

Δομή και Δραστικότητα στην Οργανική Χημεία

Μέρος Α΄

Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Ηλεκτρόνια, Δεσμοί και Μοριακές αναπαραστάσεις

Ηλεκτραρνητικότητα

Η **ηλεκτραρνητικότητα** ορίζεται ως το μέτρο της τάσης, την οποία έχει ένα άτομο που συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό μ' ένα άλλο άτομο, να έλκει προς το μέρος του το κοινό ζεύγος των ηλεκτρονίων.

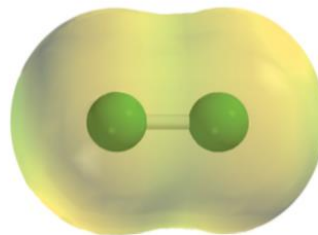
Όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα, τόσο εντονότερα έλκει ένα χημικό στοιχείο τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του.

Η έννοια της ηλεκτραρνητικότητας προτάθηκε για πρώτη φορά από τον (Linus Pauling) το 1932.

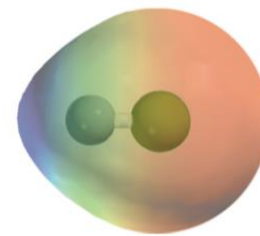
Το αποτέλεσμα της **διαφοράς της ηλεκτραρνητικότητας** μεταξύ των ατόμων που σχηματίζουν τον ομοιοπολικό δεσμό προκαλεί την **πόλωσή** του δεσμού.



H—H



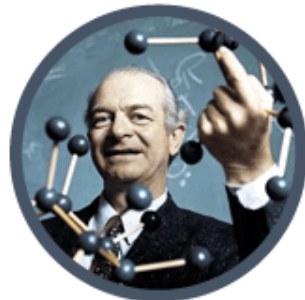
F—F



δ^+ H—F δ^-

TODAY IN CHEMISTRY HISTORY

28TH FEBRUARY – LINUS PAULING'S BIRTHDAY



LINUS PAULING

BORN

28 February 1901

DIED

19 August 1994



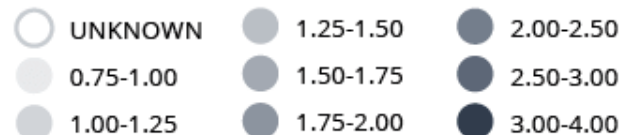
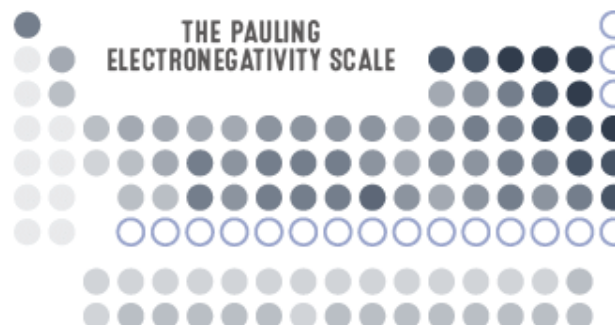
Pauling is famed for his work on the nature of chemical bonding, for which he received a Nobel Prize in Chemistry. He proposed the Pauling electronegativity scale in 1932. He also carried out research on biological molecules.

ELECTRONEGATIVITY AND THE PAULING SCALE



DIFFERENCE IN ELECTRONEGATIVITY VALUES

Electronegativity is a measure of the tendency of an atom to attract electrons when it is part of a compound. Generally, electronegativity increases moving towards the top right of the Periodic Table. The difference in electronegativity between two bonded atoms gives information on the nature of the chemical bond between them.



© COMPOUND INTEREST 2017 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | @COMPOUNDCHEM
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



Ηλεκτραρνητικότητα

Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας →

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
*	La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
**	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3		

↑
Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας

Ηλεκτραρνητικότητα

Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας



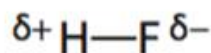
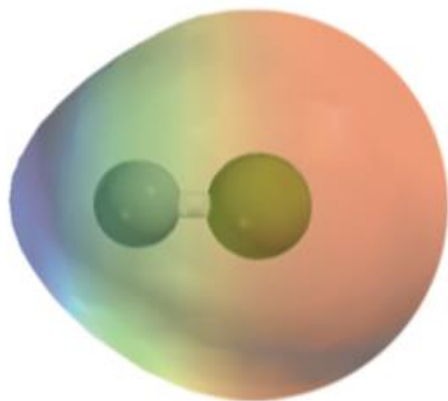
Επιλεγμένες τιμές ηλεκτραρνητικότητας από την κλίμακα Pauling

Ομάδα						
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7



Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας

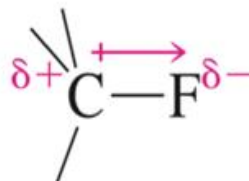
Τα στοιχεία με υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα προσελκύουν τα συνδεδετικά ηλεκτρόνια πιο έντονα.



Θετικά φορτισμένη περιοχή του μορίου

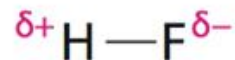
Αρνητικά φορτισμένη περιοχή του μορίου

Ομοίως:

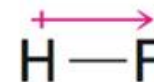


Τα ηλεκτρόνια στον δεσμό άνθρακα-φθορίου απομακρύνονται από τον άνθρακα και μετατοπίζονται προς το φθόριο.

- Ο διαχωρισμός του φορτίου φαίνεται στον χάρτη ηλεκτροστατικού δυναμικού (EPM).
- Το **κόκκινο** δείχνει μια περιοχή μερικού **αρνητικού φορτίου** (δ^-) και το **μπλε** μια περιοχή μερικού **θετικού φορτίου** (δ^+).



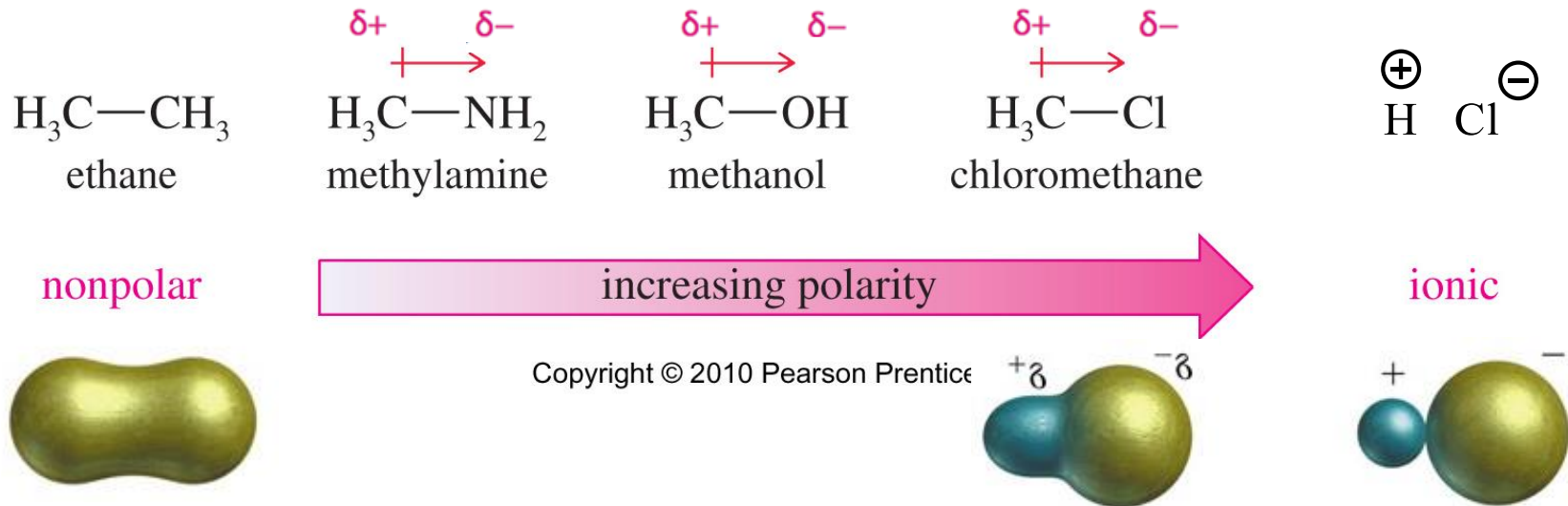
(Τα σύμβολα δ^+ και δ^- υποδεικνύουν το μερικό θετικό και μερικό αρνητικό φορτίο, αντίστοιχα)



(Το σύμβολο \mapsto αναπαριστά την κατεύθυνση της πόλωσης των ηλεκτρονίων στον δεσμό H—F)

Διπολική ροπή

Η **πολικότητα** ενός δεσμού μετρείται ως η **διπολική ροπή** του δεσμού του ($\mu = \delta \times d$), όπου δ είναι η ποσότητα φορτίου σε κάθε άκρο του διπόλου και d είναι η απόσταση μεταξύ των φορτίων.



ΣΥΝΕΠΩΣ

- Η διπολική ροπή οφείλεται στις διαφορές στην ηλεκτραρνητικότητα.
- Εξαρτάται από το φορτίο και την απόσταση.
- Είναι μέτρο της μοριακής πολικότητας.

Διπολική ροπή

- Εκφράζεται σε μονάδες debye (D). Κυμαίνονται από μηδέν έως περίπου 3,6 D σε τριπλούς δεσμούς (έντονα πολικούς).

TABLE 2-1

Bond Dipole Moments (Debye) for Some Common Covalent Bonds

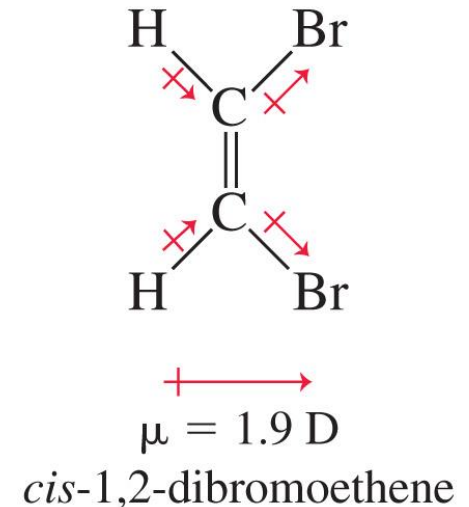
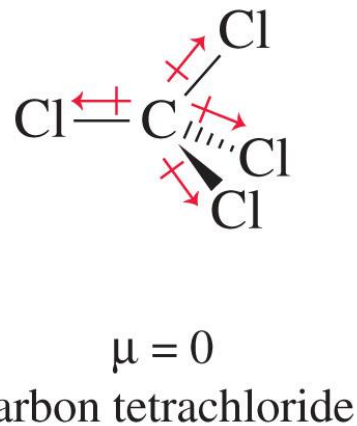
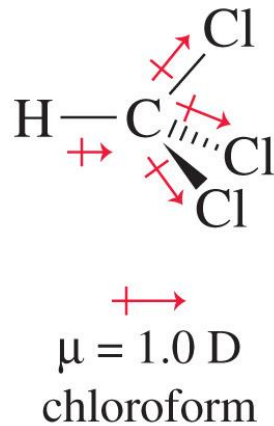
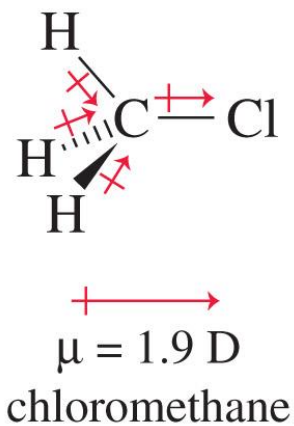
Bond	Dipole Moment, μ	Bond	Dipole Moment, μ
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{N}}$	0.22 D	$\overset{+}{\text{H}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{C}}$	0.3 D
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{O}}$	0.86 D	$\overset{+}{\text{H}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{N}}$	1.31 D
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{F}}$	1.51 D	$\overset{+}{\text{H}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{O}}$	1.53 D
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{Cl}}$	1.56 D	$\overset{+}{\text{C}}\text{=}\overset{\rightarrow}{\text{O}}$	2.4 D
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{Br}}$	1.48 D	$\overset{+}{\text{C}}\text{\equiv}\overset{\rightarrow}{\text{N}}$	3.6 D
$\overset{+}{\text{C}}\text{---}\overset{\rightarrow}{\text{I}}$	1.29 D		

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Διπολική ροπή

Μοριακή διπολική ροπή

- Η μοριακή διπολική ροπή είναι το διανυσματικό άθροισμα των διπολικών ροπών των δεσμών.
- Εξαρτάται από την πολικότητα δεσμών και τις **γωνίες δεσμών**.



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

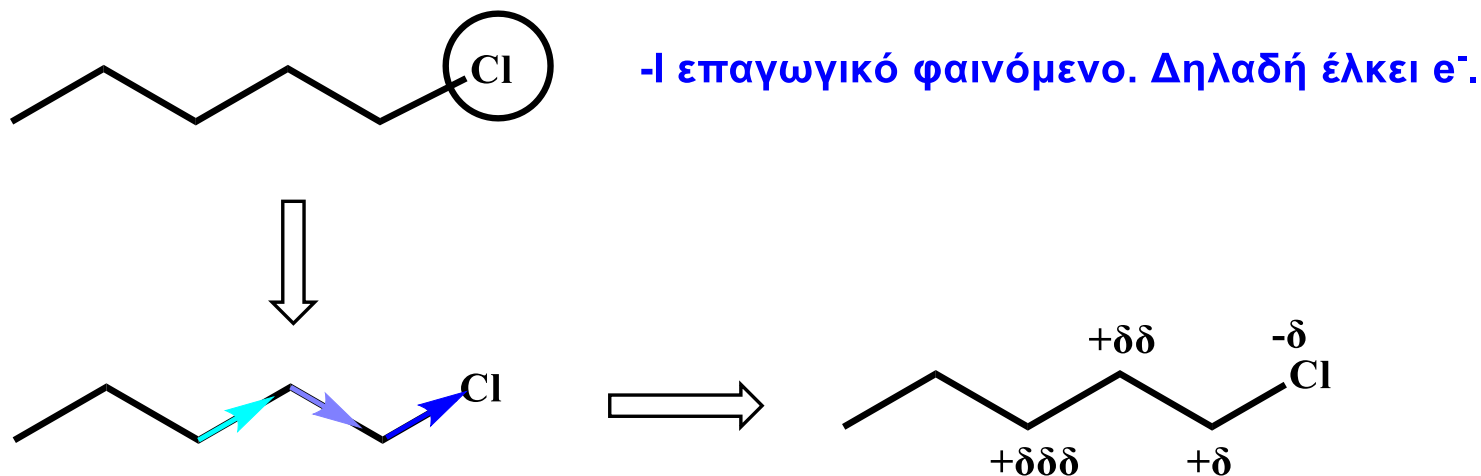
ΠΡΟΣΟΧΗ με τη γεωμετρία του μορίου.

Διπολική ροπή

ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

Κατά το φαινόμενο αυτό ένας υποκαταστάτης ή ομάδα επάγει / προκαλεί πόλωση ανάμεσα σε αυτόν και σε δεσμούς που βρίσκονται κοντά σε αυτόν.

Το φαινόμενο της επαγωγής πρακτικά έχει ισχύ έως και τρεις γειτονικούς δεσμούς.



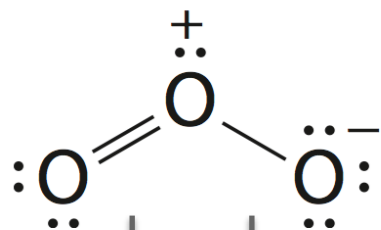
Επαγωγικό φαινόμενο **-I** (έλξη e^-) = -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -CN, -NO₂, H₃N⁺, κ.α.

Επαγωγικό φαινόμενο **+I** (απώθηση e^-) = -R, μέταλλα, κ.α.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Θεωρητικά ...

Τα ηλεκτρόνια εδώ παρουσιάζονται **εντοπισμένα**.

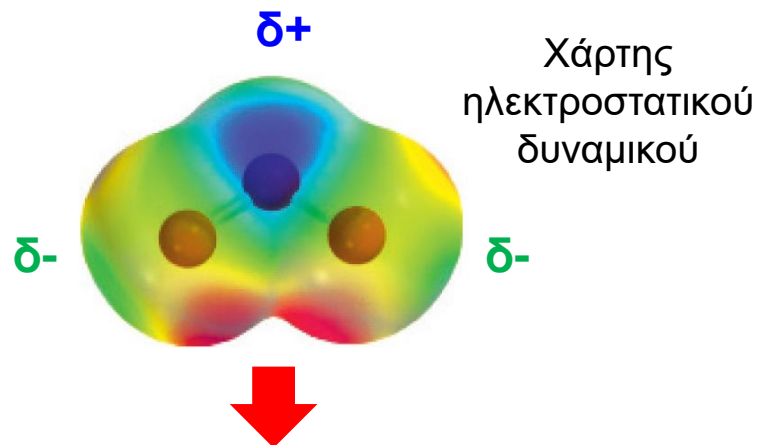
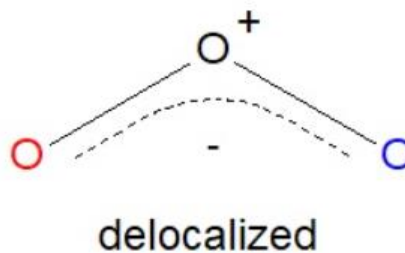


1.21 Å 1.47 Å (10^{-10}m)

Ωστόσο οι δύο δεσμοί είναι **ισοδύναμοι (1.28 Å)!**

Πραγματικότητα ...

Τα ηλεκτρόνια είναι **απεντοπισμένα**.

