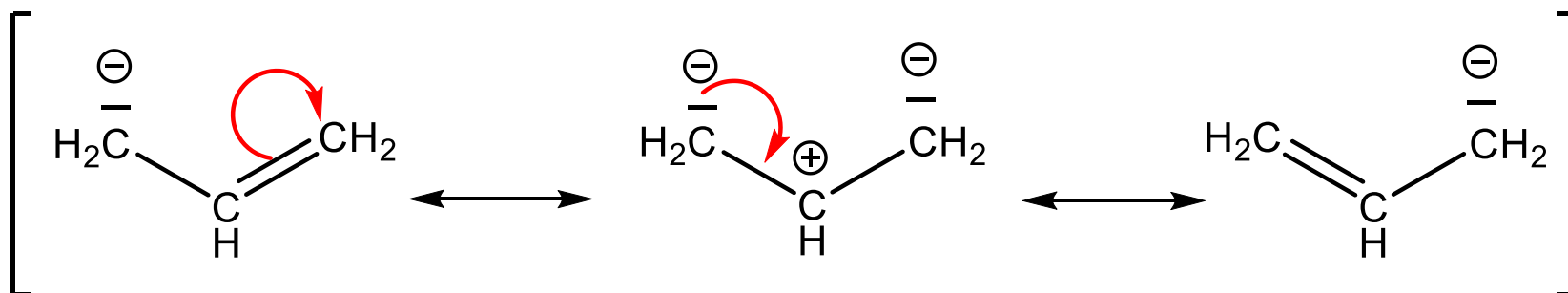
4. Μετακίνηση e^- από άτομο σε γειτονικό δεσμό και από τον επόμενο γειτονικό δεσμό στο επόμενο γειτονικό άτομο.

Συντονισμένη

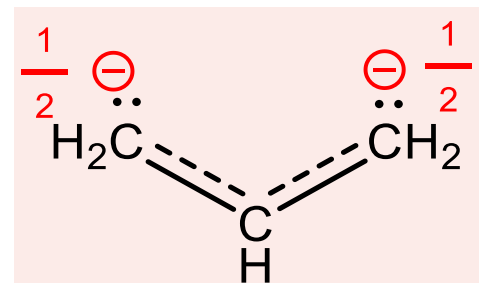


Αλλυλικό ανιόν

Σταδιακή



ΕΝΔΙΑΜΕΣΗ
ΔΕΥΤΕΡΕΥΟΥΣΑ ΔΟΜΗ



Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες** δομές συντονισμού

Κανόνας 1: Οι περισσότερες σημαντικές μεσομερείς δομές έχουν τον μεγαλύτερο αριθμό συμπληρωμένων οκτάδων. Η ικανοποίηση του **κανόνα της οκτάδας** προσαρτάται με το υψηλότερο πλήθος δεσμών.



Εφόσον δεν παραβιάζεται ο κανόνας της οκτάδας, η δομή συντονισμού με μεγαλύτερο αριθμό ομοιοπολικών δεσμών θα συνεισφέρει περισσότερο στο υβρίδιο συντονισμού.

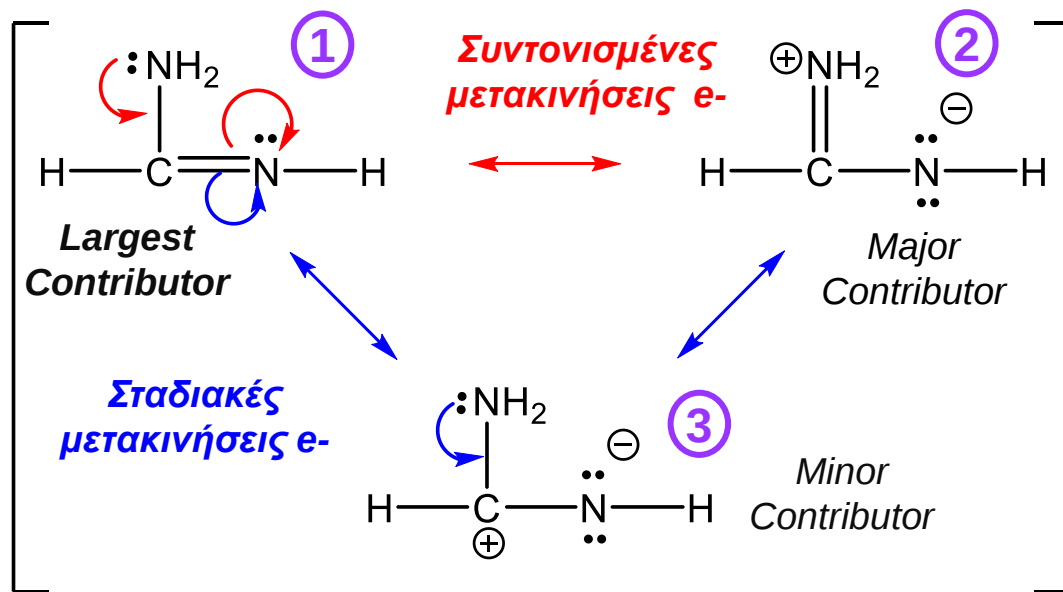
Το καρβοκατιόν δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα

