

# Χημικός δεσμός και χημική δομή

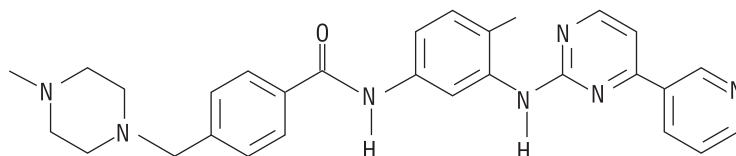
## 1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### A. Τι είναι Οργανική Χημεία;

**Οργανική χημεία** είναι ο επιστημονικός κλάδος ο οποίος ασχολείται γενικά με τις ενώσεις του άνθρακα. Υπάρχουν περίπου 15 εκατομμύρια γνωστές οργανικές ενώσεις. Ο αριθμός των δυνατών οργανικών ενώσεων είναι ουσιαστικά άπειρος. Όλες αυτές οι ενώσεις περιέχουν ένα κοινό στοιχείο, τον άνθρακα. Ο μεγάλος αριθμός των οργανικών ενώσεων είναι αποτέλεσμα της μοναδικής ικανότητας του άνθρακα να συνδέεται με άλλους άνθρακες και να σχηματίζει μακριές αλυσίδες (όπως θα μάθεις).

### B. Πώς η Οργανική Χημεία είναι χρήσιμη;

Αυτή είναι η δομή του αντικαρκινικού φαρμάκου ιματινίμη (imatinib) το οποίο κυκλοφορεί στην αγορά με το εμπορικό όνομα Gleevec.



imatinib (Gleevec®)



Ίσως να μην γνωρίζετε πως να ερμηνεύσεις τη δομή, αλλά θα μάθεις. Η ιματινίμη απεικονίζει τη χρησιμότητα της οργανικής χημείας. Πριν το 2001, η ιατρική διάγνωση χρόνιας μυελογενούς λευχαιμίας (CML-Chronic myelogenous leukemia) ενός σχετικού ασύνηθους καρκίνου του αίματος και μυελού των οστών, ήταν θανατική ποινή. Όμως, ο ογκολόγος, Brian Drucker και ο βιοχημικός Nicholas Lydon κάνοντας χρήση αποτελεσμάτων σε γενετική βάση της χρόνιας μυελογενούς λευχαιμίας μπόρεσαν να σαρώσουν ένα αριθμό οργανικών ενώσεων για την ικανότητα τους να παρεμποδίζουν το ένζυμο κλειδί ber-abl. Αυτό σημαίνει ότι βρήκαν ένα τρόπο να παρεμποδίζουν την πρόοδο της χρόνιας μυελογενούς λευχαιμίας. Συνεργαζόμενοι με οργανικούς χημικούς, παρήγαγαν ανάλογα των επιτυχών ενώσεων (ενώσεις με παρόμοια δομή), τελικά καταλήγοντας στην ιματινίμη ως το φάρμακο επιλογής. Οι κλινικές δοκιμές από τον ιατρό Charles Sawyers, οδήγησε στην έγκριση το 2001 από την Υπηρεσία Τροφίμων και Φαρμάκων (FDA-Food and Drug Administration). Η ιματινίμη θεράπευε τη χρόνια μυελογενή λευχαιμία στις περισσότερες περιπτώσεις και ήταν χρήσιμη επίσης για τη θεραπεία άλλων καρκίνων. Η ικανότητα να παρασκευασθούν ταχέως και να χαρακτηριστεί ένας ικανός αριθμός οργανικών ενώσεων ήταν κρίσιμες στην ανάπτυξη του φαρμάκου αυτού και απαιτούσε τη γνώση οργανικής χημείας. Σε αυτή τη μεγαλύτερη προσπάθεια, η συμμαχία της οργανικής χημείας, μοριακής βιολογίας και ιατρικής είναι σαφώς μελλοντικός τρόπος ανάπτυξης αποτελεσματικών νέων φαρμάκων στο μέλλον, επειδή τα περισσότερα φάρμακα είναι οργανικές ενώσεις.

Όταν θα έχεις μελετήσει το περιεχόμενο του βιβλίου αυτού θα κατανοήσεις με βεβαιότητα τη δομή και χημικές ιδιότητες της ιματινίμης και πολλών άλλων σημαντικών μορίων. Εάν θέλεις να συμμετέχεις στον ενθουσιασμό της ανακάλυψης ενός φαρμάκου, θα προετοιμαστείς για εντατική εργασία σ' αυτή την πορεία. Εάν κατευθύνεσαι για καριέρα ως εξάσκηση επαγγελματία υγείας θα προετοιμαστείς να κατανοήσεις τη χημική βάση της βιοχημείας, η οποία είναι θεμελιώδης σε όλες τις επιστήμες υγείας.

Η οργανική χημεία δεν είναι μόνο χρήσιμη στην ιατρική. Πολλά χρήσιμα υλικά προέρχονται από την οργανική χημεία. Προϊόντα τόσο διαφορετικά όπως τα κλωστοϋφαντουργικά, θωράκισης του σώματος, τεχνητά γλυκαντικά, αθλητικός εξοπλισμός και υπολογιστές, όλα αυτά τα υλικά προέρχονται από την οργανική χημεία.

Εκτός από την πρακτική χρησιμότητα, η οργανική χημεία είναι πνευματικά πειθαρχημένη και περιλαμβάνει πτυχές θεωρητικές

και πειραματικές. Μπορείς να χρησιμοποιήσεις τη μελέτη της οργανικής χημείας για να αναπτύξεις και να εφαρμόσεις βασικές επιδεξιότητες στην επίλυση προβλημάτων και την ίδια στιγμή να μάθεις για ένα αντικείμενο τεράστιας πρακτικής αξίας. Είτε ο στόχος σου είναι να γίνεις ένας επαγγελματίας υγείας ή ένας επαρκώς πληροφορημένος πολίτης της τεχνολογικής μας εποχής, θα βρεις αξία στη μελέτη της οργανικής χημείας.