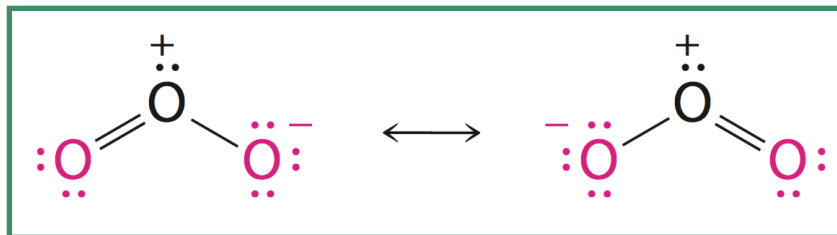


Τα δύο οξυγόνα είναι **ηλεκτρονιακά ισοδύναμα!**

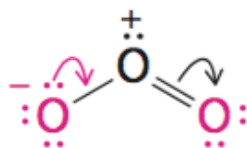
Ως **φαινόμενο συντονισμού** ορίζουμε την περίπτωση των μορίων που μπορούν να παρασταθούν με δυο ή περισσότερες δομές.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

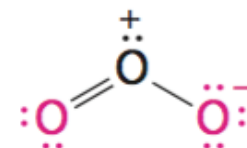
Άρα πρέπει να υπάρχουν δύο **συνεισφέρουσες δομές συντονισμού** !



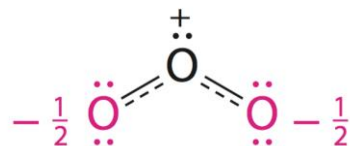
Μετακίνηση ζευγών ηλεκτρονίων όπως υποδεικνύουν τα καμπυλόγραμμα βέλη



για τη μετατροπή μίας δομής Lewis σε μία άλλη



Τα ηλεκτρόνια που παρουσιάζονται εντοπισμένα σε μία δομή Lewis, **απεντοπίζονται**, οπότε προκύπτουν περισσότερες δομές Lewis, οι οποίες διαφέρουν μόνο στην κατανομή των ηλεκτρονίων τους (όχι στη διάταξη των ατόμων τους). Έτσι η πραγματική δομή είναι ένα **υβρίδιο συντονισμού** που προκύπτει από τις εναλλακτικές δομές Lewis.

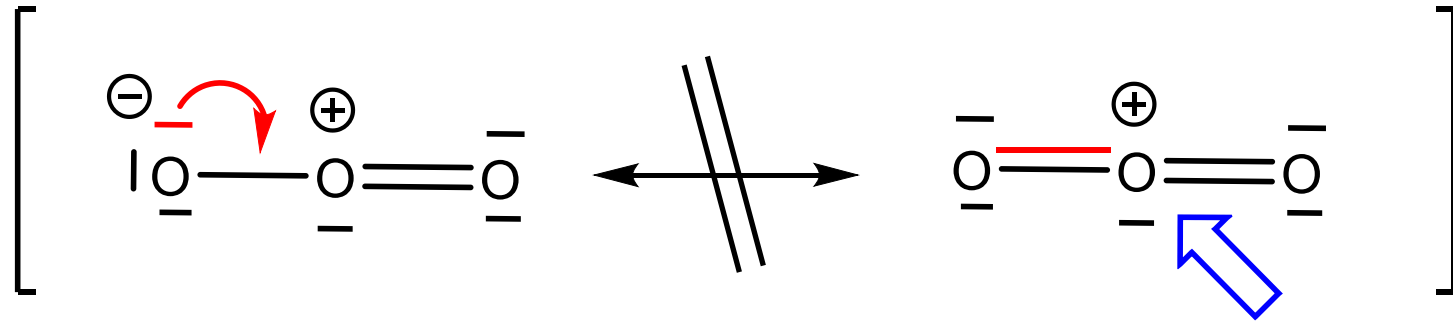
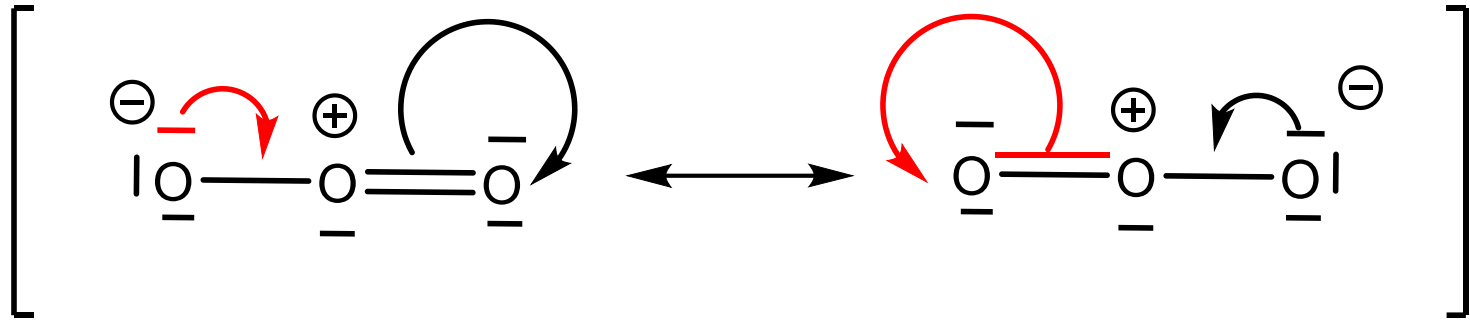


Υβρίδιο συντονισμού

Απεικόνιση με διακεκομμένες γραμμές

Άρα η πραγματική εικόνα ενός μορίου είναι ένα **υβρίδιο συντονισμού των μεσομερών του δομών** (και όχι μία ισορροπία μεταξύ των διαφόρων μεσομερών δομών).

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού



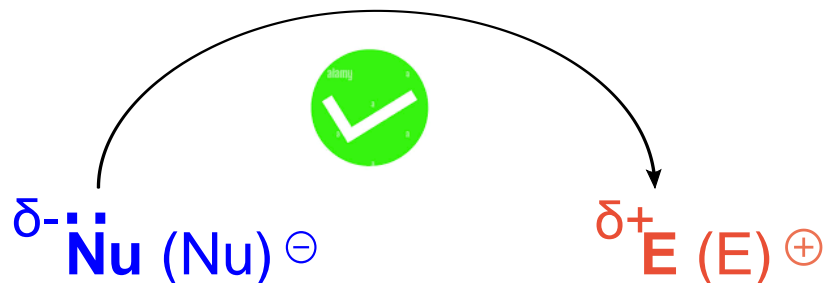
ΛΑΘΟΣ ΔΟΜΗ
?

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

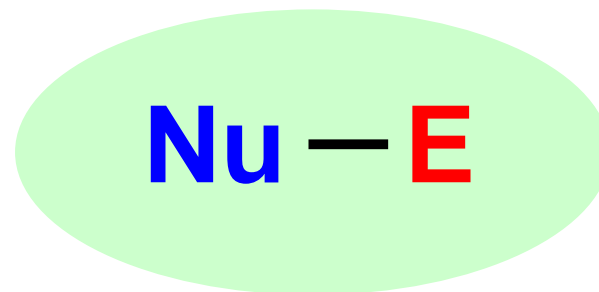
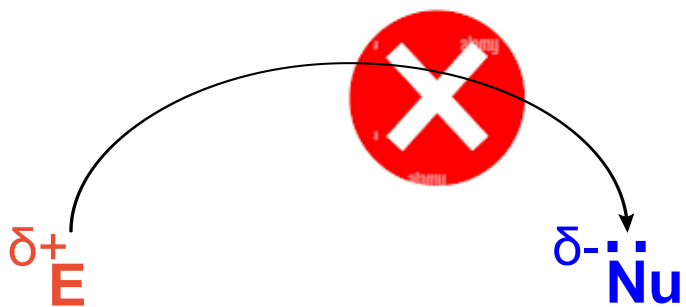
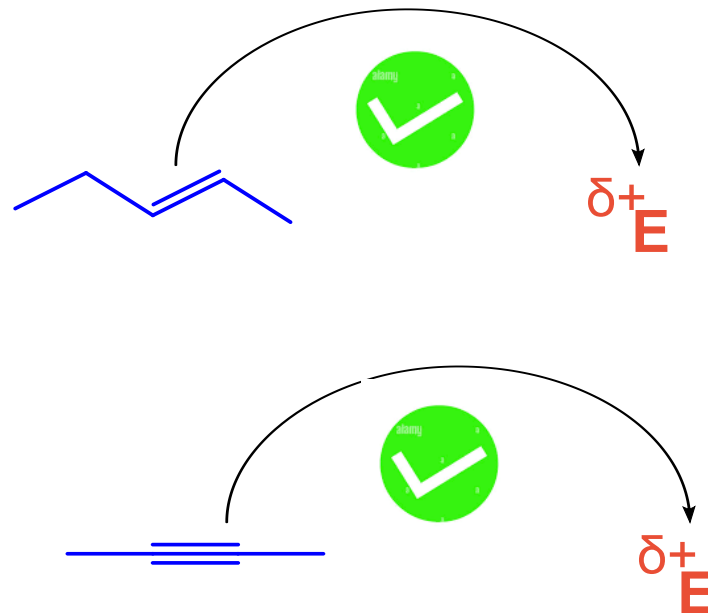
Σημείωμα

Καμπυλόγραμμα Βέλη

✓ από μονήρη ζεύγη e-



✓ από π-e-

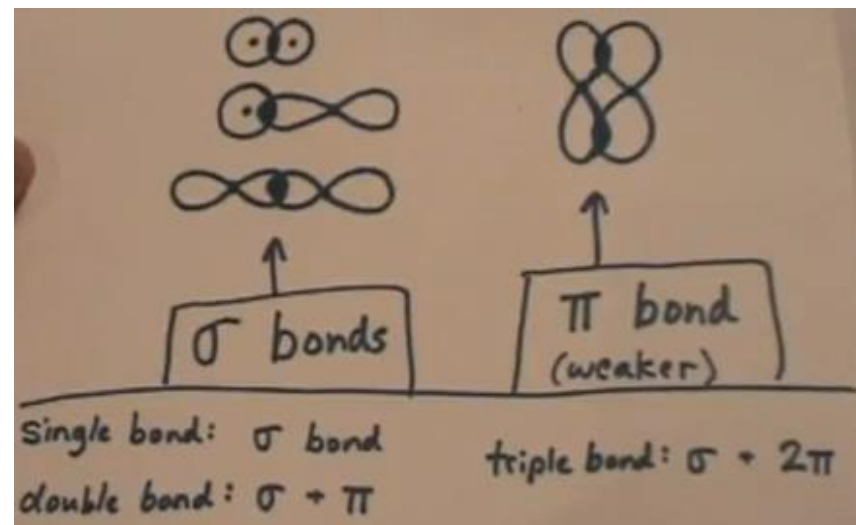
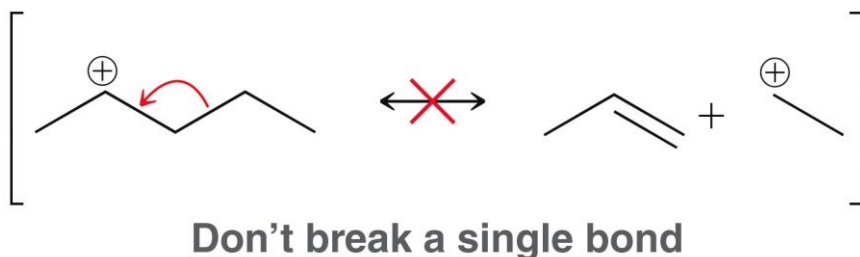


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

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

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

1. Δεν αποκόπτουμε σ -δεσμούς.

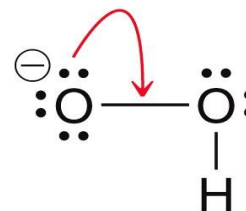
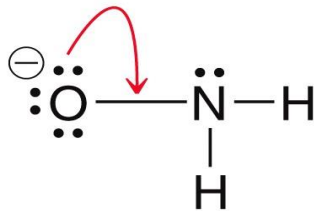
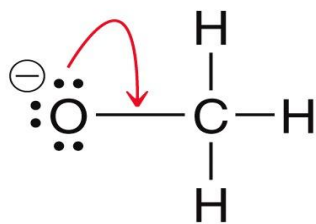


- Οι απλοί δεσμοί σπάνε μέσω μίας χημικής αντίδρασης, όχι των δομών συντονισμού.
- Στον συντονισμό συμμετέχουν **ηλεκτρόνια π -δεσμών (sp^2 / sp) και μονήρη ζεύγη e^- (όχι σ -δεσμοί).**

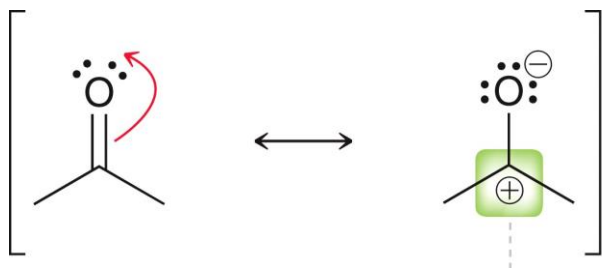
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

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

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



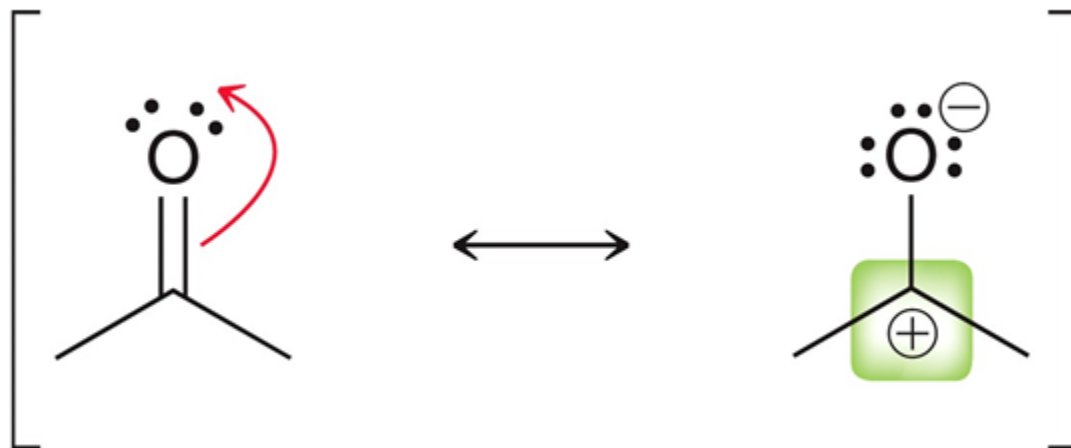
- Τα στοιχεία της 2^{ης} σειράς (B, C, N, O, F) είναι επιτρεπτό να έχουν ΛΙΓΟΤΕΡΑ από 8e⁻ (ποτέ όμως περισσότερα από 8e⁻).



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

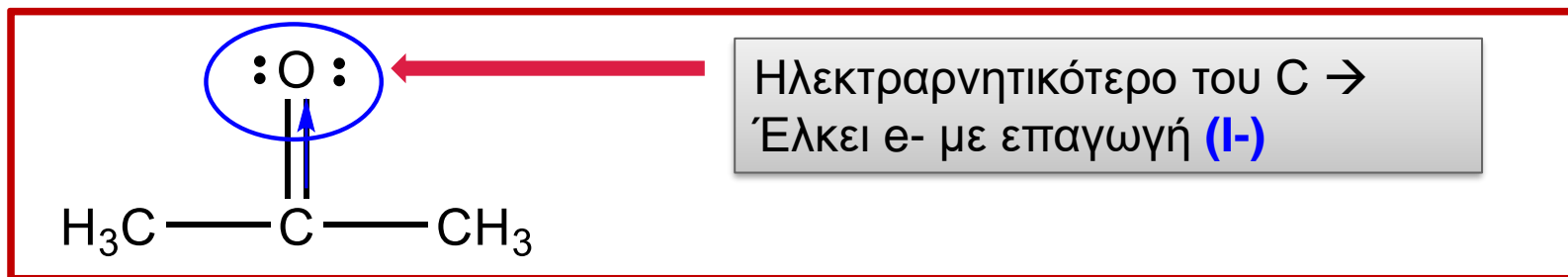
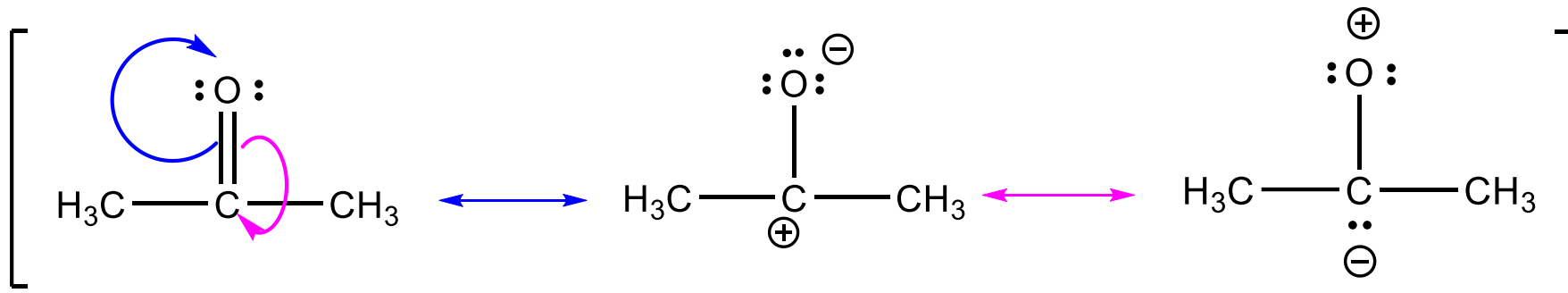
Βασικά στοιχεία ελέγχου μεσομερών δομών