Στη δομή αυτή, όλα τα άτομα υπακούουν στον κανόνα της οκτάδας και συνεπώς η δομή αυτή είναι η κύρια δομή συντονισμού.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες** δομές συντονισμού

Κανόνας 2: Η δομή με τα λιγότερα τυπικά φορτία είναι η περισσότερο σημαντική.



Οι δύο πρώτες δομές έχουν τον ίδιο αριθμό πλήρων οκτάδων. Ωστόσο η πρώτη έχει λιγότερα τυπικά φορτία, και άρα είναι η περισσότερο σημαντική.

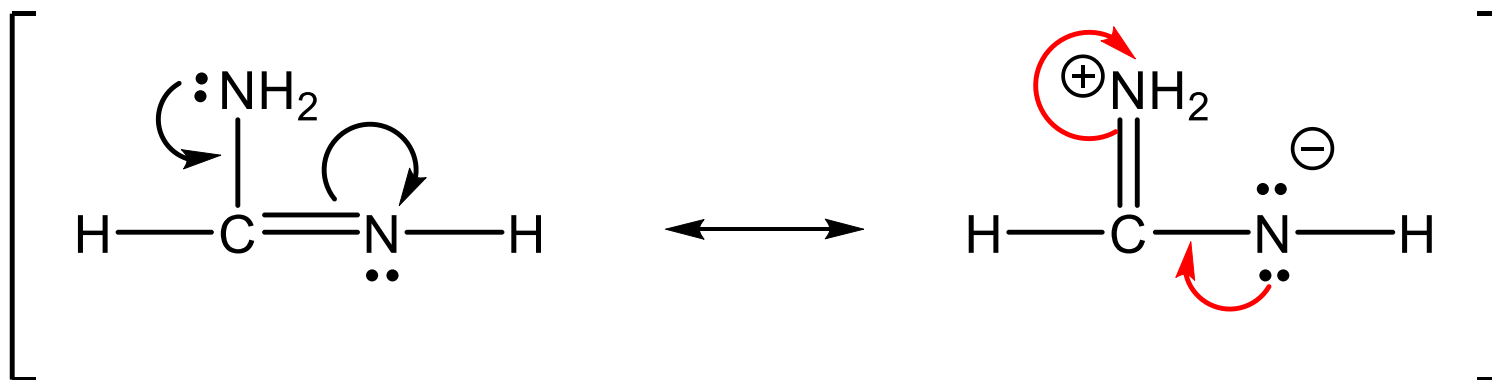
Η τρίτη δομή, δεν ικανοποιεί τον 1^ο κανόνα, αφού ο άνθρακας «C(+)» δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα και άρα είναι η λιγότερο σημαντική.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες**
δομές συντονισμού

Εάν σε μία ένωση προκύπτουν συντονισμένες κινήσεις των e- μπορούμε να επικεντρωθούμε σε αυτές.

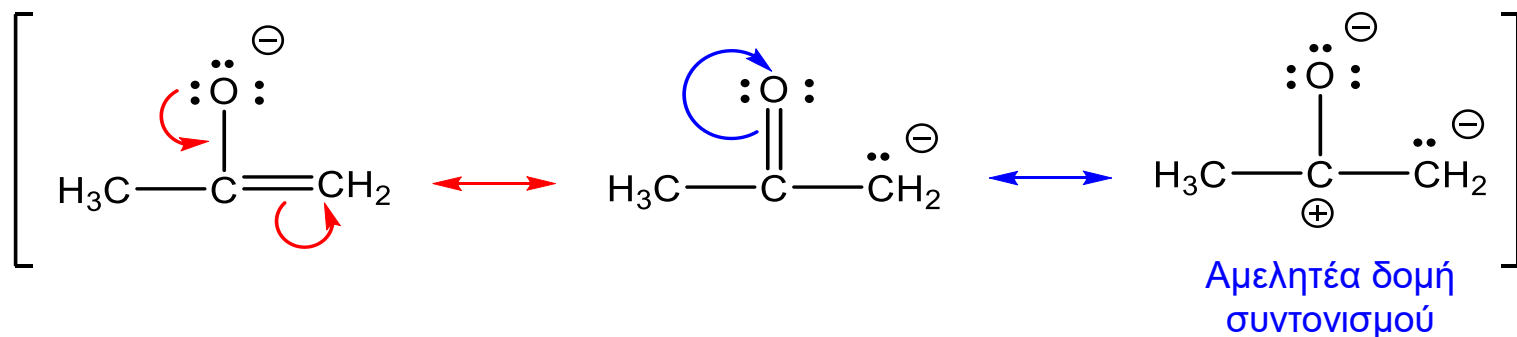
Για παράδειγμα, στο προηγούμενο παράδειγμα μπορούμε να δώσουμε απ' ευθείας την παρακάτω **συντονισμένη μετακίνηση** των e-:



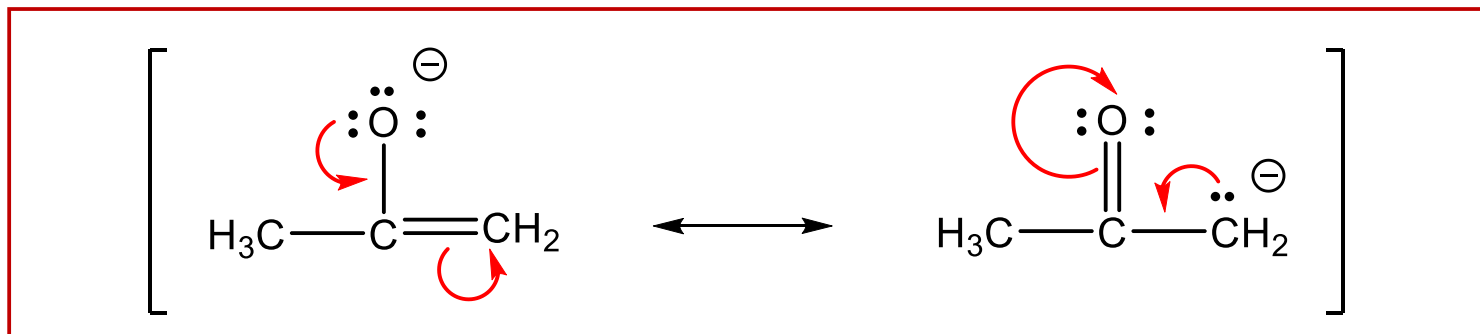
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες** δομές συντονισμού

Ένα δεύτερο παράδειγμα, όπου θα μπορούσαν να δοθούν οι παρακάτω δομές συντονισμού:



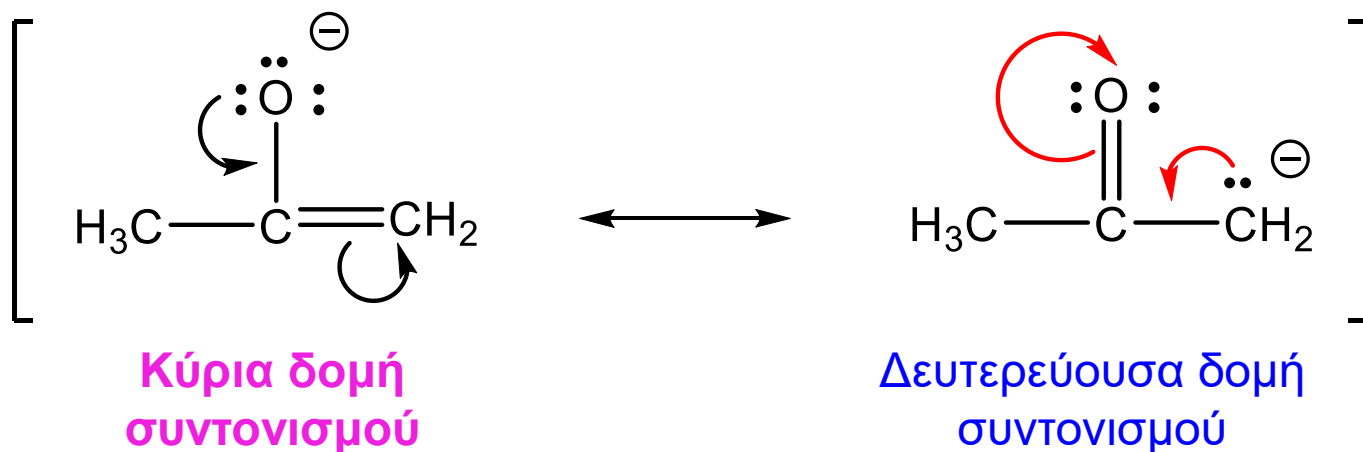
Συνεπώς, το να δώσει κάποιος απ' ευθείας την παρακάτω **συντονισμένη μετακίνηση των e^-** είναι πλήρες και περιγράφει σωστά το φαινόμενο.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες** δομές συντονισμού

Κανόνας 3: Η δομή με ένα αρνητικό φορτίο στο περισσότερο ηλεκτραρνητικό άτομο (ή το θετικό φορτίο στο λιγότερο ηλεκτραρνητικό), θα είναι περισσότερο σημαντική και αντίστροφα.