Σ' αυτό το εκπαιδευτικό βιβλίο τέθηκαν αρκετοί στόχοι. Θα τους παρουσιάσουμε περιληπτικά-ονοματολογία, ταξινόμηση, δομή και ιδιότητες οργανικών ενώσεων. Θα καλύψουμε επίσης τις κύριες αντιδράσεις και συνθέσεις οργανικών μορίων. Αλλά περισσότερο από αυτό, θα αναπτύξουμε τις αρχές που τις διέπουν και οι οποίες επιτρέπουν να κατανοήσουμε και μερικές φορές να προβλέψουμε αντιδράσεις *παρά απλά να τις απομνημονεύσουμε*. Θα επιφέρουμε κάποια τάξη στην αποθαρρυντική σειρά των 15 εκατομμυρίων οργανικών μορίων και των ιδιοτήτων τους. Στην πορεία θα συνεχίσουμε να επισημαινουμε μερικές από τις σημαντικές εφαρμογές της οργανικής χημείας στην ιατρική, βιομηχανία και άλλα πεδία.

## Γ. Εμφάνιση της Οργανικής Χημείας

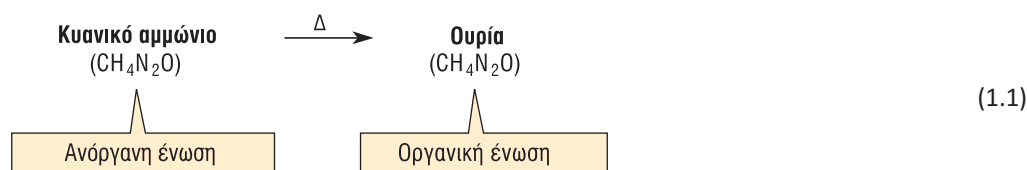
Αν και οι εφαρμογές της οργανικής χημείας, όπως έχουμε εξετάσει δεν περιορίζονται στις επιστήμες υγείας, το όνομα οργανική σίγουρα υποδηλώνει σύνδεση με έμβια όντα. Στην πραγματικότητα, η εμφάνιση της οργανικής χημείας ως επιστήμης ήταν στενά συνδεδεμένη με την εξέλιξη των επιστημών υγείας.

Από τον δέκατο έκτο αιώνα, οι μελετητές φαίνεται να έχουν κατανοήσει ότι το φαινόμενο της ζωής είναι συνυφασμένο με χημικά γνωρίσματα. Ο Theophrastus Bombastus von Hohenheim, ένας Ελβετός ιατρός και αλχημιστής (ca. 1493-1541) γνωστότερος ως Paracelsus, προσπάθησε να αντιμετωπίσει την ιατρική σε σχέση με τα "στοιχεία" υδράργυρος, θείο και άλας. Ένας ασθενής θεωρείτο ότι στερείται ένα από αυτά τα στοιχεία και επομένως χρειαζόταν συμπλήρωμα με την υπολειπόμενη ουσία. Ο Paracelsus, ειπώθηκε ότι πέτυχε μερικές θεραπείες με βάση την ιδέα αυτή.

Από τον δέκατο όγδοο αιώνα, οι χημικοί άρχισαν να αναγνωρίζουν τις χημικές πτυχές των διεργασιών υγείας με σύγχρονη αίσθηση. Ο Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) αναγνώρισε την ομοιότητα της αναπνοής στην καύση και την πρόσληψη του οξυγόνου και την κατάληξη σε διοξείδιο του άνθρακα.

Τον ίδιο καιρό, βρέθηκε ότι ορισμένες ενώσεις συνοδεύουν τα έμβια συστήματα και ότι οι ενώσεις αυτές γενικά περιέχουν άνθρακα. Αυτό θεωρήθηκε ότι προήλθαν ή ότι ήταν συνέπεια μίας "ζωτικής δύναμης-vital force" υπεύθυνης για τη διεργασία της ζωής. Ο όρος οργανική εφαρμόστηκε σε ουσίες οι οποίες απομονώθηκαν από έμβια όντα από τον Σουηδό χημικό Jacob Berzelius (1779-1848). Κάπως, το γεγονός ότι αυτές οι χημικές ουσίες ήταν οργανικές στη φύση θεωρήθηκε ότι θα πρέπει να τεθούν εκτός πεδίου εφαρμογής από τον πειραματικό. Η λογική της εποχής εκείνης συνίστατο στο ότι η ζωή δεν είναι κατανοητή. Επομένως, και οι οργανικές ενώσεις οι οποίες προέρχονται από τη ζωή δεν είναι κατανοητές.

Ο φραγμός μεταξύ οργανικής (έμβιου) και ανόργανης (μη έμβιου) χημείας άρχισε να θρυμματίζεται το 1828 από μία τυχαία ανακάλυψη του Friedrich Wöhler (1800-1882), ενός Γερμανού αναλυτικού, αρχικά εκπαιδευμένου στην ιατρική. Όταν ο Wöhler θέρμανε το κυανικό αμμώνιο, μία ανόργανη ένωση, απομόνωσε ουρία, ένα γνωστό ουρικό απέκκριμα των θηλαστικών



Ο Wöhler αναγνώρισε ότι συνέθεσε μία βιολογική ουσία «χωρίς τη χρήση νεφρών, ούτε ζώου όπως ανθρώπου ή σκύλου». Σε σύντομο χρονικό διάστημα ακολούθησε η σύνθεση άλλων οργανικών ενώσεων, του οξικού οξέος από τον Hermann Kolbe το 1845, του ακετυλενίου και μεθανίου από τον Marcellin Berthelot την περίοδο 1856-1863. Αν και η "ζωτικοκρατία-vitalism (βιταλισμός)" δεν ήταν μία τόσο πλατιά αποδεκτή επίσημη θεωρία, αποτελούσε μία ενστικτώδη ιδέα ότι κάτι μπορούσε να είναι ιδιαίτερο και πέρα από την ανθρώπινη αντίληψη γύρω από τη χημεία των έμβιων όντων. Ο Wöhler δεν συνέδεσε την ταυτοποίηση της σύνθεσης της ουρίας με τον θάνατο της ιδέας της ζωτικοκρατίας. Μάλλον, η εργασία του σηματοδότησε την έναρξη μίας περιόδου στην οποία η σύνθεση των λεγομένων οργανικών ενώσεων δεν θα θεωρείτο πλέον ως κάτι που ξεπερνούσε την εργαστηριακή έρευνα. Οι οργανικοί χημικοί ερευνούν τώρα όχι μόνο μόρια βιολογικής σπουδαιότητας, αλλά επίσης ενδιαφέροντα μόρια περίεργης δομής και καθαρά θεωρητικού ενδιαφέροντος. Έτσι, η οργανική χημεία διαπραγματεύεται ενώσεις του άνθρακα ανεξάρτητα από την προέλευση τους. Ο Wöhler φαίνεται να ανέμενε αυτές τις εξελίξεις όταν έγραψε στον μέντορα του Berzelius. "Η οργανική χημεία εμφανίζεται να μοιάζει με ένα πρωτόγονο τροπικό δάσος, γεμάτο από τα πιο αξιοσημείωτα πράγματα".