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

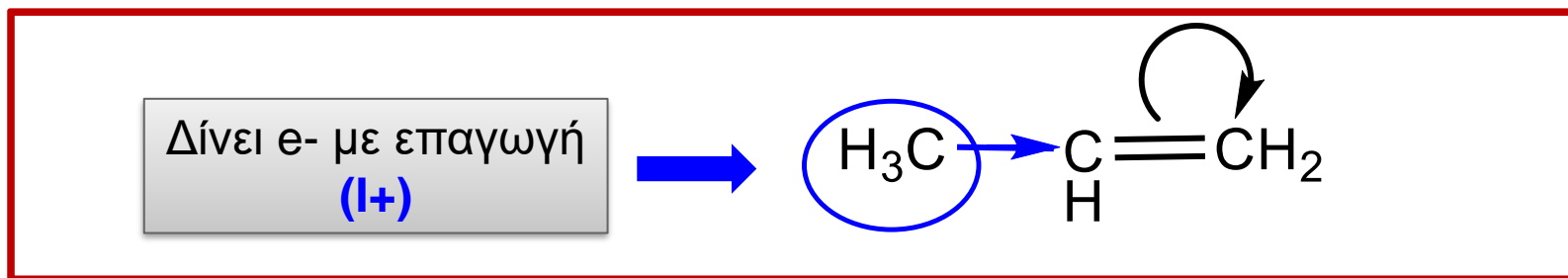
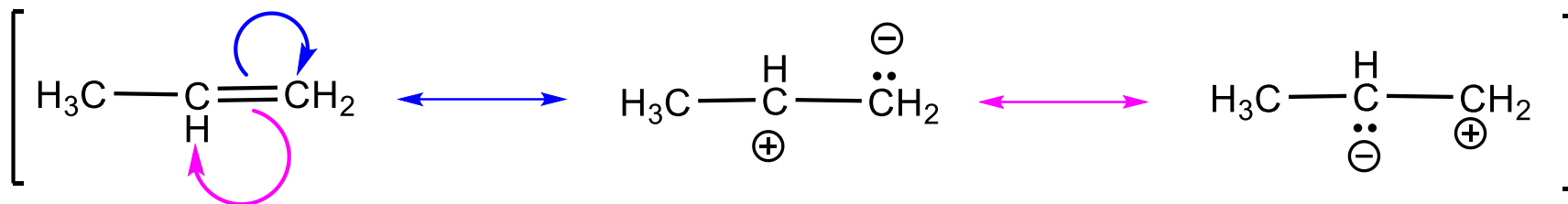
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

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



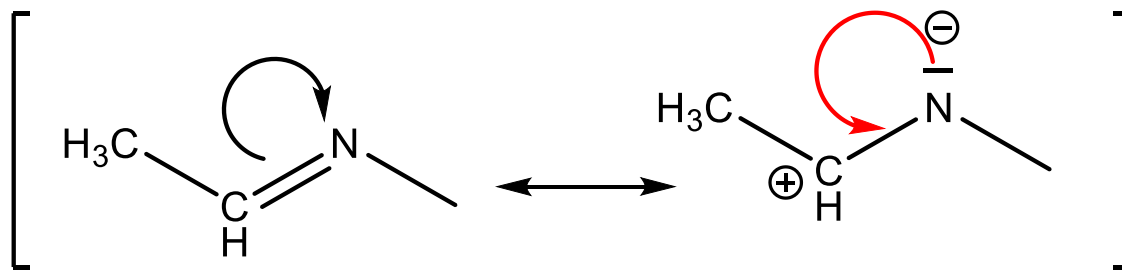
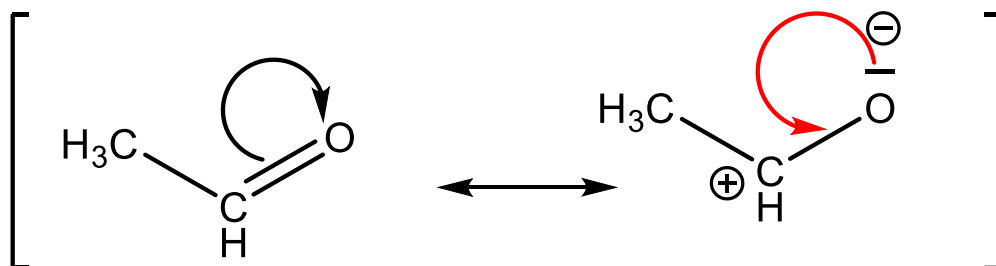
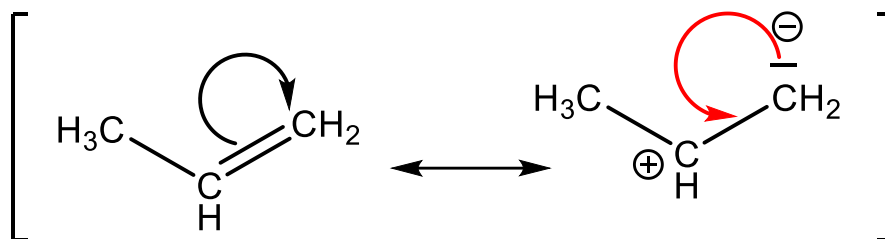
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

3. Το φαινόμενο της ηλεκτράρνητικότητας λαμβάνεται υπόψη στο σωστό σχεδιασμό.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

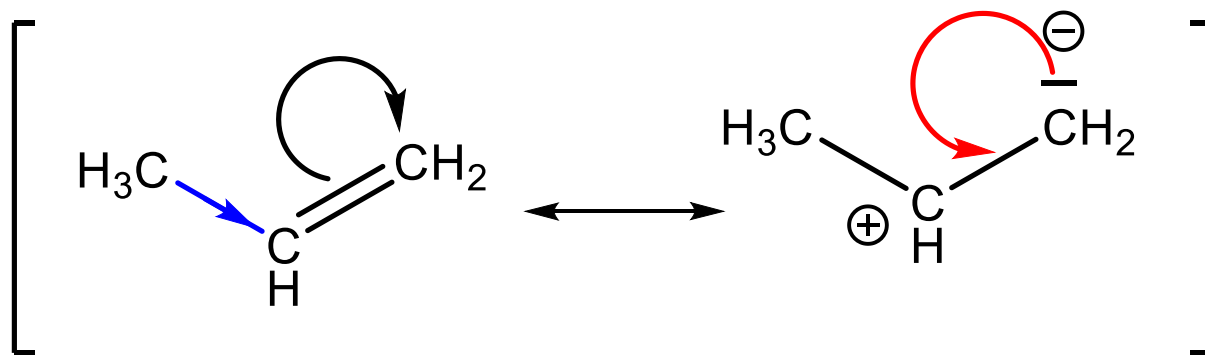
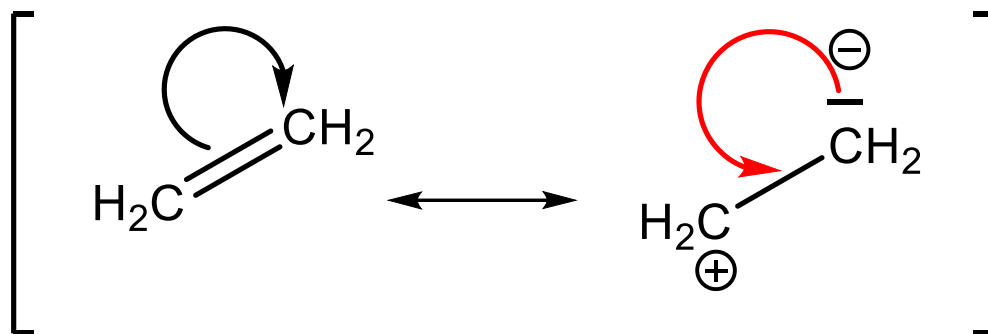
Άσκηση 1.5: Κατατάξτε τις παρακάτω μετακινήσεις e⁻ με βάση την ευκολία με την οποία γίνονται. Εξηγήστε τη σειρά κατάταξης.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

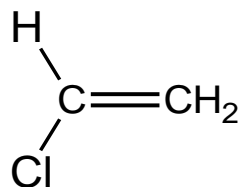
ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

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

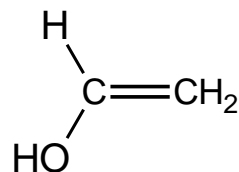


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

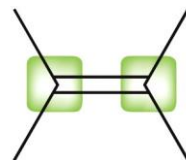
- Δύο χαρακτηριστικές θέσεις είναι η **βινυλική (vinyl)** και η **αλλυλική (allylic)**. Αναφέρονται στα άτομα ενός π-δεσμού (βινυλικά) ή στα γειτονικά του π-δεσμού (αλλυλικά; **α θέση** ως προς το διπλό δεσμό).



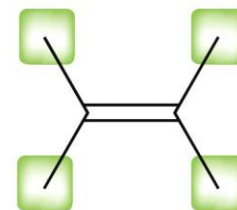
Βινυλοχλωρίδιο
(χλωροαιθένιο), **PVC**



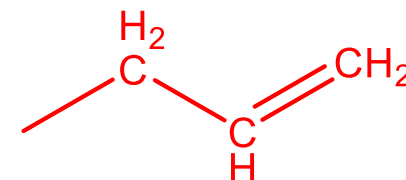
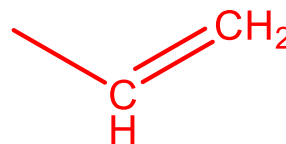
Βινυλική αλκοόλη
(υδροξυ-αιθένιο), **PVA**



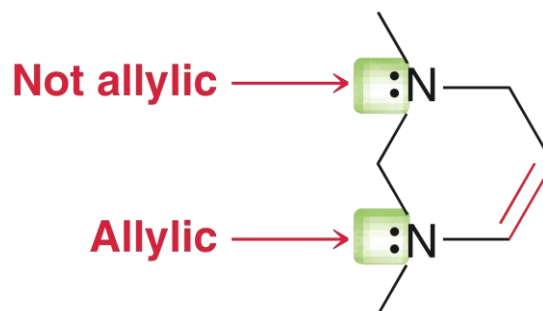
Vinylic positions



Allylic positions



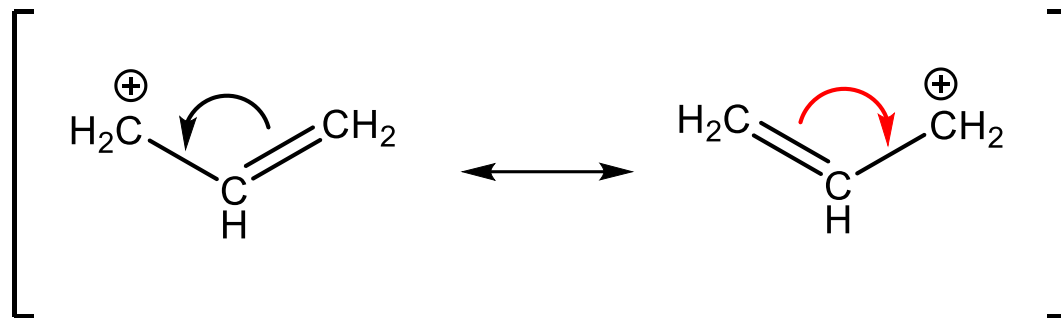
- Τα αλλυλικά ελεύθερα ζεύγη e⁻, συμμετέχουν σε μεσομέρεια, αφού μέσω αυτής έχουμε απεντοπισμό τους.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

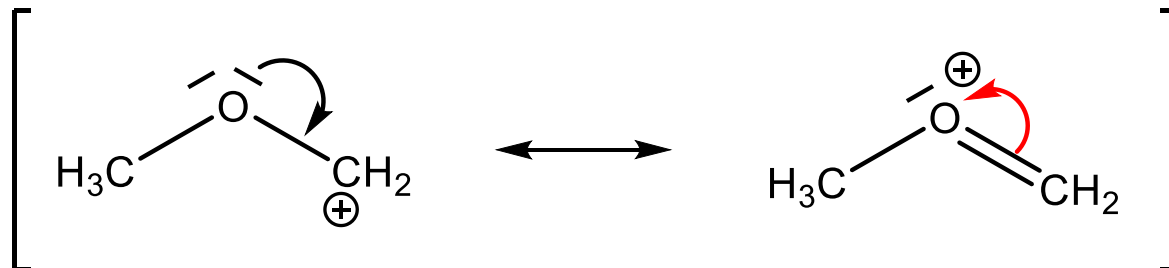
ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

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



Αλλυλικό κατιόν

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

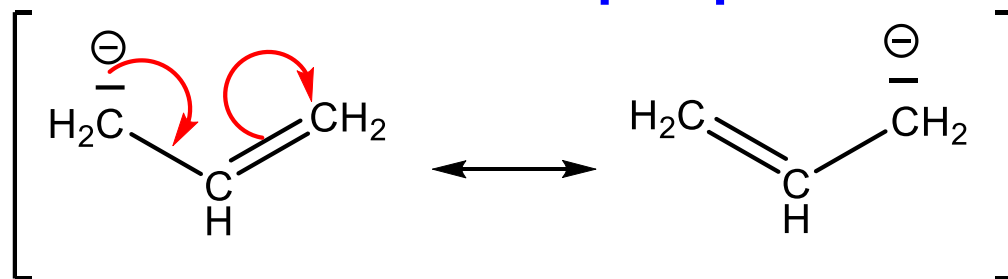


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

ΠΙΘΑΝΕΣ ΜΕΤΑΚΙΝΗΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ

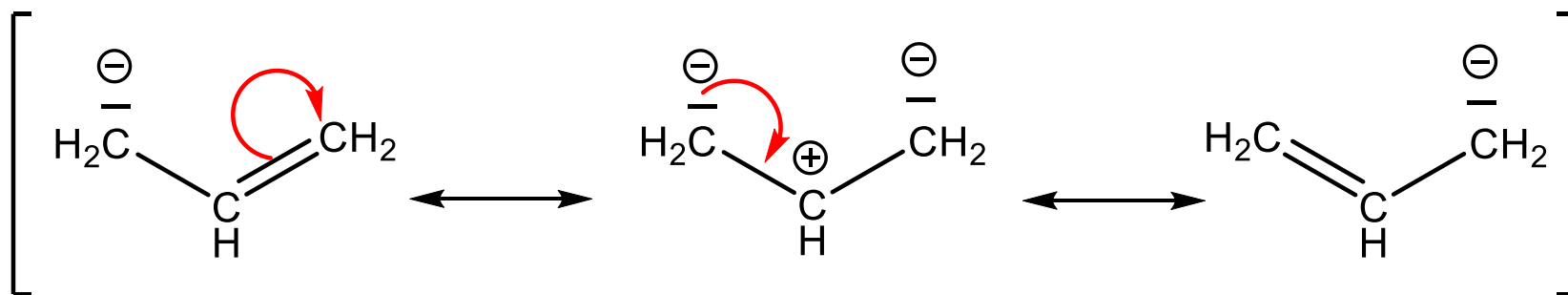
4. Μετακίνηση e^- από άτομο σε γειτονικό δεσμό και από τον επόμενο γειτονικό δεσμό στο επόμενο γειτονικό άτομο. (Συζευγμένο Σύστημα)

Συντονισμένη

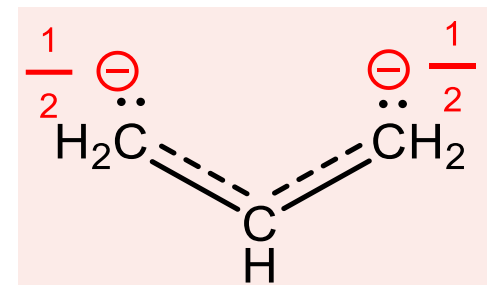


Αλλυλικό ανιόν

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.



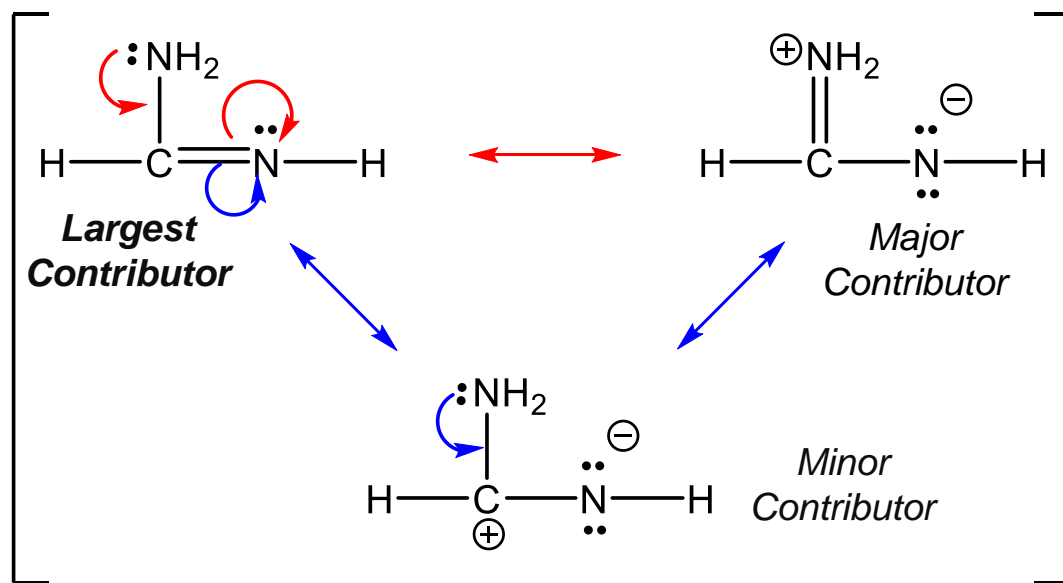
Το καρβοκατιόν δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα

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.