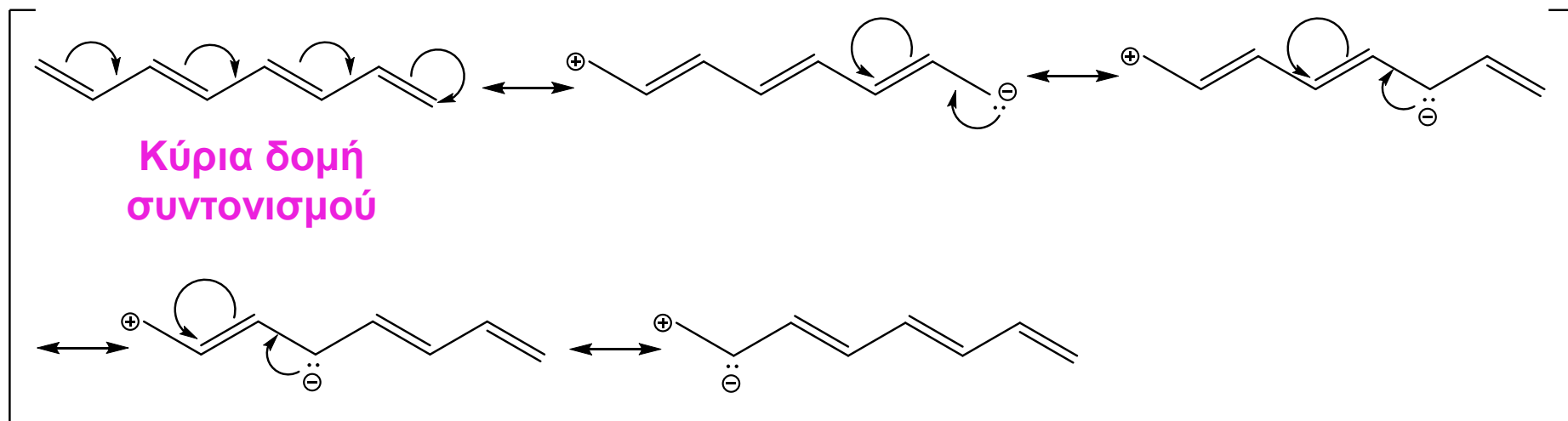
Και οι δύο δομές ικανοποιούν τον κανόνα 1 (όλα τα άτομα έχουν πλήρη οκτάδα) και τον κανόνα 2 (στις δύο δομές έχουμε τον ίδιο αριθμό τυπικού φορτίου).

Συνεπώς, θα ελέγξουμε τις κύριες/δευτερεύουσες δομές με βάση τον κανόνα 3.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις **κύριες** και **δευτερεύουσες** δομές συντονισμού

Κανόνας 4: Εάν υπάρχουν τυπικά φορτία, και είναι εξίσου καλά τοποθετημένα σύμφωνα με τον τρίτο κανόνα, η δομή με τη μικρότερη απόσταση μεταξύ των φορτίων αντίθετου πρόσημου θα είναι περισσότερο σημαντική.



Κύρια δομή
συντονισμού

Δευτερεύουσα δομή
συντονισμού

(σημαντικότερη από τις
άλλες δευτερεύουσες)

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Κύρια Δομή Συντονισμού

- ✓ Αυτή με όσο το δυνατόν περισσότερες οκτάδες.
- ✓ Αυτή που δεν παρουσιάζει τυπικά φορτία.
- ✓ Εάν υπάρχουν τυπικά φορτία, να είναι όσο το δυνατόν μικρότερα και να τοποθετούνται τα αρνητικά φορτία στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα και τα θετικά φορτία στα πιο ηλεκτροθετικά άτομα.
- ✓ Αυτή που έχει τη μικρότερη δυνατή απόσταση διαχωρισμού φορτίων αντίθετου πρόσημου.

Η κύρια δομή «αντιπροσωπεύει καλύτερα την αληθινή δομή», επομένως συμβάλλει περισσότερο στο υβρίδιο συντονισμού.