## 1.2. ΚΛΑΣΣΙΚΕΣ ΘΕΩΡΙΕΣ ΧΗΜΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

Για να κατανοήσεις την οργανική χημεία, είναι αναγκαίο να έχεις κάποια γνώση του **χημικού δεσμού**-τις δυνάμεις που συγκρατούν τα άτομα στα μόρια. Πρώτα θα ανασκοπήσουμε μερικές από τις προγενέστερες ή «κλασσικές» ιδέες του χημικού δεσμού-ιδέες οι οποίες παρόλο που αναπτύχθηκαν αρκετά χρόνια, παραμένουν χρήσιμες μέχρι σήμερα. Έπειτα, στο τελευταίο εδάφιο αυτού του κεφαλαίου, θα θεωρήσουμε πιο σύγχρονους τρόπους περιγραφής του χημικού δεσμού.

## A. Ηλεκτρόνια στα Άτομα

Η Χημεία συμβαίνει λόγω της συμπεριφοράς των ηλεκτρονίων στα άτομα και μόρια. Η βάση της συμπεριφοράς είναι η διάταξη των ηλεκτρονίων μέσα στα άτομα η οποία προτείνεται στον περιοδικό πίνακα. Ας ανασκοπήσουμε πρώτα την οργάνωση του περιοδικού πίνακα (σελίδα η οποία προηγείται του οπισθοφύλλου). Τα σκιασμένα στοιχεία αποτελούν τα πιο μεγάλα ενδιαφέροντος στην οργανική χημεία. Η γνώση των ατομικών τους αριθμών και σχετικών θέσεων θα είναι πολύτιμη αργότερα. Προς στιγμή, όμως, θεώρησε τις ακόλουθες λεπτομέρειες του περιοδικού πίνακα γιατί ήταν σημαντικές στην ανάπτυξη των εννοιών του δεσμού.

Ένα ουδέτερο άτομο κάθε στοιχείου περιέχει πρωτόνια και ηλεκτρόνια ίσα με τον ατομικό αριθμό. Η περιοδική άποψη του πίνακα-η οργάνωση του σε ομάδες ηλεκτρονίων με όμοιες χημικές ιδιότητες-οδήγησε στην ιδέα ότι τα ηλεκτρόνια δομούνται σε στρώματα ή στιβάδες γύρω από τον πυρήνα. Η εξωτερική στιβάδα των ηλεκτρονίων ονομάζεται **στιβάδα σθένους** και τα ηλεκτρόνια της στιβάδας **ηλεκτρόνια σθένους**. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους ενός ουδέτερου ατόμου στην Α ομάδα του περιοδικού πίνακα (εκτός του ηλίου) ισοδυναμεί με τον αριθμό ομάδας του. Έτσι, το λίθιο, νάτριο και κάλιο (Ομάδα 1Α) περιέχουν ένα ηλεκτρόνιο σθένους, ενώ ο άνθρακας (Ομάδα 4Α) περιέχει τέσσερα, τα αλογόνα (Ομάδα 7Α) περιέχουν επτά και τα ευγενή αέρια (εκτός του ηλίου) περιέχουν οκτώ. Το ήλιο περιέχει δύο ηλεκτρόνια σθένους.

Ο Walter Kossel (1888-1950) παρατήρησε το 1916 ότι όταν άτομα σχηματίζουν ιόντα τείνουν να αποκτήσουν ή να χάσουν ηλεκτρόνια σθένους έτσι ώστε να έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων όπως το ευγενές αέριο με τον πλησιέστερο ατομικό αριθμό. Έτσι, το κάλιο, με ένα ηλεκτρόνιο σθένους (και 19 συνολικά ηλεκτρόνια), τείνει να χάσει ένα ηλεκτρόνιο και να γίνει  $K^+$ , το ιόν καλίου, το οποίο περιέχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων (18) όπως το πλησιέστερο ευγενές αέριο (αργόν). Το χλώριο, με επτά ηλεκτρόνια σθένους (και 17 συνολικά ηλεκτρόνια) τείνει να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο και να καταστεί το ιόν  $Cl^-$  με 18 ηλεκτρόνια, το οποίο επίσης περιέχει τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων όπως το αργό. Επειδή τα ευγενή αέρια περιέχουν οκτώ ηλεκτρονίων (δηλαδή οκτώ ηλεκτρόνια) στη στιβάδα σθένους, η τάση των ατόμων να αποκτήσουν ή να χάσουν ηλεκτρόνια σθένους και να σχηματίσουν ιόντα με διαμόρφωση ευγενούς αερίου ονομάστηκε **κανόνας της οκτάδας**.

## B. Ιοντικός Δεσμός

Η χημική ένωση στην οποία τα άτομα τα οποία την απαρτίζουν υπάρχουν ως ιόντα καλείται ιοντική ένωση. Το χλωριούχο κάλιο είναι μία κοινή **ιοντική ένωση**. Οι ηλεκτρονιακές δομές του καλίου και νατρίου υπακούουν στον κανόνα της οκτάδας.