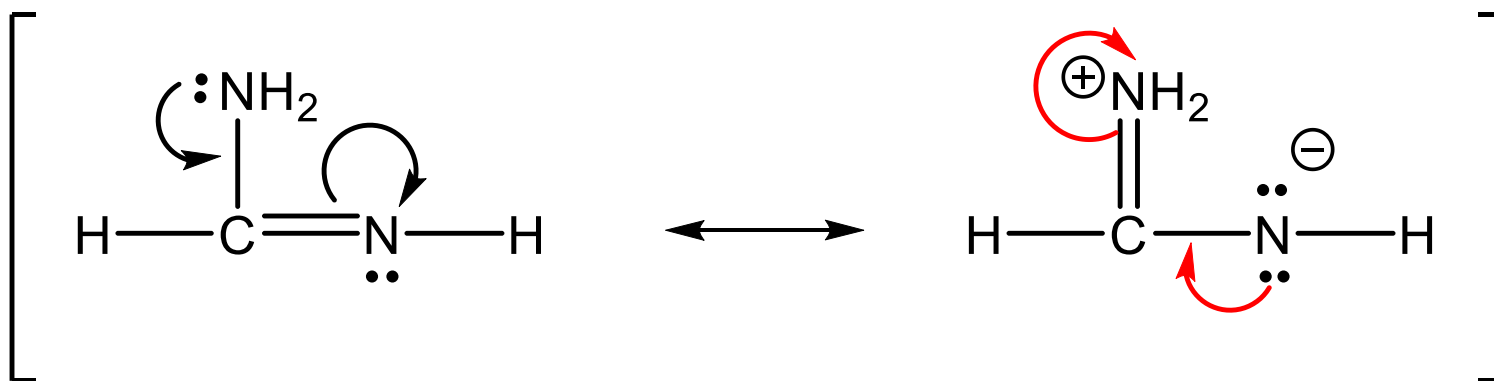
Η τρίτη δομή, δεν ικανοποιεί τον 1^ο κανόνα, αφού ο άνθρακας «C(+)» δεν έχει συμπληρωμένη οκτάδα και άρα είναι η λιγότερο σημαντική.

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.

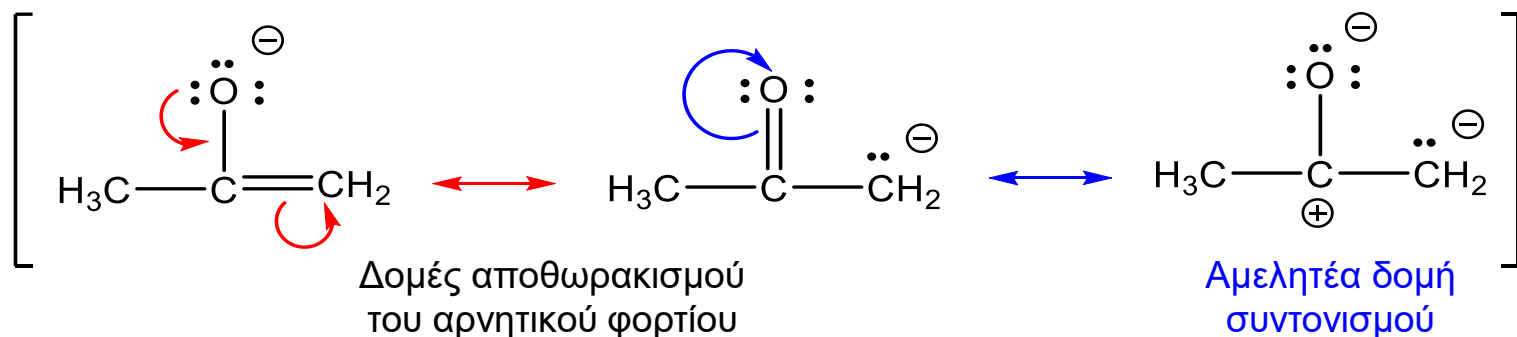
Για παράδειγμα, στο προηγούμενο παράδειγμα μπορούμε να δώσουμε απ' ευθείας την παρακάτω συντονισμένη μετακίνηση των e-:



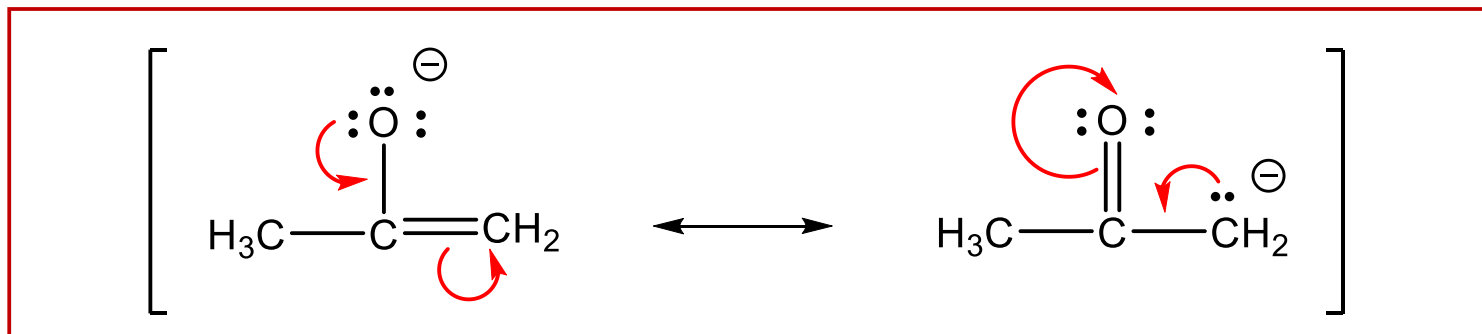
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Προσδιορίζοντας τις κύριες και δευτερεύουσες δομές συντονισμού

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



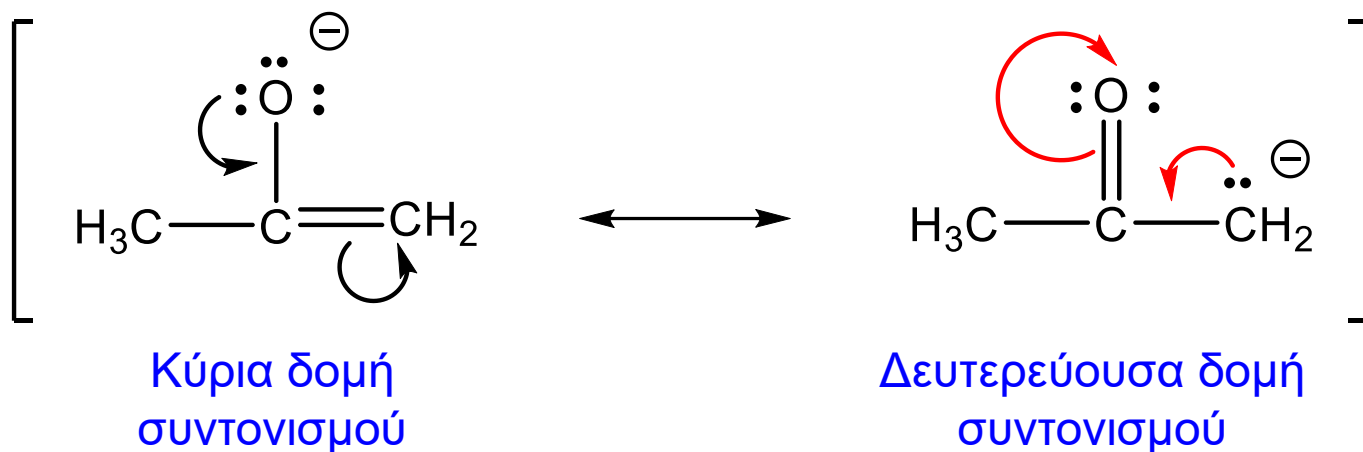
Συνεπώς, το να δώσει κάποιος απ' ευθείας την παρακάτω **συντονισμένη μετακίνηση των e⁻** είναι πλήρες και περιγράφει σωστά το φαινόμενο.



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.



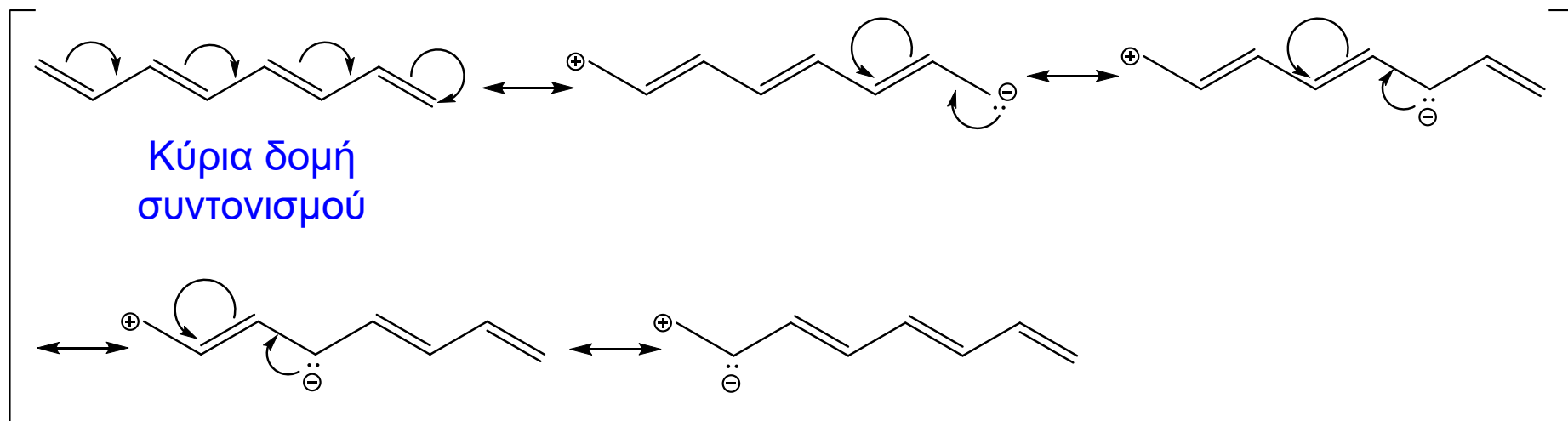
Και οι δύο δομές ικανοποιούν τον κανόνα 1 (όλα τα άτομα έχουν πλήρη οκτάδα) και τον κανόνα 2 (στις δύο δομές έχουμε τον ίδιο αριθμό τυπικού φορτίου).

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.



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 φορτίου.

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

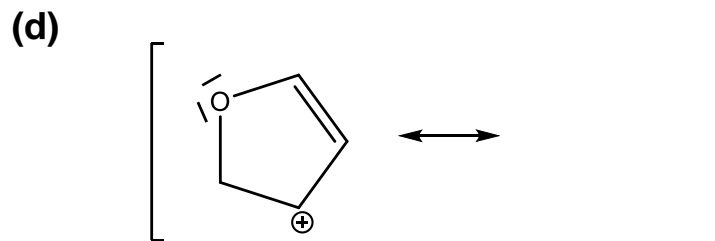
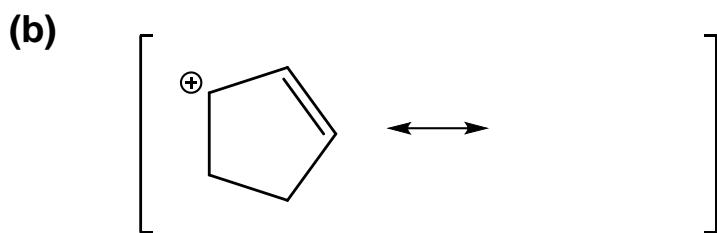
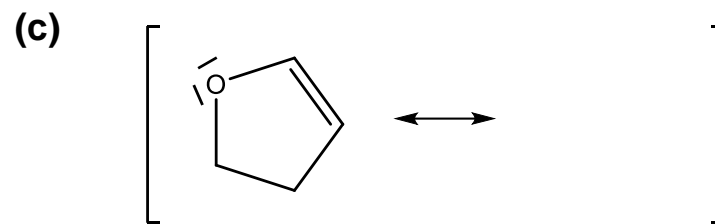
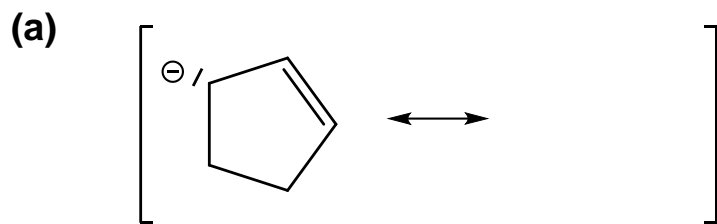
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΔΟΜΕΣ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ

- Οι μεμονωμένες δομές συντονισμού δεν υφίστανται στην πραγματικότητα (Η ένωση είναι υβρίδιο των δομών συντονισμού).
- Οι δομές συντονισμού διαφέρουν μόνο στην κατανομή των π και των μη δεσμικών ηλεκτρονίων τους (έχουν την ίδια συνδεσιμότητα μεταξύ των ατόμων).
- Οι δομές συντονισμού θα πρέπει να είναι ορθές δομές κατά Lewis και να υπακούουν στους τυπικούς κανόνες διατήρησης του σθένους (κανόνας οκτάδας).
- Οι διαφορετικές δομές συντονισμού μιας ένωσης δεν είναι απαραίτητα ισοδύναμες (σταθερότητα): *κυρίες και δευτερεύουσες*, που συμβάλλουν αντίστοιχα στο υβρίδιο συντονισμού (*major / minor contributor*).
- Το υβρίδιο συντονισμού είναι περισσότερο σταθερό από οποιαδήποτε μεμονωμένη δομή συντονισμού (αύξηση σταθερότητας)

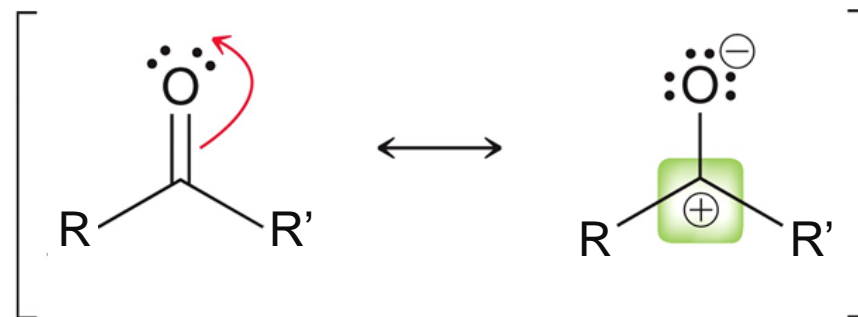
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.6: Συμπληρώστε τις μεσομερείς δομές ή δομές συντονισμού των παρακάτω ενώσεων. Υποδείξτε την κύρια/δευτερεύουσα(ες) δομή συντονισμού για κάθε περίπτωση (όπου ισχύον) και δικαιολογήστε την απάντησή σας.

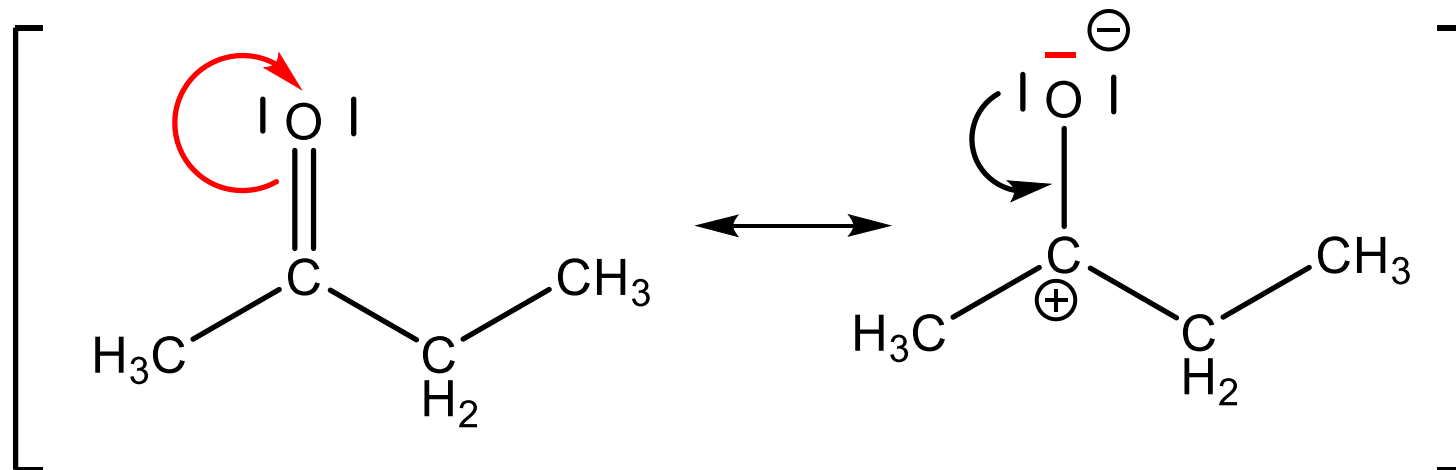


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Αλδεΐδες (R, R' = H)
Κετόνες (R, R' = αλκυλ)