Η δομή του κρυσταλλικού  $KCl$  απεικονίζεται στο Σχήμα 1.1. Στη δομή του  $KCl$ , η οποία είναι τυπική αρκετών ιοντικών ενώσεων, κάθε θετικό ιόν περιβάλλεται από αρνητικά ιόντα και κάθε αρνητικό ιόν περιβάλλεται από θετικά ιόντα. Η κρυσταλλική δομή σταθεροποιείται από την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων αντίθετου φορτίου. Τέτοια αλληλεπίδραση σταθεροποίησης μεταξύ αντίθετων φορτίων ονομάζεται **ηλεκτροστατική έλξη**. Η ηλεκτροστατική έλξη η οποία συγκρατεί τα ιόντα μαζί ονομάζεται **ιοντικός δεσμός**. Έτσι, η κρυσταλλική δομή του  $KCl$  διατηρείται από ιοντικούς δεσμούς μεταξύ ιόντων καλίου και ιόντων χλωρίου. Ο ιοντικός δεσμός είναι ο ίδιος σε όλες τις κατευθύνσεις. Δηλαδή, ένα θετικό ιόν έχει την ίδια έλξη για καθένα από τα γειτονικά αρνητικά ιόντα και κάθε αρνητικό ιόν έχει την ίδια έλξη για καθένα από τα γειτονικά θετικά ιόντα.

Όταν η ιοντική ένωση όπως το  $KCl$  διαλύεται στο νερό δίσταται σε ελεύθερα ιόντα (τα οποία περιβάλλονται από νερό). (Θα αναφερθούμε στη διεργασία αυτή περαιτέρω στο εδάφιο 8.6ΣΤ). Κάθε ιόν καλίου κινείται περισσότερο ή λιγότερο στο διάλυμα, ανεξάρτητα από κάθε ιόν χλωρίου. Η επαγωγή ηλεκτρισμού στα διαλύματα  $KCl$  αποδεικνύει την ύπαρξη των ιόντων. Επομένως, ο ιοντικός δεσμός διασπάται όταν το  $KCl$  διαλύεται στο νερό.

Περίληπτικά, ο ιοντικός δεσμός

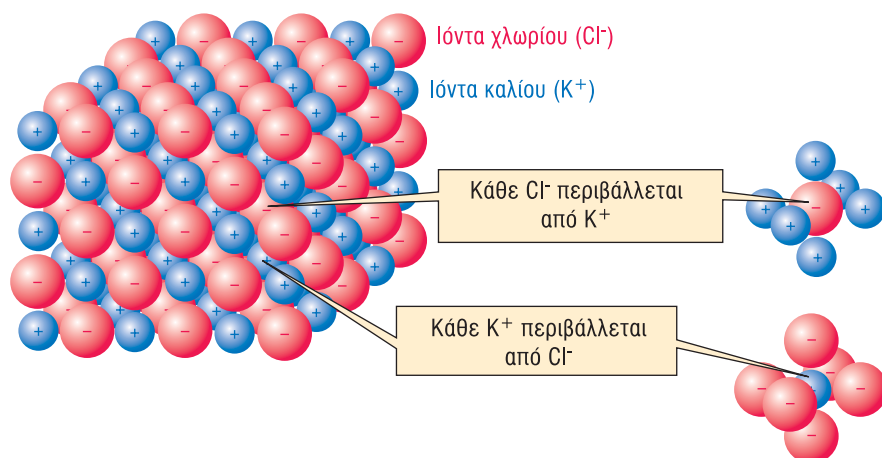
- είναι μία ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ ιόντων
- είναι η ίδια σε όλες τις κατευθύνσεις-δηλαδή δεν έχει προτιμητέο προσανατολισμό στον χώρο και
- διασπάται όταν μία ιοντική ένωση διαλύεται στο νερό.

## ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

- 1.1 Πόσα ηλεκτρόνια σθένους υπάρχουν στα ακόλουθα είδη;  
(α)  $Na$  (β)  $Ca$  (γ)  $O^{2-}$  (δ)  $Br^+$
- 1.2 Όταν δύο διαφορετικά είδη περιέχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων, ονομάζονται ισοηλεκτρονιακά. Ονομάστε τα είδη τα οποία ικανοποιούν το καθένα από τα ακόλουθα κριτήρια:  
(α) το αρνητικό ιόν φέρει -1 φορτίο και είναι ισοηλεκτρονιακό με το νέον  
(β) το θετικό ιόν που φέρει +1 φορτίο και είναι ισοηλεκτρονιακό με το νέον  
(γ) το θετικό ιόν που φέρει +2 φορτίο και είναι ισοηλεκτρονιακό με το αργόν  
(δ) το είδος νέου που είναι ισοηλεκτρονιακό με το φθόριο

## Γ. Ομοιοπολικός Δεσμός

Πολλές ενώσεις περιέχουν δεσμούς οι οποίοι είναι διαφορετικοί από τον ιοντικό δεσμό του  $KCl$ . Οι ενώσεις αυτές και τα διαλύματά τους δεν επάγουν τον ηλεκτρισμό. Αυτή η παρατήρηση δείχνει ότι οι ενώσεις αυτές δεν είναι ιοντικές. Πώς οι δυνάμεις δεσμού που



**ΣΧΗΜΑ 1.1.** Κρυσταλλική δομή KCl. Το κάλιο και χλώριο βρίσκονται στην ουσία ως K<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup> αντίστοιχα. Ο ιοντικός δεσμός μεταξύ των ιόντων καλίου και χλωρίου είναι μία ηλεκτροστατική έλξη. Κάθε θετικό ιόν περιβάλλεται από αρνητικά ιόντα και κάθε αρνητικό ιόν από θετικά ιόντα. Έτσι, η έλξη μεταξύ των ιόντων στον ιοντικό δεσμό είναι η ίδια σε όλες τις κατευθύνσεις.

συγκρατούν τα άτομα μαζί σε τέτοιες ενώσεις διαφέρουν από εκείνες του KCl; Το 1916, ο G.N. Lewis (1875-1946) ένας Αμερικανός φυσικοχημικός, πρότεινε ένα ηλεκτρονιακό μοντέλο για τη δημιουργία δεσμών σε μη ιοντικές ενώσεις. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ο χημικός δεσμός σε μη ιοντική ένωση ονομάζεται **ομοιοπολικός δεσμός** και αποτελείται από ένα ζεύγος ηλεκτρονίων τα οποία *συνεισφέρονται* μεταξύ των ατόμων τα οποία σχηματίζουν τον δεσμό. Ας εξετάσουμε μερικές από τις ιδέες που συνοδεύουν τον ομοιοπολικό δεσμό.

**Δομές Lewis** Ένα από τα απλούστερα παραδείγματα ομοιοπολικού δεσμού είναι ο δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων υδρογόνου στο μόριο του υδρογόνου.

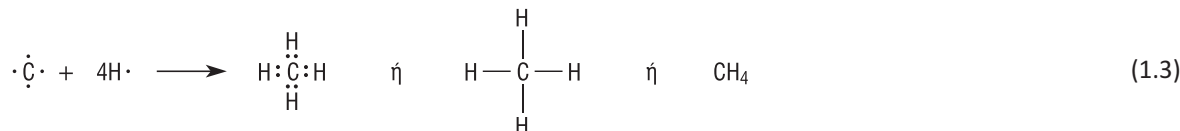


Τα σύμβολα “·” και “-” χρησιμοποιούνται για να δηλώσουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Ένα *συνεισφερόμενο ζεύγος ηλεκτρονίων* είναι η ουσία του ομοιοπολικού δεσμού. Οι μοριακές δομές οι οποίες χρησιμοποιούν το συμβολισμό αυτό για το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων ονομάζονται **δομές Lewis**. Στο μόριο του υδρογόνου το δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων συγκρατεί τα δύο άτομα του υδρογόνου μαζί. Εννοιολογικά, ο δεσμός μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από το ζεύγος των ηλεκτρονίων σθένους των δύο ατόμων υδρογόνου:



Τα δύο ηλεκτρόνια του ομοιοπολικού δεσμού συνεισφέρονται ισοδύναμα μεταξύ των ατόμων υδρογόνου. Παρόλο που τα ηλεκτρόνια εξασκούν αμοιβαία απωστική δύναμη, ο δεσμός σχηματίζεται επειδή το ηλεκτρόνιο του κάθε υδρογόνου έλκεται από τους δύο πυρήνες (πρωτόνια) ταυτόχρονα.

Ένα παράδειγμα ομοιοπολικού δεσμού μεταξύ δύο διαφορετικών ατόμων παρουσιάζεται στο μεθάνιο (CH<sub>4</sub>) το απλούστερο σταθερό οργανικό μόριο. Μπορούμε να σχηματίσουμε το μεθάνιο εννοιολογικά με συνεισφορά του καθενός από τα τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους του άνθρακα με το ηλεκτρόνιο σθένους του υδρογόνου για να σχηματιστούν τέσσερις C-H δεσμοί τεσσάρων ηλεκτρονιακών δεσμικών ζευγών.



Στο προηγούμενο παράδειγμα όλα τα ηλεκτρόνια σθένους συνεισφέρονται. Σε μερικές ομοιοπολικές ενώσεις, όπως το νερό (H<sub>2</sub>O), όμως, μερικά ηλεκτρόνια σθένους δεν συνεισφέρονται. Στο μόριο του νερού, το οξυγόνο περιέχει έξι ηλεκτρόνια σθένους. Δύο από αυτά συνδυάζονται με τα υδρογόνα για να σχηματίσουν δύο O-H ομοιοπολικούς δεσμούς. Τέσσερα από τα ηλεκτρόνια σθένους του οξυγόνου παραμένουν χωρίς συνεισφορά. Αυτά παριστάνονται στη δομή Lewis του νερού ως μη δεσμικά ζεύγη στο οξυγόνο. Γενικά, τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους στις δομές Lewis απεικονίζονται ως **ζεύγη τελειών** και αναφέρονται ως **μη δεσμικά ζεύγη**.



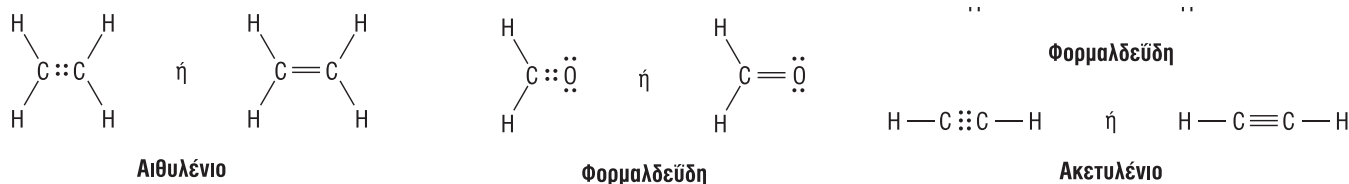
Αν και συχνά γράφουμε το νερό ως H-O-H, ή ακόμη H<sub>2</sub>O, είναι καλή συνήθεια να υποδεικνύεται το μη δεσμικό ζεύγος με ζεύγος τελειών μέχρι να θυμάσαι ενστικτωδώς ότι αυτά υπάρχουν.

Τα προηγούμενα παραδείγματα υποδεικνύουν ένα σημαντικό σημείο: *Το άθροισμα όλων των δεσμικών και μη δεσμικών ηλεκτρονίων σθένους γύρω από κάθε άτομο σε πολλές σταθερές ομοιοπολικές ενώσεις είναι οκτώ (δύο για το άτομο του υδρογόνου)*. Αυτός είναι ο **κανόνας της οκτάδας** για τον ομοιοπολικό δεσμό. Ο κανόνας της οκτάδας θα αποδειχθεί εξαιρετικά σημαντικός για την κατα-

*νόηση της χημικής δραστηριότητας.* Είναι εφαρμογή του κανόνα της οκτάδας ο σχηματισμός ιόντος (εδάφιο 1.2A), με τη διαφορά ότι στις ιοντικές ενώσεις, τα ηλεκτρόνια σθένους ανήκουν ολοκληρωτικά σε ένα ιόν. Στις ομοιοπολικές ενώσεις τα συνεισφερόμενα ηλεκτρόνια μετρώνται δύο φορές, μία για κάθε συνεισφέρον άτομο.