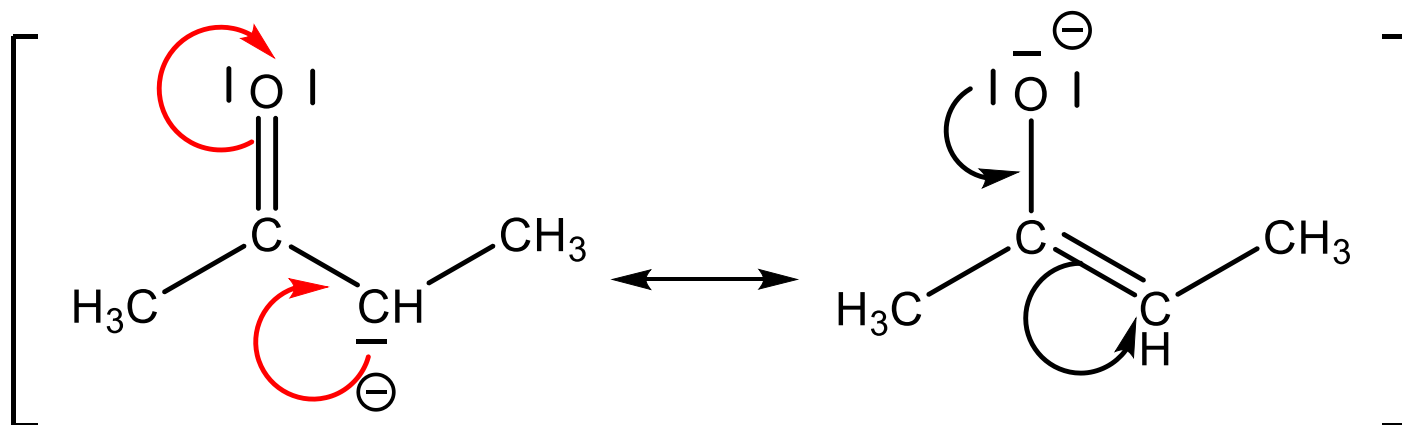
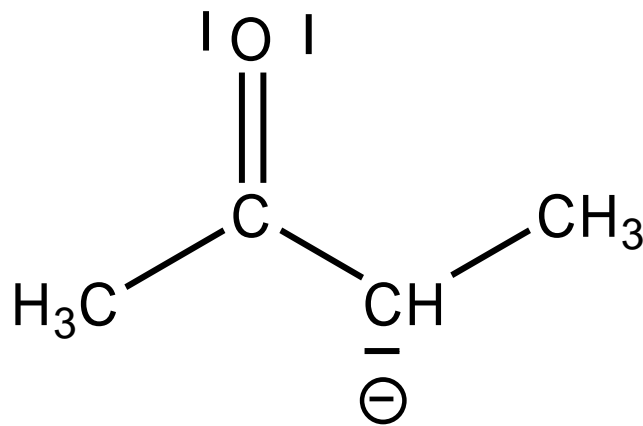


π δεσμός μεταξύ δύο ατόμων
διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας



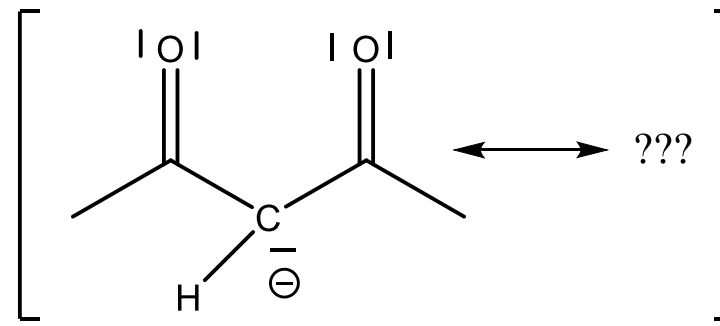
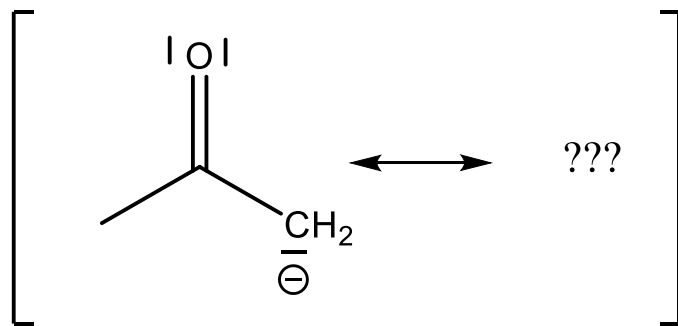
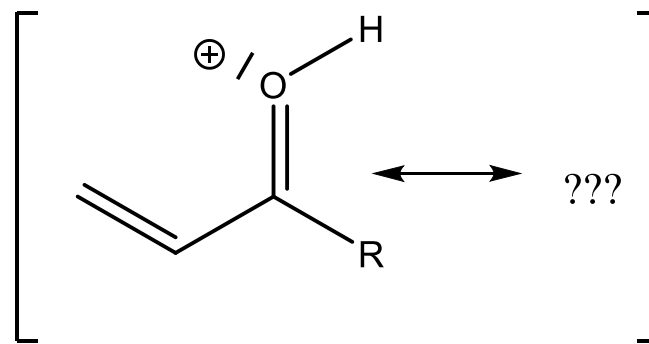
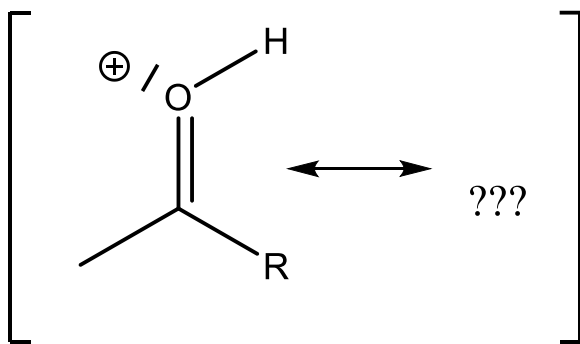
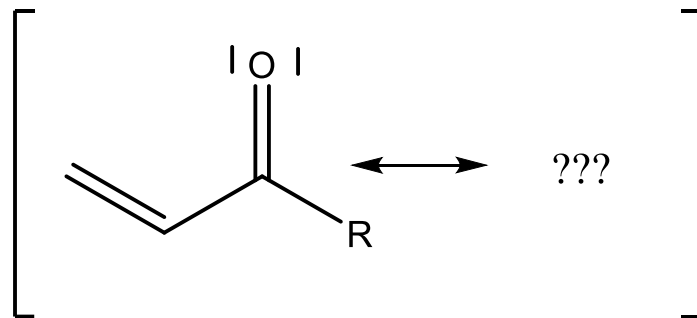
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Ανιόντα καρβονυλικών ενώσεων



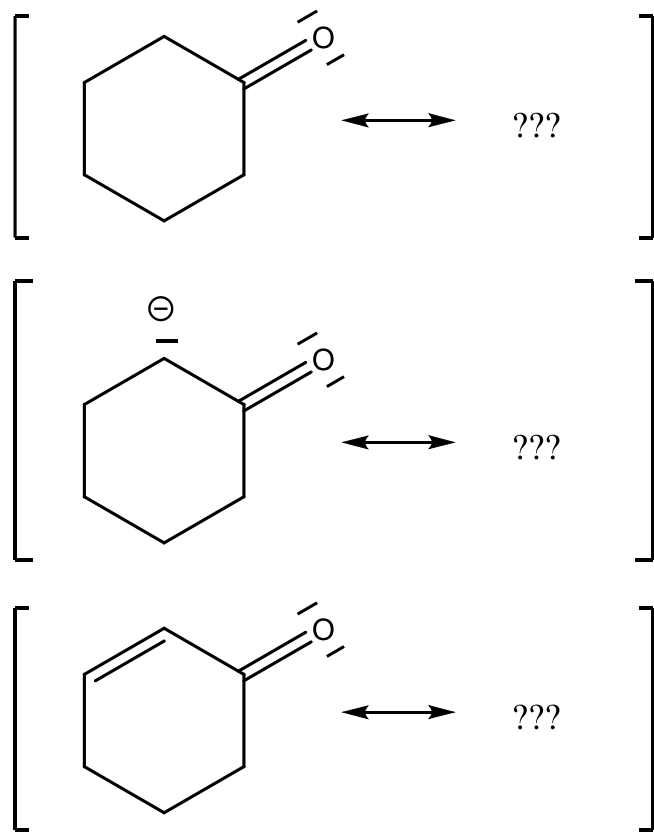
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.7: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων.



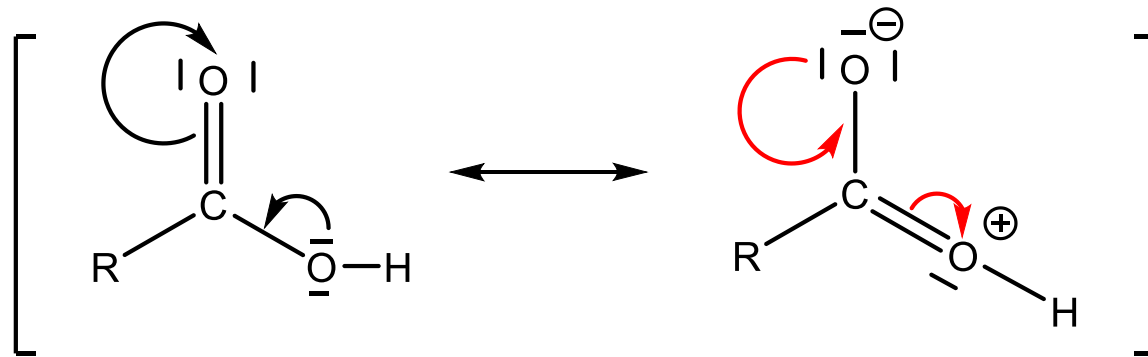
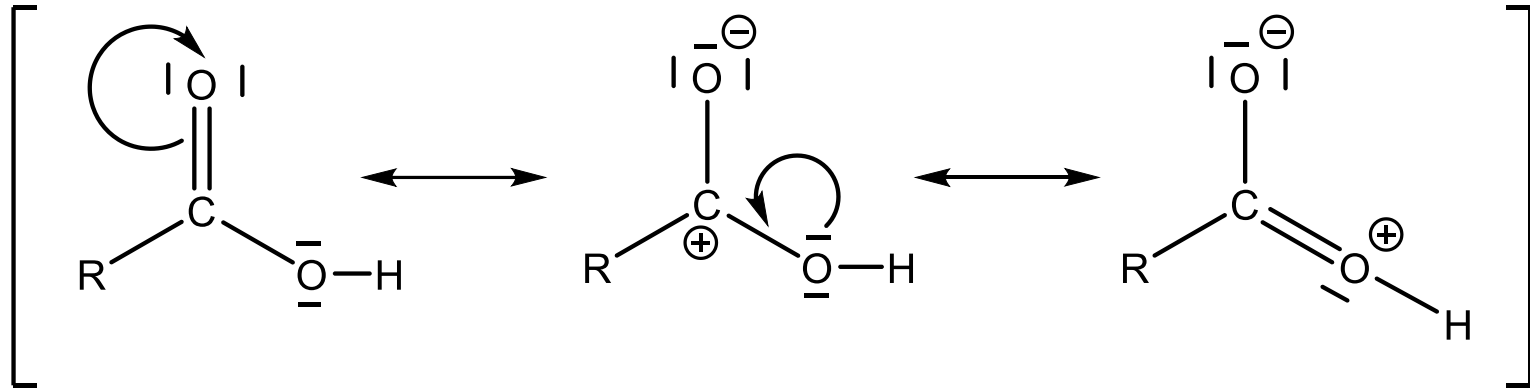
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.8: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων. Υποδείξτε εκείνες τις δομές που συμβάλλουν σε μεγαλύτερο βαθμό στο υβρίδιο συντονισμού, για τις περιπτώσεις στις οποίες είναι δυνατό. Δώστε μια εξήγηση για την επιλεγμένη σειρά συνεισφοράς των δομών (κύριες και δευτερεύουσες) στο υβρίδιο συντονισμού.



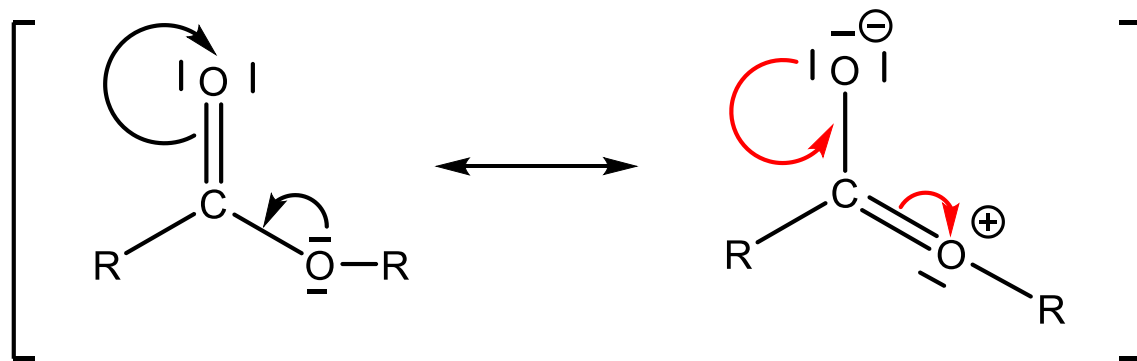
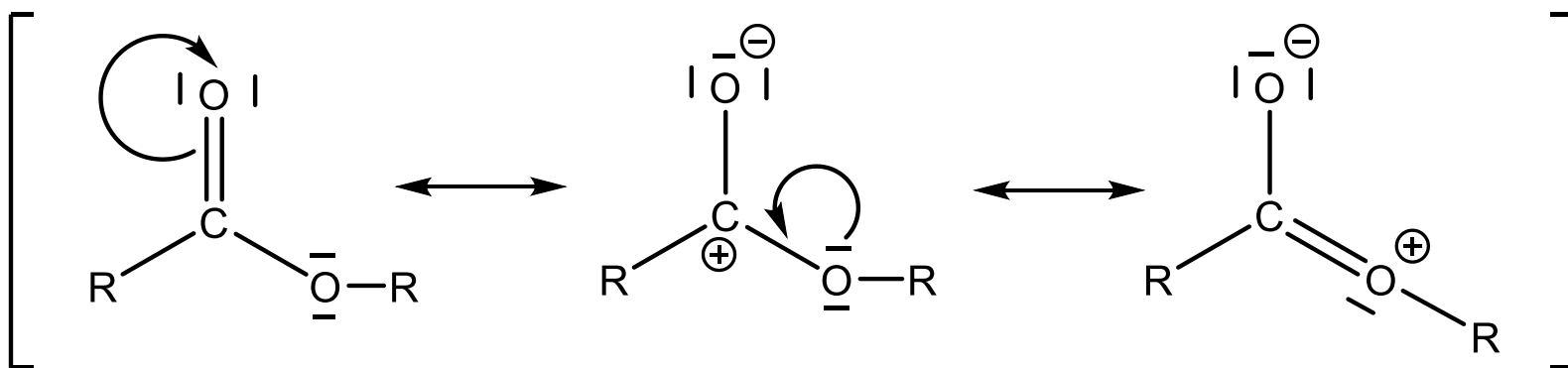
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Καρβοξυλικά οξέα



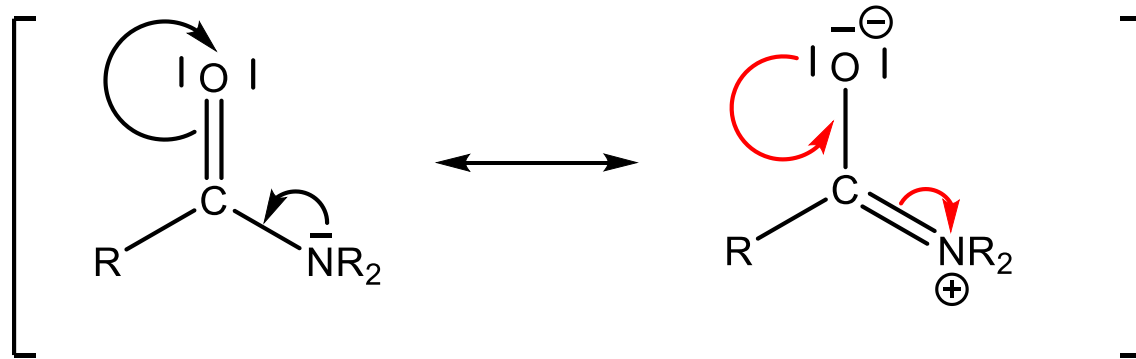
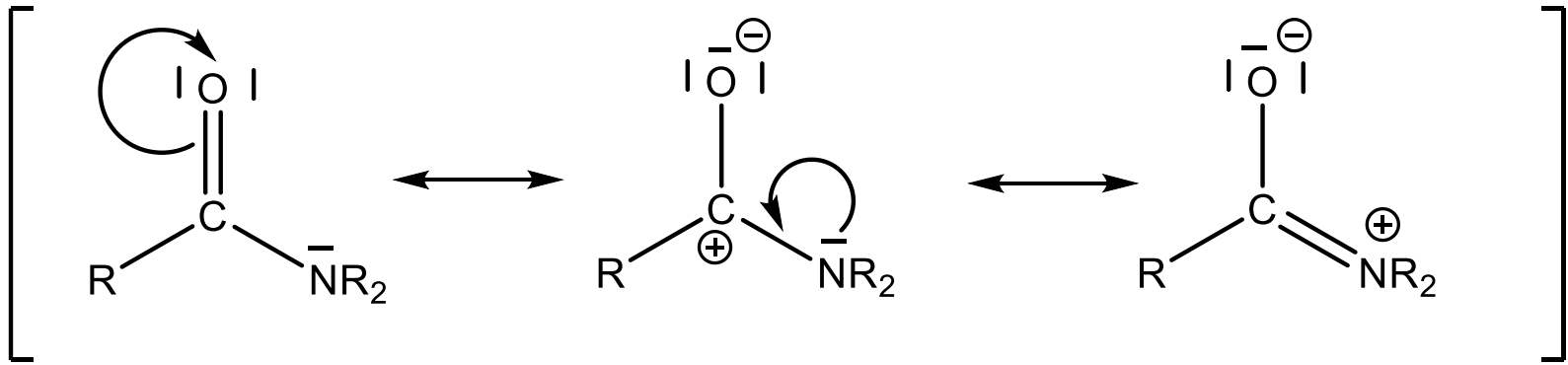
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Εστέρες