Ας εξετάσουμε πως οι ομοιοπολικές ενώσεις που μόλις θεωρήσαμε ακολουθούν τον κανόνα της οκτάδας. Στη δομή του μεθανίου (Εξίσωση 1.3), τέσσερα ζεύγη συνεισφοράς περιβάλλουν το άτομο άνθρακα, δηλαδή, οκτώ δεσμικά ηλεκτρόνια, μια οκτάδα. Κάθε υδρογόνο μοιράζεται δύο ηλεκτρόνια. Ομοίως, το οξυγόνο του μορίου του νερού περιέχει τέσσερα δεσμικά ηλεκτρόνια και δύο μη δεσμικά ζεύγη, το σύνολο ανέρχεται σε οκτώ, και πάλι τα υδρογόνα περιέχουν δύο δεσμικά ηλεκτρόνια.

Δύο άτομα σε ομοιοπολικές ενώσεις μπορεί να συνδέονται με περισσότερο από ένα ομοιοπολικό δεσμό. Οι ακόλουθες ενώσεις αποτελούν δύο κοινά παραδείγματα:



Το αιθυλένιο και η φορμαλδεΐδη περιέχουν ένα **διπλό δεσμό**—ένα δεσμό ο οποίος αποτελείται από δύο ηλεκτρονιακά ζεύγη. Το ακετυλένιο περιέχει ένα **τριπλό δεσμό**, ένα δεσμό, ο οποίος αποτελείται από τρία ζεύγη ηλεκτρονίων.

Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι ιδιαίτερα σημαντικοί στην οργανική χημεία επειδή *όλα τα οργανικά μόρια περιέχουν ομοιοπολικούς δεσμούς.*

**Τυπικό Φορτίο** Οι δομές Lewis οι οποίες μελετήθηκαν στην προηγούμενη συζήτηση είναι ουδέτερα μόρια. Όμως, πολλά οικεία ιοντικά είδη, όπως  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{NH}_4]^+$  και  $[\text{BF}_4]^-$  περιέχουν επίσης ομοιοπολικούς δεσμούς. Θεώρησε το τετραφθοροβωρικό ανιόν, το οποίο περιέχει ομοιοπολικούς B-F δεσμούς:



Επειδή το ιόν φέρει αρνητικό φορτίο, ένα ή περισσότερα από τα άτομα εντός του ιόντος πρέπει να είναι φορτισμένο(α)-αλλά ποιο(ά); Η αυστηρή απάντηση είναι ότι το φορτίο συνεισφέρεται από όλα τα άτομα. Όμως, οι χημικοί υιοθέτησαν μία χρήσιμη και σημαντική διαδικασία στην οποία προσδίδεται φορτίο σε εξειδικευμένα άτομα. Το φορτίο το οποίο προσδίδεται σε κάθε άτομο ονομάζεται το **τυπικό του φορτίο**.

Υπολογισμός του τυπικού φορτίου σε ένα άτομο περιλαμβάνει το μοίρασμα του ολικού αριθμού των ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ του ατόμου και αυτών με τα οποία σχηματίζει δεσμούς. Κάθε άτομο λαμβάνει όλα τα μη δεσμικά του ηλεκτρόνια και μισά από τα δεσμικά ηλεκτρόνια. Για να προσδιορίσεις το τυπικό φορτίο ενός ατόμου, τότε, χρησιμοποίησε την ακόλουθη διαδικασία:

1. Γράψε την ομάδα του ατόμου από τη στήλη την οποία ανήκει στον περιοδικό πίνακα.
2. Προσδιόρισε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους για ένα άτομο προσθέτοντας τον αριθμό των μη δεσμικών ηλεκτρονίων σθένους στο άτομο και
3. τον αριθμό των ομοιοπολικών του δεσμών. Μετρώντας τους ομοιοπολικούς δεσμούς στην πράξη προστίθενται τα μισά των δεσμικών ηλεκτρονίων—ένα ηλεκτρόνιο για κάθε δεσμό.
4. Αφαίρεσε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους από την ομάδα. Το αποτέλεσμα είναι το τυπικό φορτίο.

## ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

### 1.1

Προσδιόρισε το τυπικό φορτίο για καθένα από τα άτομα του τετραφθοροβωρικού ιόντος  $[\text{BF}_4]^-$ , του οποίου η δομή απεικονίζεται πιο πάνω.

**ΕΠΙΛΥΣΗ** Ας εφαρμόσουμε τη διαδικασία η οποία αναφέρθηκε πιο πάνω για το φθόριο:

Ομάδα για το φθόριο 7

Αριθμός ηλεκτρονίων σθένους 7

(Τα μη δεσμικά ζεύγη συνεισφέρουν 6 ηλεκτρόνια, ο ομοιοπολικός δεσμός 1 ηλεκτρόνιο)

Τυπικό φορτίο φθορίου = Αριθμός ομάδας-αριθμός ηλεκτρονίων σθένους =  $7-7 = 0$

Επειδή όλα τα άτομα φθορίου είναι ισοδύναμα στο  $[\text{BF}_4]^-$ , πρέπει όλα να έχουν το ίδιο τυπικό φορτίο-μηδέν. Επομένως, το βόριο πρέπει να φέρει το αρνητικό τυπικό φορτίο. Ας το υπολογίσουμε για να το επιβεβαιώσουμε.

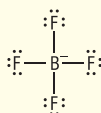
Ομάδα για το βόριο 3

Αριθμός ηλεκτρονίων σθένους 4

(Τέσσερις ομοιοπολικοί δεσμοί συνεισφέρουν 1 ηλεκτρόνιο ο καθένας)

Τυπικό φορτίο βορίου = Αριθμός ομάδας-αριθμός ηλεκτρονίων σθένους =  $3-4 = -1$

Επειδή το τυπικό φορτίο του βορίου είναι -1, η δομή  $[\text{BF}_4]^-$  γράφεται με το αρνητικό φορτίο στο βόριο.



Όταν υποδεικνύεται το φορτίο σε μία ένωση, μπορούμε να δείξουμε τα τυπικά φορτία σε κάθε άτομο, ή μπορούμε να δείξουμε το τυπικό φορτίο στο ιόν ως ολότητα, αλλά δεν πρέπει να δείξουμε και τα δύο.



**Κανόνες για τη γραφή δομών Lewis** Οι προηγούμενες δύο ενότητες μπορούν να συμπεριληφθούν στους ακόλουθους κανόνες γραφής των δομών Lewis.

1. Το υδρογόνο δεν μπορεί να συνεισφέρει περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια.
2. Το άθροισμα όλων των δεσμικών ηλεκτρονίων και μη δεσμικών ζευγών στη δεύτερη περίοδο του περιοδικού πίνακα-αρχίζοντας την περίοδο με το λίθιο-δεν είναι ποτέ μεγαλύτερη από οκτώ (κανόνας οκτάδας). Αυτά τα άτομα μπορούν, όμως, να περιέχουν λιγότερα από οκτώ ηλεκτρόνια.
3. Σε μερικές περιπτώσεις, άτομα πέρα της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα μπορούν να περιέχουν περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια. Όμως, ο κανόνας 2 θα πρέπει να ακολουθηθεί για αυτές τις περιπτώσεις μέχρι να συζητηθούν αργότερα οι εξαιρέσεις.
4. Τα μη ηλεκτρόνια σθένους δεν δείχνονται στις δομές Lewis.
5. Το τυπικό φορτίο κάθε ατόμου υπολογίζεται με τη διαδικασία η οποία εφαρμόστηκε στη μελέτη του προβλήματος 1.1 και, εάν δεν είναι μηδέν, απεικονίζεται με θετικό ή αρνητικό φορτίο στο(α) κατάλληλο(α) άτομο(α).

Εδώ υπάρχει κάτι σημαντικό για να ενημερωθείς. Υπάρχουν δύο τύποι καταμέτρησης της ηλεκτρονίων. Όταν θέλουμε να γνωρίζουμε εάν ένα άτομο συμπληρώνει οκτάδα, καταμετρούμε όλα τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και όλα τα δεσμικά ηλεκτρόνια (κανόνας 2 του προσδιορισμού τυπικού φορτίου). Όταν επιθυμούμε να προσδιορίσουμε το τυπικό φορτίο, καταμετρούμε όλα τα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους και μισά από τα δεσμικά ηλεκτρόνια.

## ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

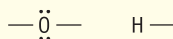
1.2

Σχεδιάσε τη δομή Lewis για την ομοιοπολική ένωση  $\text{CH}_4\text{O}$ . Να υποθέσεις ότι υπακούεται ο κανόνας της οκτάδας και ότι κανένα από τα άτομα εμφανίζει τυπικά φορτία.

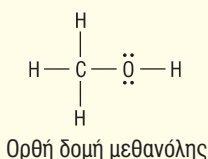
**ΕΠΙΛΥΣΗ** Ο άνθρακας για να είναι ουδέτερος και συνεπής με τον κανόνα της οκτάδας πρέπει να σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς:



Υπάρχει επίσης μόνο ένας τρόπος το οξυγόνο και υδρογόνο να εμφανίζουν τυπικό φορτίο μηδέν και ταυτόχρονα να μην παραβιάζουν τον κανόνα της οκτάδας:



Εάν συνδέσουμε τον άνθρακα και το οξυγόνο, και συμπληρώσουμε τους υπόλοιπους δεσμούς με υδρογόνα, λαμβάνουμε δομή η οποία είναι συνεπής με όλα τα κριτήρια στο πρόβλημα.



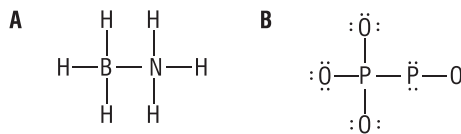
## ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

**1.3** Σχεδιάσε τη δομή Lewis για καθένα από τα ακόλουθα είδη. Δείξε όλα τα μη δεσμικά ζεύγη και τα τυπικά φορτία, εάν υπάρχουν. Να υποθέσεις ότι οι σχηματισμοί δεσμών ακολουθούν τον κανόνα της οκτάδας σε όλες τις περιπτώσεις.

(α)  $\text{HCCl}_3$  (β)  $\text{NH}_3$  (γ)  $[\text{NH}_4]^+$  (δ)  $[\text{H}_3\text{O}]^+$

αμμωνία ιόν αμμωνίου

- 1.4 Γράψε δύο συνεπείς δομές Lewis οι οποίες αντιστοιχούν στον μοριακό τύπο  $C_2H_6O$ . Να υποθέσεις ότι όλοι οι σχηματισμοί δεσμών υπακούουν στον κανόνα της οκτάδας και ότι δεν υπάρχει άτομο το οποίο να εμφανίζει τυπικό φορτίο.
- 1.5 Να υπολογίσεις τα τυπικά φορτία για κάθε άτομο των ακόλουθων δομών. Σε κάθε περίπτωση ποιο είναι το φορτίο της ολικής δομής;



#### Δ. Πολικός Ομοιοπολικός Δεσμός

Σε πολλούς ομοιοπολικούς δεσμούς τα ηλεκτρόνια δεν συνεισφέρονται ισοδύναμα από τα δύο άτομα που σχηματίζουν δεσμό. Σκέψου, για παράδειγμα, την ομοιοπολική ένωση υδροχλωρικό οξύ, HCl. (Αν και το HCl διαλύεται στο νερό για να σχηματίσει ιόντα  $H_3O^+$  και  $Cl^-$  στην αέριο κατάσταση το καθαρό HCl είναι ομοιοπολική ένωση). Τα ηλεκτρόνια στον ομοιοπολικό δεσμό H-Cl κατανέμονται άνισα μεταξύ των δύο ατόμων. Πολώνονται ή “έλκονται” προς το χλώριο και μακριά από το υδρογόνο. Ένας δεσμός στον οποίο τα ηλεκτρόνια συνεισφέρουν άνισα ονομάζεται **πολικός δεσμός**. Ο δεσμός H-Cl είναι ένα παράδειγμα πολικού δεσμού.

Πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε εάν ένας δεσμός είναι πολικός; Σκέψου ότι τα δύο άτομα στο τέλος κάθε δεσμού να προσπαθούν να “ρυμουλκήσουν” τα δεσμικά ηλεκτρόνια. Η τάση του ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια προς το μέρος του σε ένα ομοιοπολικό δεσμό δείχνεται από την ηλεκτραρνητικότητά του. Οι ηλεκτραρνητικότητες μερικών στοιχείων τα οποία είναι σημαντικά στην οργανική χημεία δείχνονται στον Πίνακα 1.1. Παρατήρησε τις τάσεις στον πίνακα αυτό. Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνει προς τα άνω και προς τα δεξιά του πίνακα. Όσο περισσότερο ένα άτομο έλκει τα ηλεκτρόνια τόσο περισσότερο **ηλεκτραρνητικό** είναι. Το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Η ηλεκτραρνητικότητα ελαττώνεται προς τα κάτω και προς τα αριστερά του περιοδικού πίνακα. Όσο λιγότερο ένα άτομο έλκει ηλεκτρόνια, τόσο περισσότερο **ηλεκτροθετικό** είναι. Από τα κοινά σταθερά στοιχεία, το κάσιο είναι το περισσότερο ηλεκτροθετικό.

Εάν δύο άτομα σχηματίζουν δεσμό και παρουσιάζουν ίσες ηλεκτραρνητικότητες, τότε τα δεσμικά ηλεκτρόνια συνεισφέρουν ισοδύναμα. Εάν όμως τα δύο άτομα τα οποία σχηματίζουν δεσμό παρουσιάζουν σημαντικά διαφορετικές ηλεκτραρνητικότητες τότε τα ηλεκτρόνια συνεισφέρονται με μη ισοδύναμο τρόπο και ο δεσμός είναι πολικός. (Μπορούμε να σκεφτούμε ένα πολικό ομοιοπολικό δεσμό ως ένα ομοιοπολικό δεσμό ο οποίος προσπαθεί να γίνει ιοντικός!) Έτσι, *ένας πολικός δεσμός είναι ο δεσμός μεταξύ ατόμων με σημαντικές διαφορετικές ηλεκτραρνητικότητες.*

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1** | Μέσοι όροι ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling μερικών στοιχείων κύριων ομάδων.

Αύξηση ηλεκτραρνητικότητας →						
			H 2,20			
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00				Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82						I 2,66
Cs 0,79						
← Αύξηση ηλεκτροθετικότητας						

↑ Αύξηση ηλεκτραρνητικότητας

Μερικές φορές συμβολίζουμε την πόλωση ενός δεσμού με τον ακόλουθο τρόπο:



Σε αυτό τον συμβολισμό, το δέλτα ( $\delta$ ) διαβάζεται ως “μερικό” ή “κάπως”, έτσι ώστε το άτομο του υδρογόνου του HCl είναι “μερικώς θετικά φορτισμένο” και το άτομο του χλωρίου είναι “μερικώς αρνητικά φορτισμένο”.

Ένας άλλος περισσότερο γραφικός τρόπος τον οποίο θα χρησιμοποιήσουμε για να δείξουμε τις πολικότητες είναι ο ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού. Ένας **ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού (electrostatic potential map-EPM)** ενός μορίου ξεκινά με ένα χάρτη ολικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Αυτή είναι η εικόνα χωρικής κατανομής των ηλεκτρονίων στο μόριο η οποία προέρχεται από τη θεωρία μοριακών τροχιακών, την οποία θα μάθεις στο εδάφιο 1.8. Σκέψου τον ως μία εικόνα “όπου υπάρχουν τα ηλεκτρόνια”. Ο ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού είναι ένας χάρτης ολικής ηλεκτρονιακής πυκνότητας ο οποίος έχει κωδικοποιηθεί χρωματικά σε περιοχές με τοπικά θετικό και αρνητικό φορτίο. Περιοχές με μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο χρωματίζονται κόκκινες και περιοχές με μεγαλύτερο θετικό φορτίο χρωματίζονται μπλε. Ουδέτερες περιοχές χρωματίζονται πράσινες.

Τοπικά θετικό φορτίο

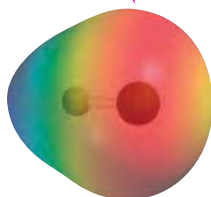


Τοπικά αρνητικό φορτίο

Αυτός ονομάζεται “χάρτης δυναμικού” γιατί παριστάνει την αλληλεπίδραση ενός θετικού φορτίου δοκιμής με το μόριο στα διάφορα σημεία του μορίου. Όταν το θετικό φορτίο δοκιμής απαντά αρνητικό φορτίο στο μόριο, τότε υφίσταται μία ελκτική ενέργεια δυναμικού η οποία κωδικοποιείται με κόκκινο χρώμα. Όταν το θετικό φορτίο δοκιμής απαντά θετικό φορτίο, τότε υφίσταται απωστική ενέργεια δυναμικού η οποία κωδικοποιείται με μπλε χρώμα.

Ο ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού του H-Cl δείχνει μία κόκκινη περιοχή πάνω από το Cl και μπλε περιοχή πάνω από το H όπως περιμένουμε λόγω της μεγαλύτερης ηλεκτραρνητικότητας του Cl σε σχέση με το H. Σε αντίθεση, ο ηλεκτροστατικός χάρτης δυναμικού του μορίου υδρογόνου (διυδρογόνου) δείχνει το ίδιο χρώμα για τα δύο υδρογόνα επειδή τα δύο άτομα συνεισφέρουν ισοδύναμα τα ηλεκτρόνια. Το πράσινο χρώμα δηλώνει ότι τα δύο υδρογόνα δεν φέρουν καθαρό φορτίο.

Τα ηλεκτρόνια έλκονται προς το χλώριο



Υδροχλώριο (H-Cl)



Διυδρογόνο (H-H)

Η μη ισοδύναμη κατανομή ηλεκτρονίων σε μία ένωση η οποία περιέχει ομοιοπολικούς δεσμούς μετράται από μία ποσότητα η οποία καλείται **διπολική ροπή**, και η οποία σε συντομογραφία δηλώνεται με το Ελληνικό γράμμα  $\mu$ . Η διπολική ροπή κοινώς αποδίδεται σε μονάδες debyes, συντομογραφικά ως D, και ονομάστηκε από τον φυσικοχημικό Peter Debye (1884-1966), ο οποίος έλαβε το 1936 βραβείο Nobel