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Αμίδια

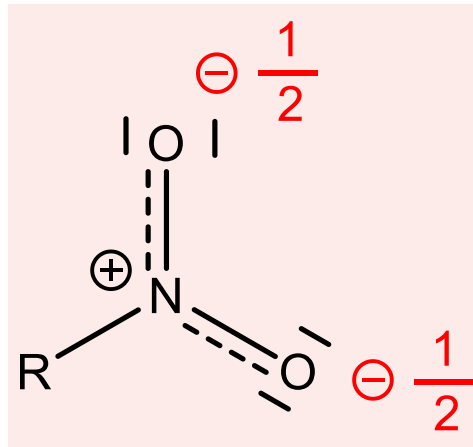
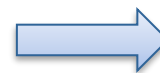
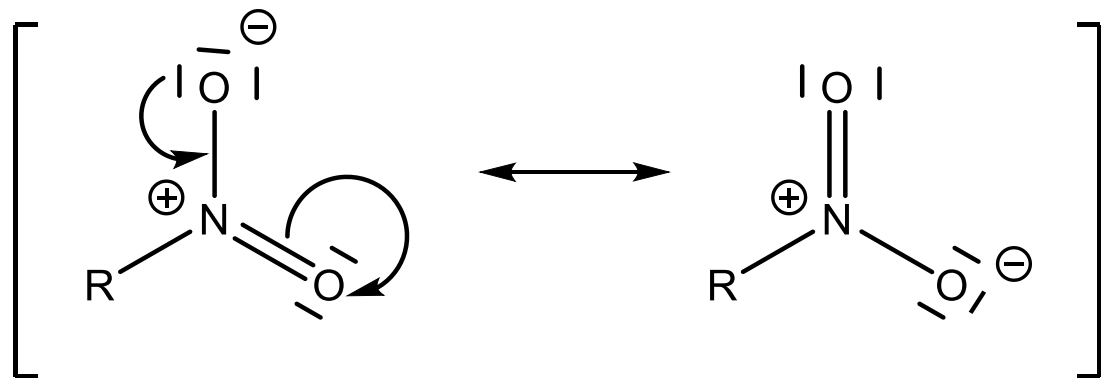
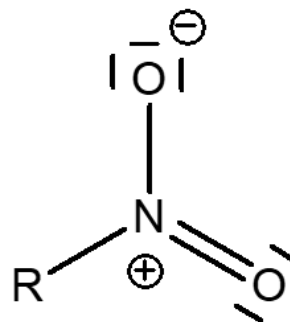
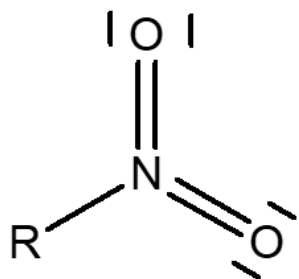


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

ΠΡΟΣΟΧΗ !!!
ΛΑΘΟΣ ΔΟΜΗ LEWIS
ΓΙΑΤΙ ???

Νίτρο-ομάδες

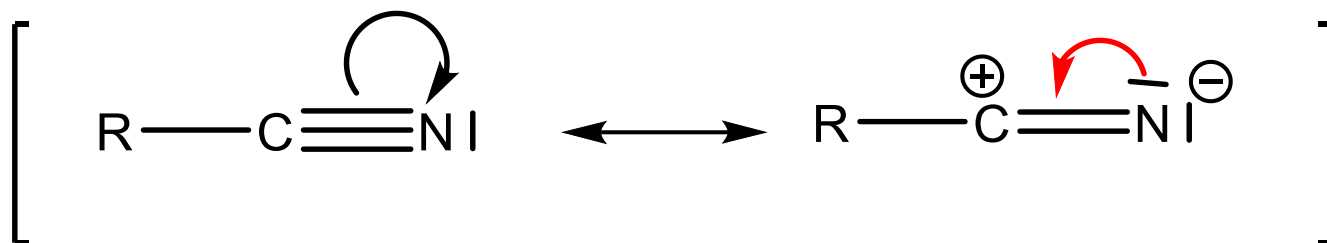
ΣΩΣΤΗ ΔΟΜΗ LEWIS



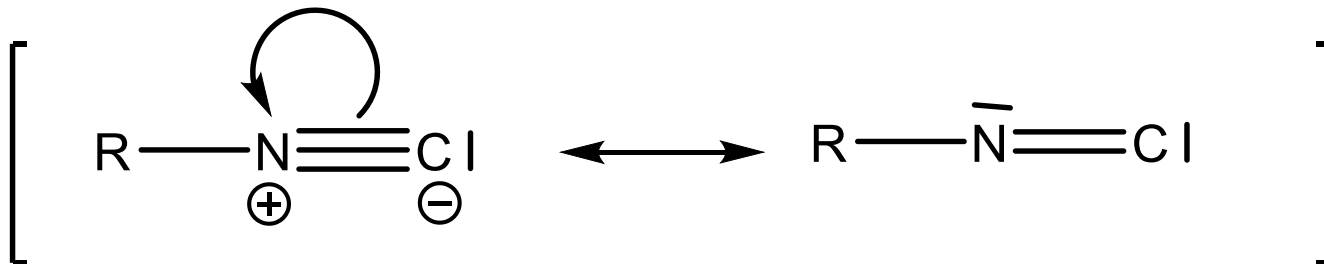
Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Νιτρίλια

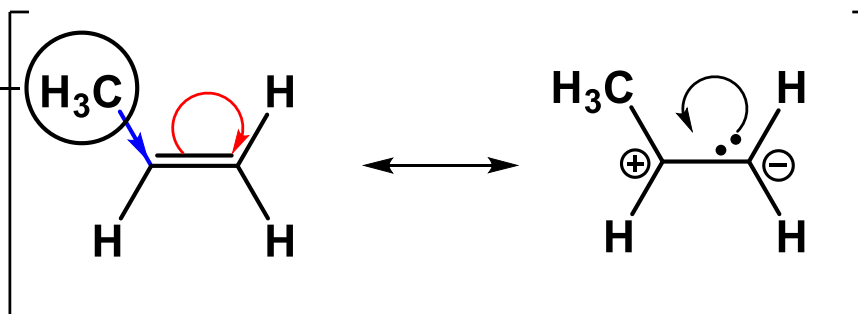


Ισοκυάνια



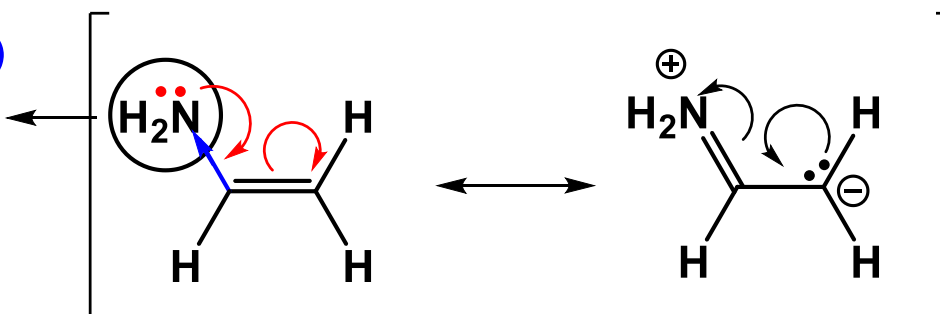
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Δίνει e⁻ με επαγωγή (I+)



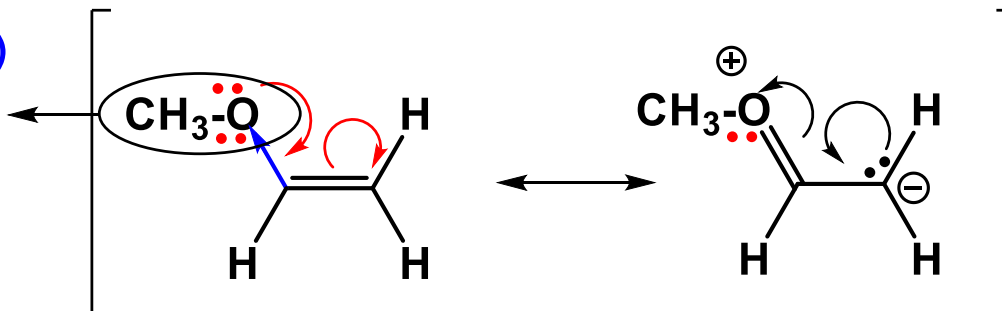
Έλκει e⁻ με επαγωγή (I-)

Δίνει e⁻ με μεσομέρεια



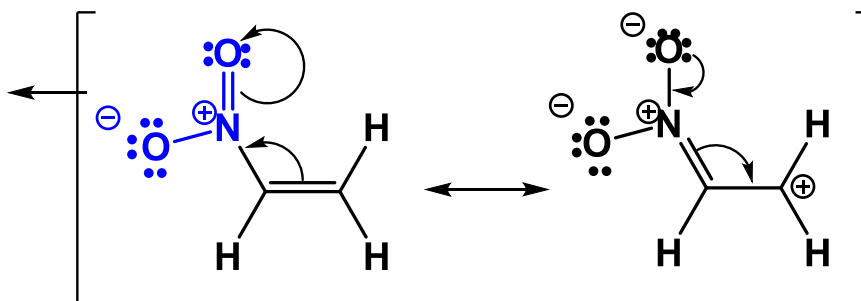
Έλκει e⁻ με επαγωγή (I-)

Δίνει e⁻ με μεσομέρεια

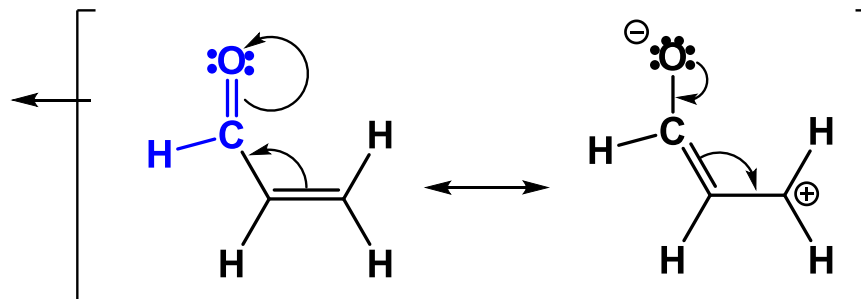


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

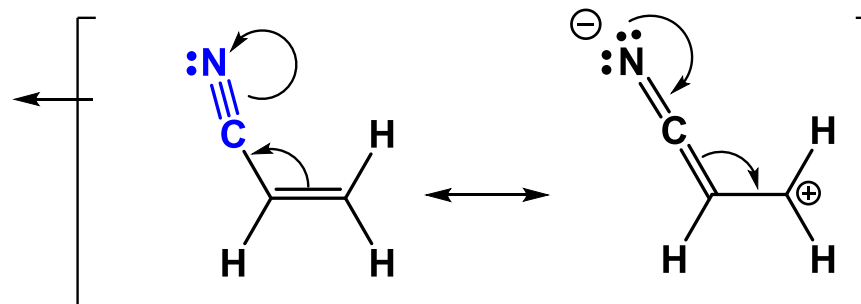
Έλκει e^- με
μεσομέρεια



Έλκει e^- με
μεσομέρεια

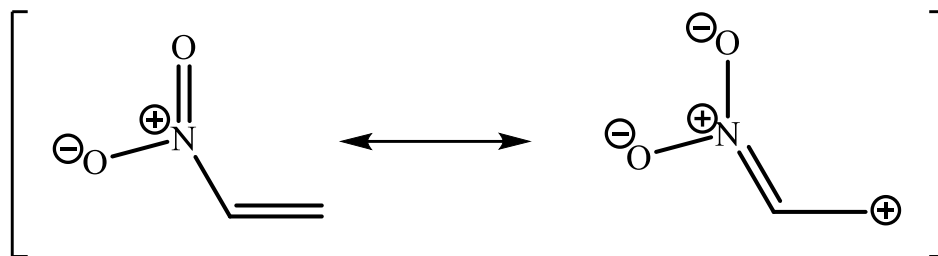


Έλκει e^- με
μεσομέρεια

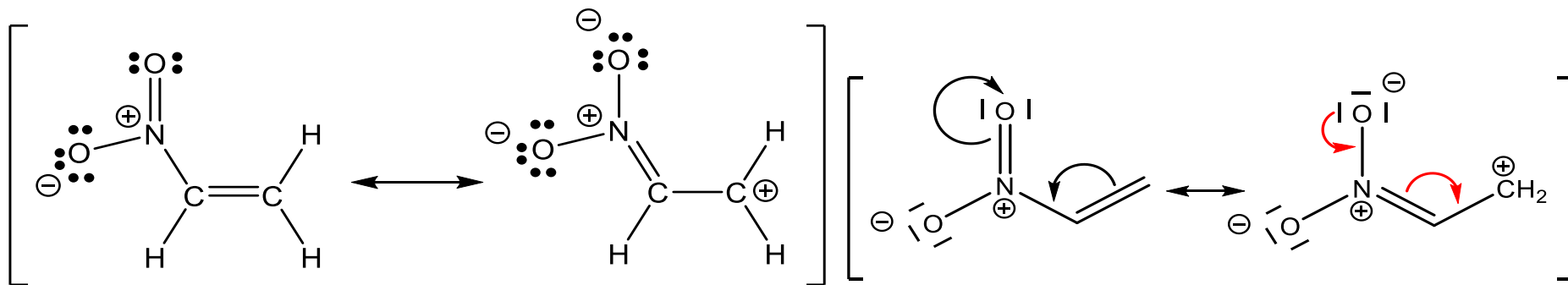


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Παράδειγμα 1.3: Ελέγξτε εάν οι παρακάτω δομές συντονισμού είναι σωστές.



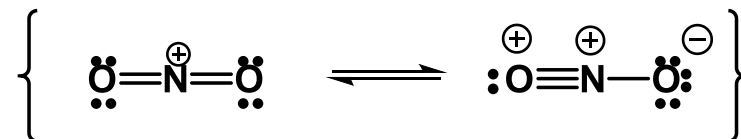
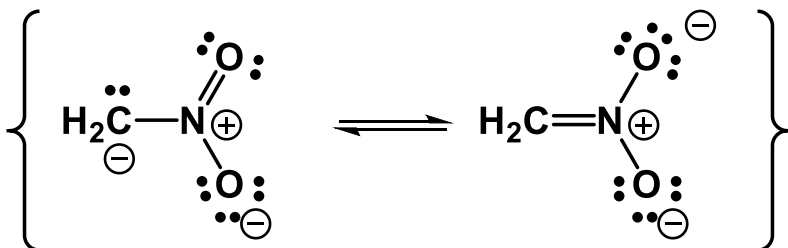
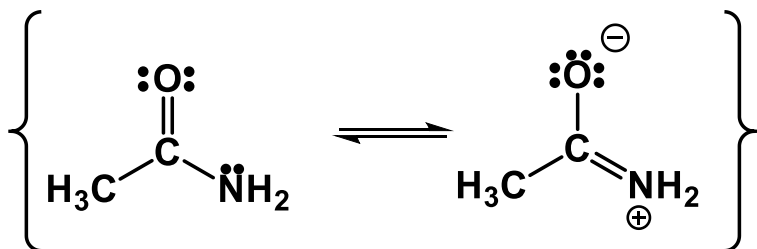
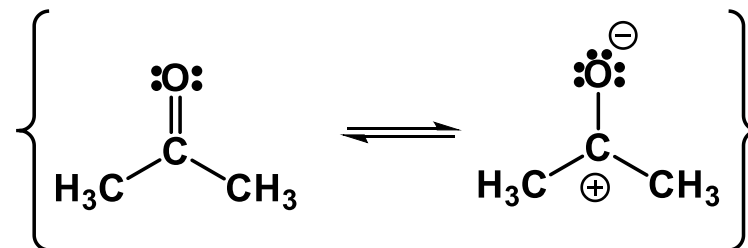
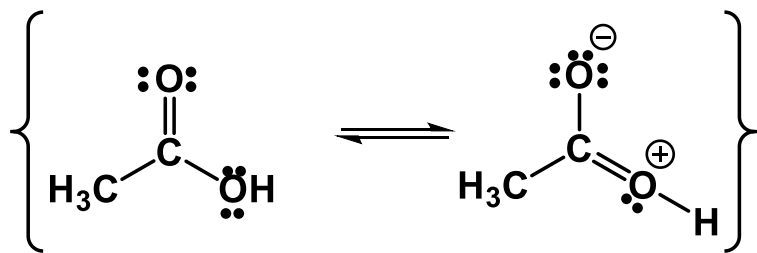
Απάντηση



1. Έχουμε μετακίνηση e⁻ (όχι ατόμων) ? = **O.K.**
2. Επανελέγχος φορτίου κάθε ατόμου που συμμετέχει στη μεσομέρεια = **O.K.**
3. Το συνολικό φορτίο της ένωσης δεν μεταβάλλεται = **O.K.**
4. **Δείχνουμε την κίνηση των e⁻**

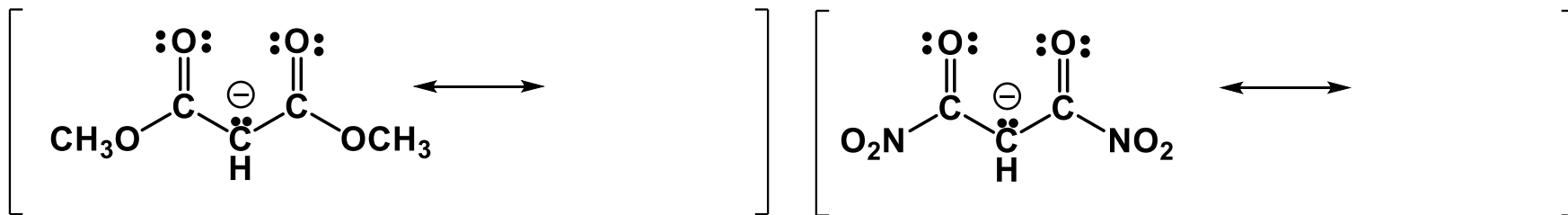
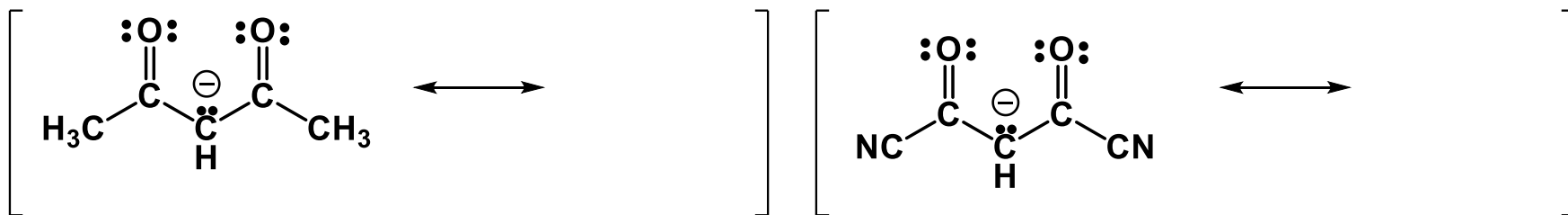
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.9: Υποδείξτε την κίνηση των e⁻ στις παρακάτω δομές.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

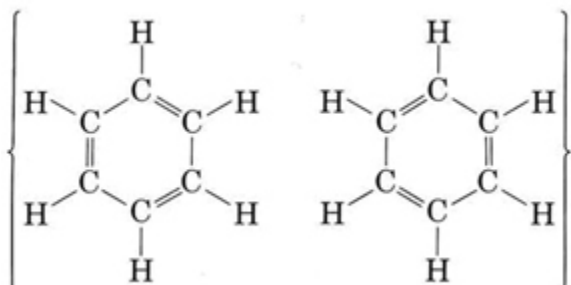
Άσκηση 1.10: Υποδείξτε την κίνηση των e⁻ στις παρακάτω δομές και σχεδιάστε την αντίστοιχες δομές Lewis.



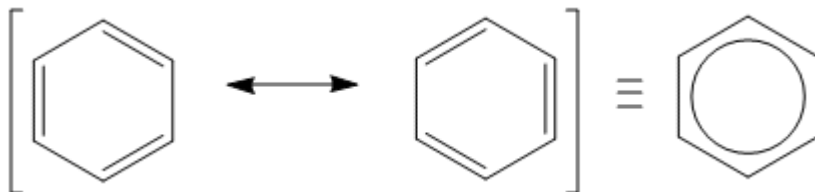
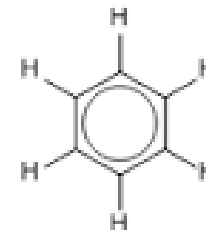
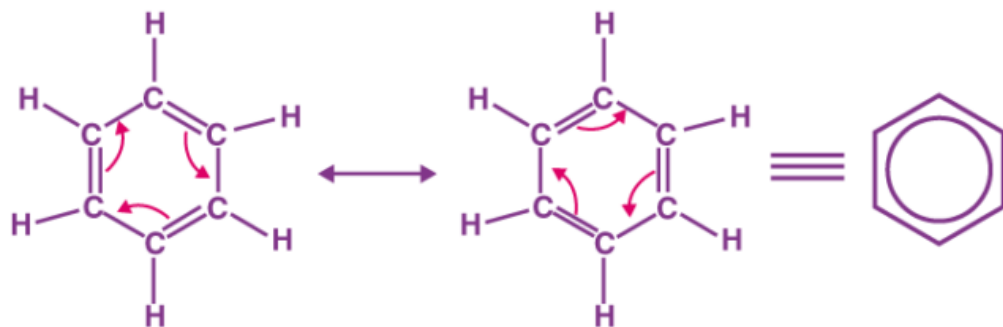
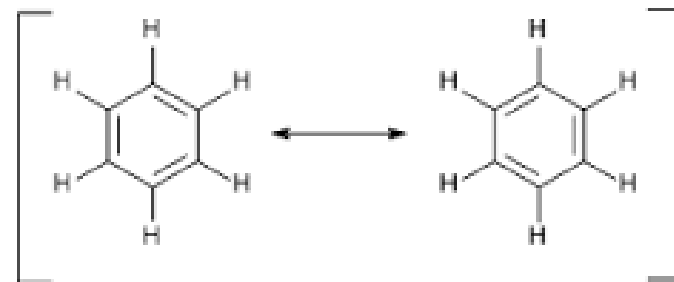
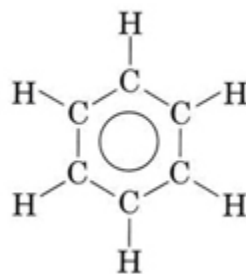
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Βενζόλιο

Kekulé structure of benzene



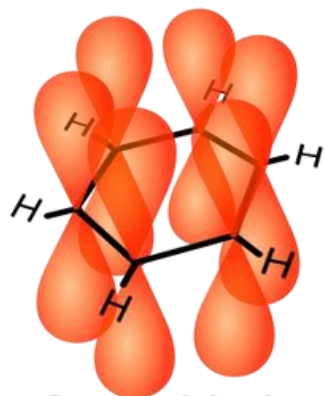
or



Υβρίδιο συντονισμού

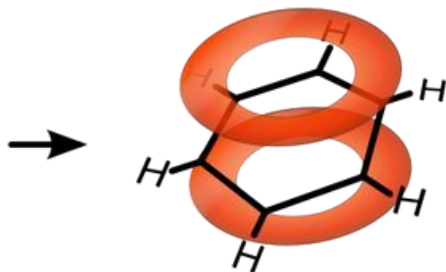
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

κυκλικό συζυγιακό σύστημα



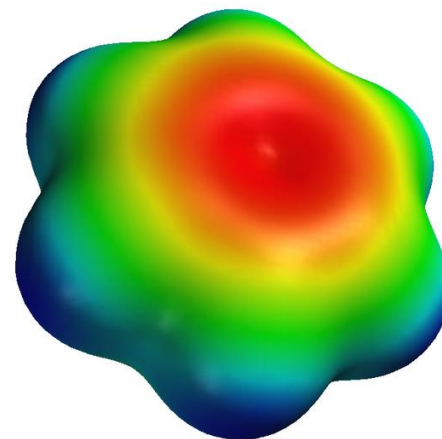
6 p-orbitals

Βενζόλιο

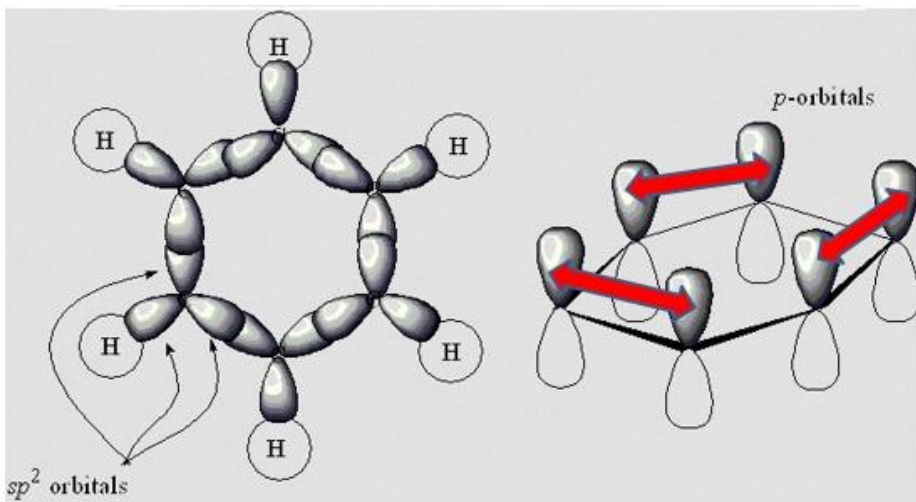


delocalized

Χάρτης ηλεκτροστατικού δυναμικού



Υβρίδιο συντονισμού

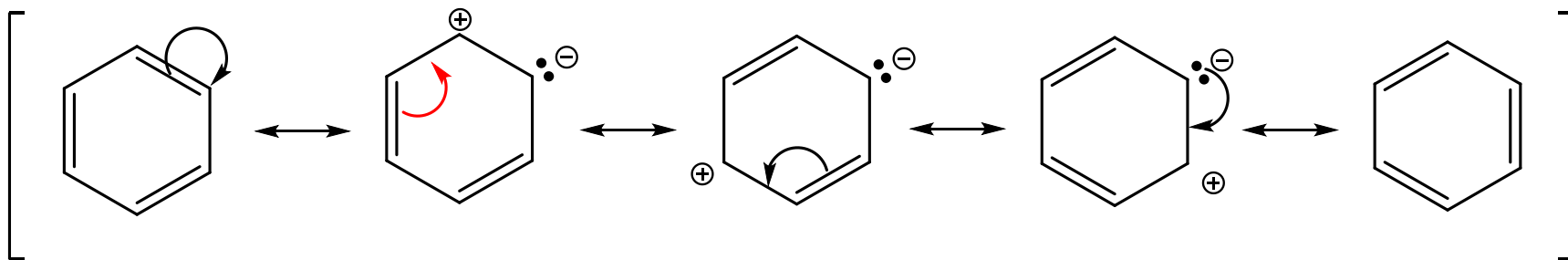


➤ Κυκλικό συζυγιακό και επίπεδο μόριο
σ C-C (μετωπική επικάλυψη τροχιακών sp^2)
π C=C (πλευρική επικάλυψη τροχιακών p)

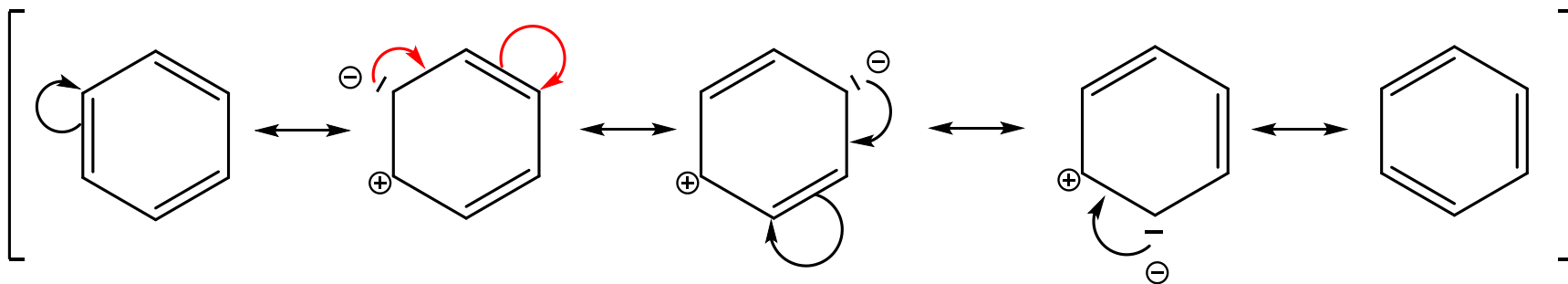
Τα π e^- περιφέρονται εντός του βενζολικού δακτυλίου και συνεπώς οι διπλοί δεσμοί δεν είναι εντοπισμένοι.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Μεσομερείς δομές με βάση τη μετακίνηση π e^- σε γειτονικό δεσμό, για εξουδετέρωση του φορτίου $+$ που δημιουργήθηκε κατά το πρώτο βήμα. Παρατηρείστε τη μετακίνηση του θετικού φορτίου.



Μεσομερείς δομές με βάση τη μετακίνηση ελεύθερου ζεύγους e^- από άτομο σε γειτονικό δεσμό και από τον επόμενο γειτονικό δεσμό στο επόμενο γειτονικό άτομο. Παρατηρείστε τη μετακίνηση του αρνητικού φορτίου.

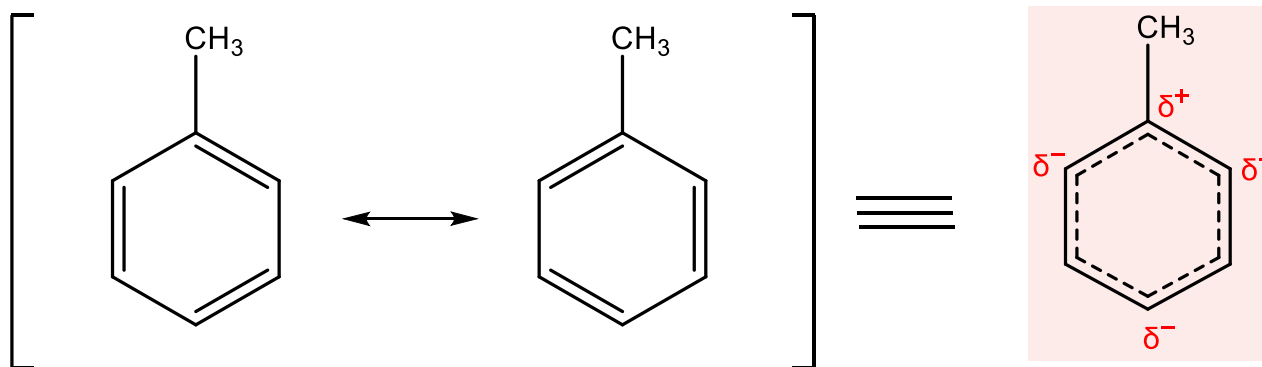
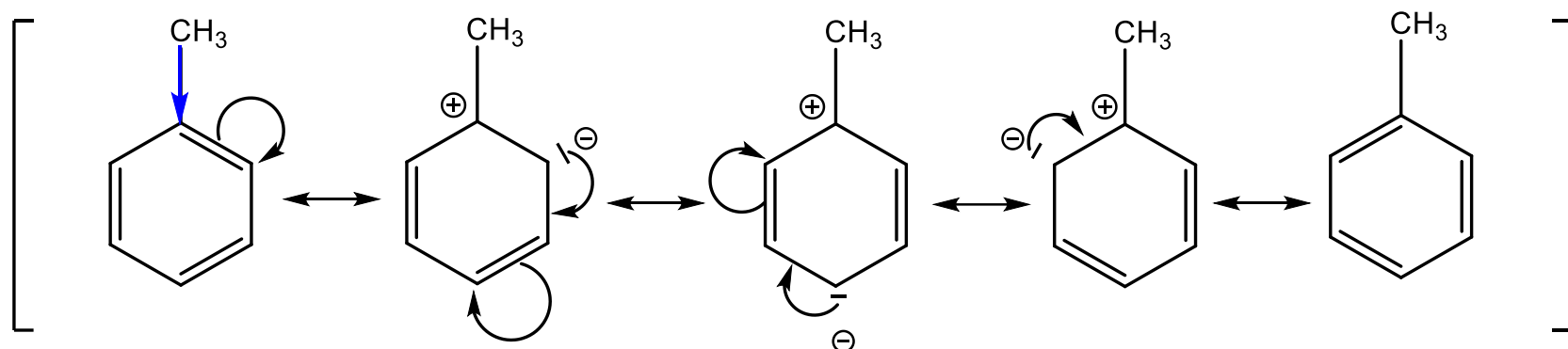


Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Τολουόλιο (Μεθυλοβενζόλιο)

Παρατήρηση: Η μεθυλομάδα ωθεί τα σ e^- του δεσμού της με τον γειτονικό άνθρακα (+I επαγωγικό φαινόμενο). Αποτέλεσμα αυτού είναι η κίνηση των γειτονικών π e^- στο εσωτερικό του βενζολικού δακτυλίου όπως παρακάτω.



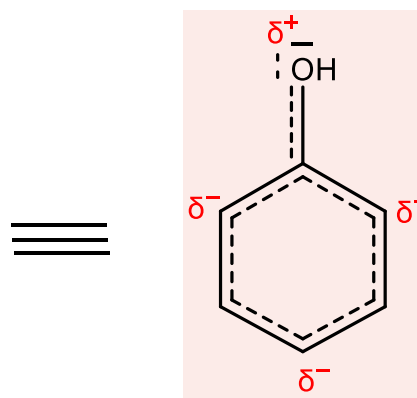
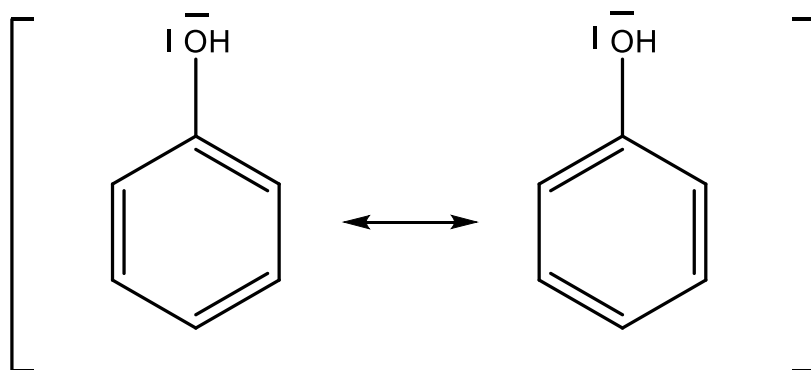
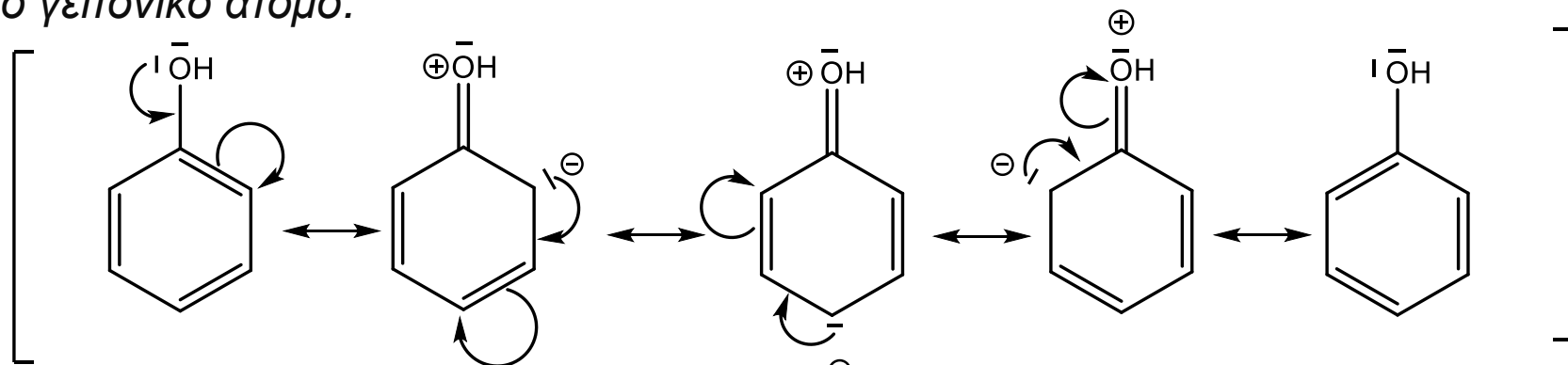
Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Φαινόλη (Υδροξυβενζόλιο)

Παρατήρηση: Η υδροξυ ομάδα ωθεί ένα ελεύθερο ζεύγος e^- της, προς τον βενζολικό δακτύλιο (είναι **δότης e^- με μεσομέρεια**). Η μετακίνηση γίνεται από άτομο (ελεύθερο ζεύγος e^-) σε γειτονικό δεσμό και από το γειτονικό διπλό δεσμό στο γειτονικό άτομο.



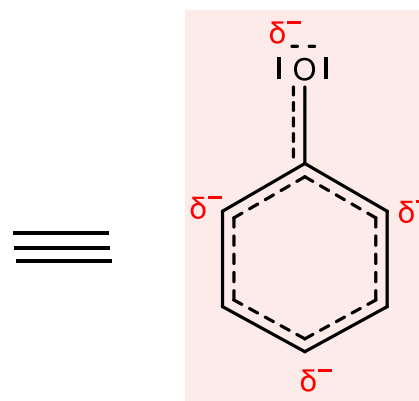
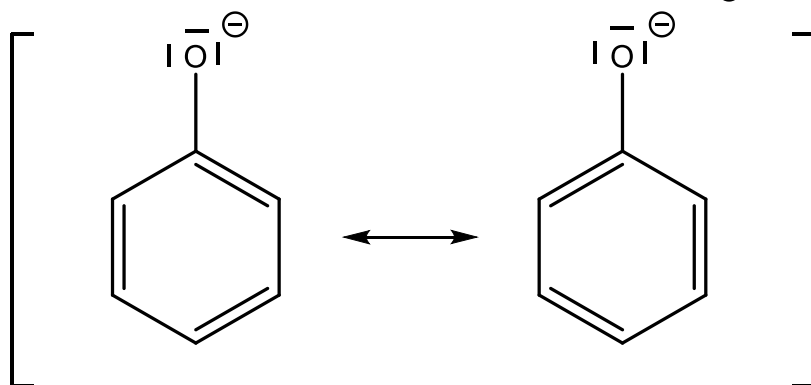
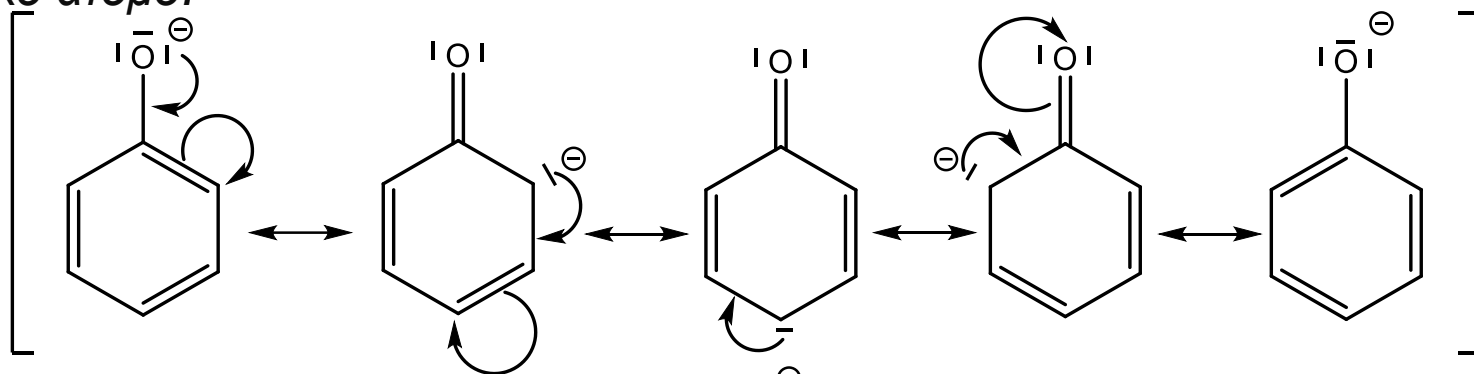
Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Φαινοξείδιο

Παρατήρηση: Η O^- ομάδα ωθεί ένα ελεύθερο ζεύγος e^- της προς τον βενζολικό δακτύλιο (είναι **δότης e^- με μεσομέρεια**). Η μετακίνηση γίνεται από άτομο (ελεύθερο ζεύγος e^-) σε γειτονικό δεσμό και από το γειτονικό διπλό δεσμό στο γειτονικό άτομο.



Υβρίδιο συντονισμού

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άσκηση 1.12: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων.

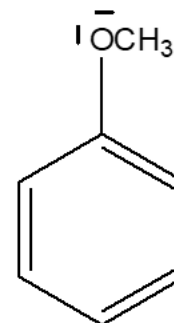
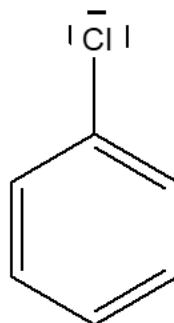
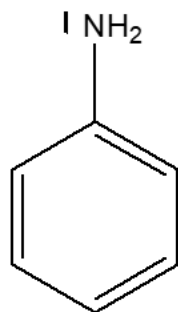
(a) ανιλίνη (αμινοβενζόλιο ή φαινυλαμίνη)

(b) χλωροβενζόλιο

(c) μεθοξυβενζόλιο (ανισόλη)

Υπόδειξη:

- N, Cl, O (ηλεκτραρνητικότερα από τον C) ενώ έλκουν e⁻ με επαγωγή (-I), δρουν ως δότες e⁻ με μεσομέρεια.

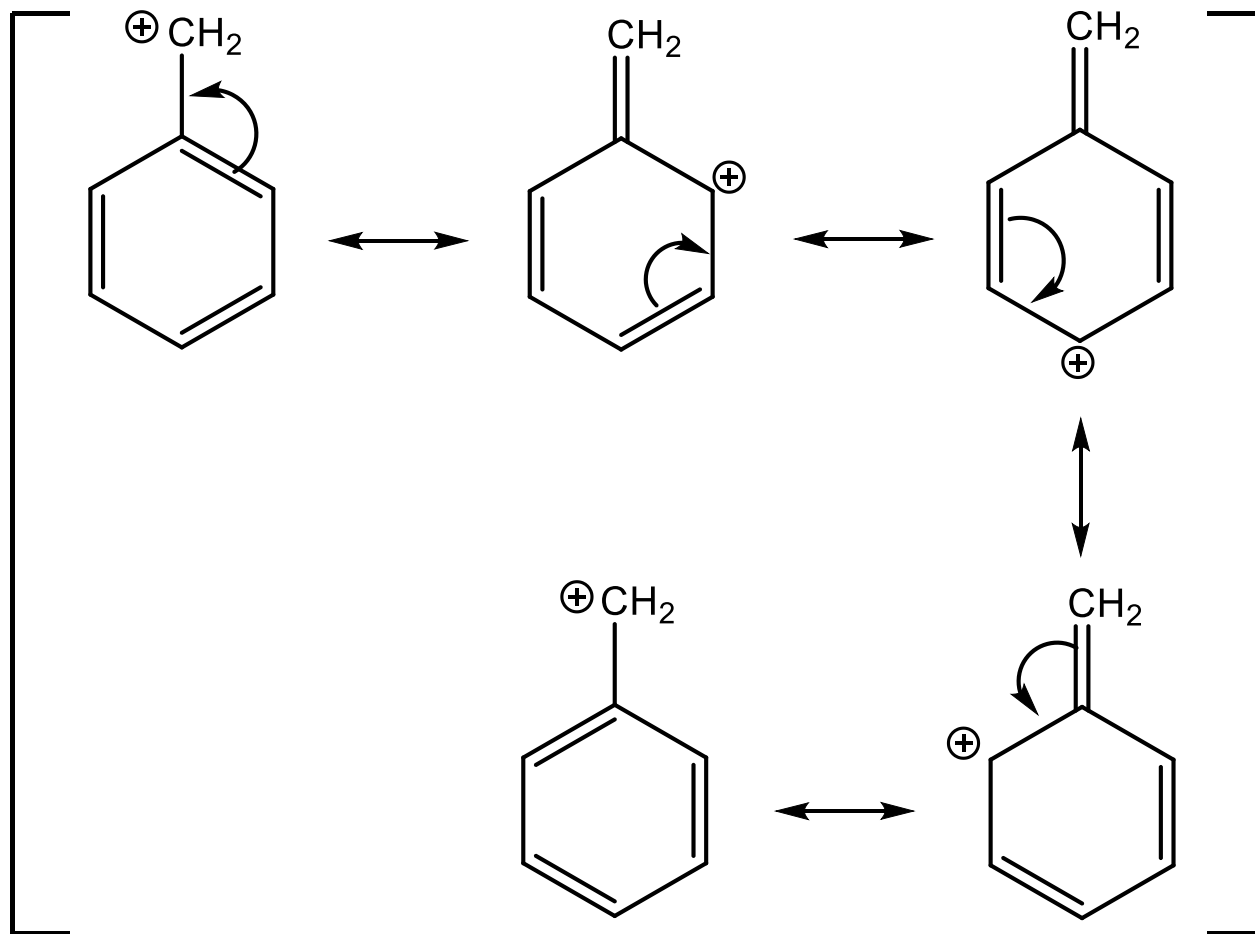


Εργαστείτε όπως στα τρία προηγούμενα παραδείγματα (στο τολουόλιο, φαινόλη, φαινοξείδιο), ελέγχοντας κάθε φορά τα τυπικά φορτία που προκύπτουν. Συγκρίνετε τις δομές συντονισμού που δώσατε με αυτές των προηγούμενων παραδειγμάτων.

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Βενζυλικό κατιόν



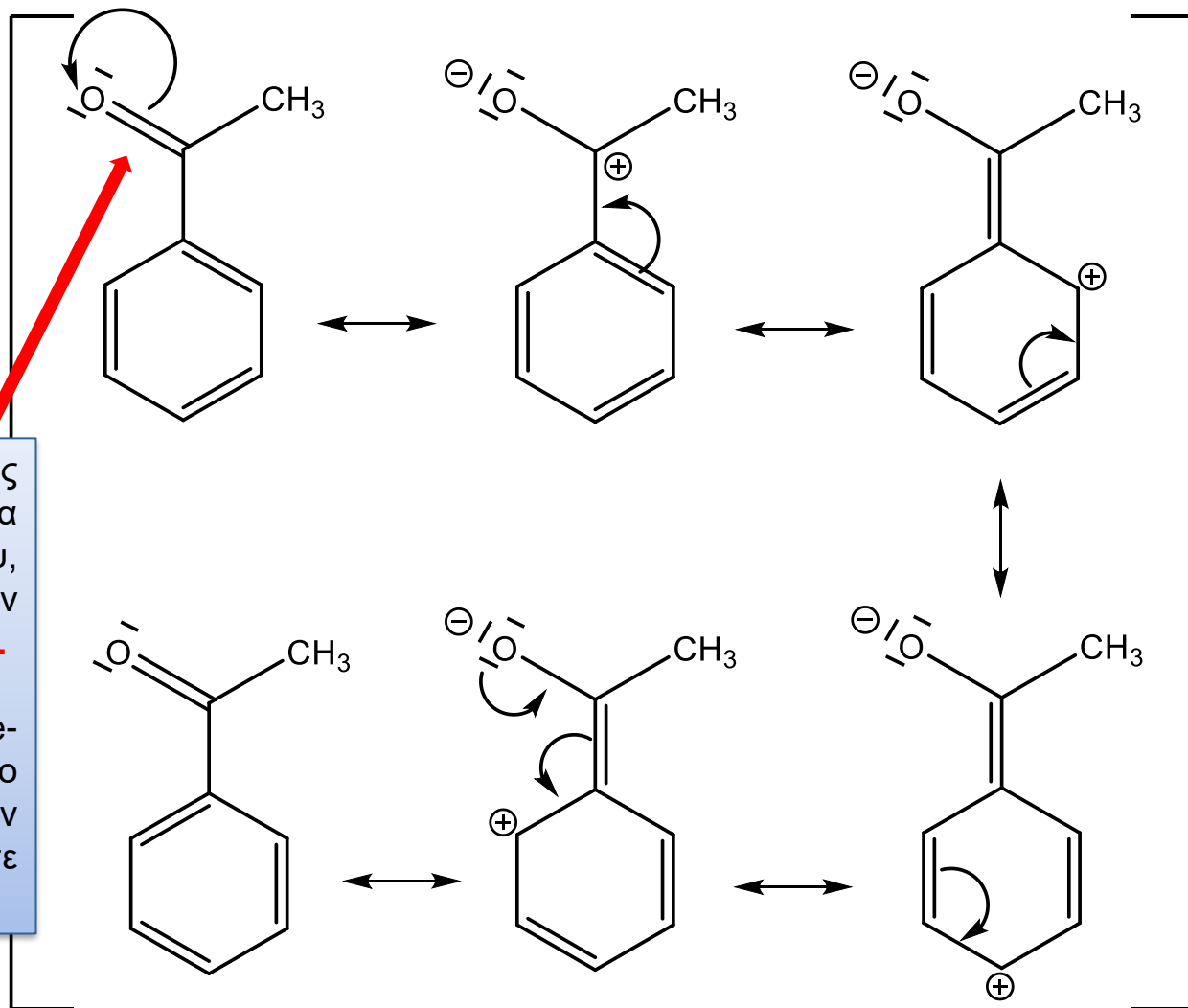
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

μονο-υποκαταστημένων βενζολίων

Ακετοφαινόνη

1^η μετακίνηση: Το O ως ηλεκτραρνητικότερο του C έλκει τα e⁻ προς την μεριά του, κατευθύνοντας προς αυτό την μετακίνηση των π e⁻ (μεσομέρια).

Ακολουθεί η μετακίνηση των π e⁻ του βενζολικού δακτυλίου, προς το κατιόν που σχηματίστηκε από την 1^η μετακίνηση, οδηγώντας σε διαδοχικές μεσομερείς δομές.



Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

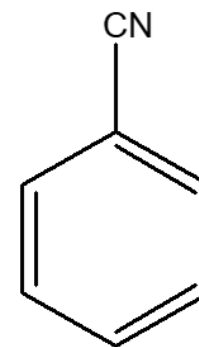
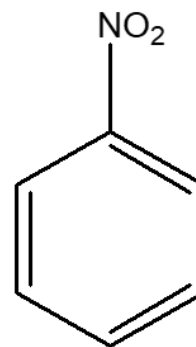
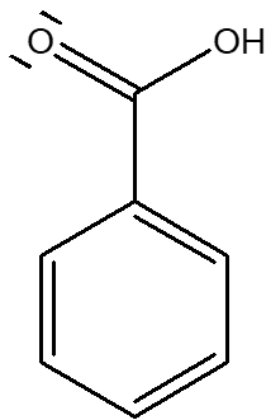
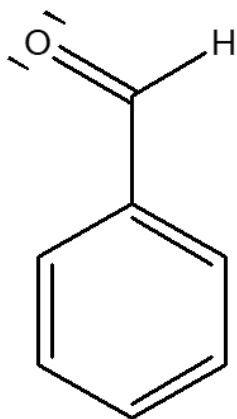
Άσκηση 1.13: Σχεδιάστε τις μεσομερείς δομές των παρακάτω ενώσεων.

(a) βενζαλδεΐδη

(b) βενζοϊκό οξύ

(c) νιτροβενζόλιο

(d) βενζονιτρίλιο (κυανοβενζένιο ή φαινυλοκυανίδιο)



Να εργαστείτε όπως στην ακετοφαινόνη (προηγούμενο παράδειγμα), ελέγχοντας κάθε φορά τα τυπικά φορτία που προκύπτουν. Συγκρίνετε τις δομές συντονισμού που σχεδιάσατε με αυτές των προηγούμενων παραδειγμάτων