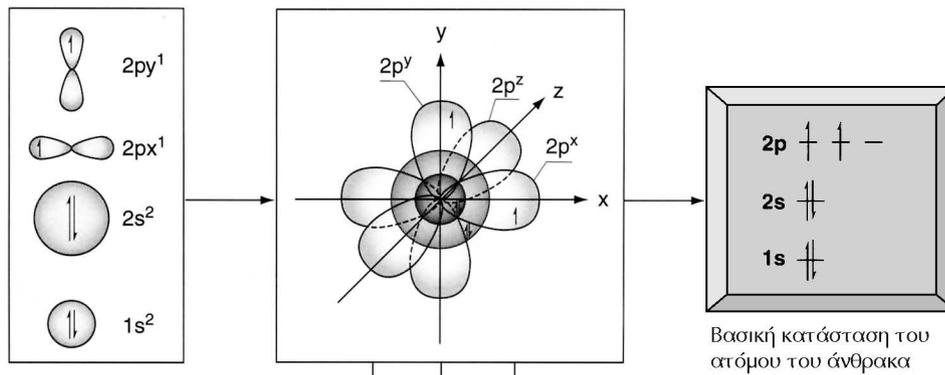


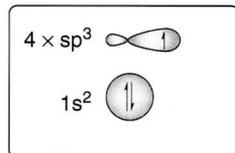
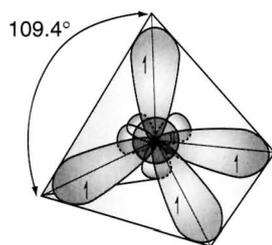
**1**

# **Ατομικά τροχιακά**

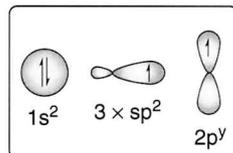
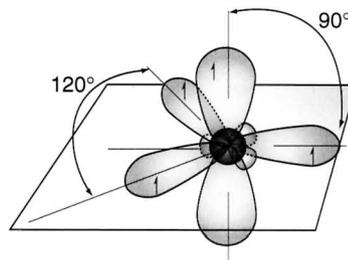
Κατανομή ηλεκτρονίων στο άτομο του άνθρακα στη βασική του κατάσταση



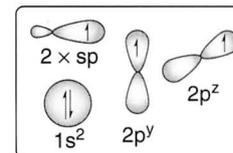
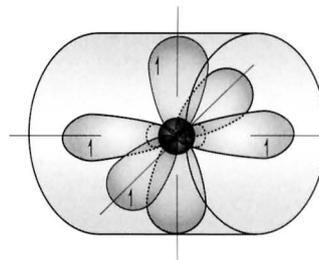
Υβριδισμός τροχιακών



$sp^3$  τετραεδρική διάταξη → αλκάνια



$sp^2$  επίπεδη τριγωνική διάταξη → αλκένια



$sp$  γραμμική διάταξη → αλκίνια

## 1.1 Κατανομή των ηλεκτρονίων στο άτομο του άνθρακα στη βασική του κατάσταση

Τα ηλεκτρόνια των ατόμων διευθετούνται στο χώρο σε τροχιακά. Ως τροχιακό ορίζεται μια περιοχή γύρω από τον πυρήνα του ατόμου, όπου η πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου είναι πολύ μεγάλη. Το άτομο του άνθρακα στη βασική του κατάσταση διαθέτει έξι ηλεκτρόνια, τα οποία καταλαμβάνουν **s**- και **p**-τροχιακά.

- Τα **s**-τροχιακά έχουν σχήμα σφαιρικό, ο δε πυρήνας του ατόμου βρίσκεται στο κέντρο.
- Τα **p**-τροχιακά έχουν τη μορφή δύο εφαπτόμενων λοβών. Αποτελούνται από τρία ζεύγη,  $p_x$ ,  $p_y$  και  $p_z$ , τα οποία διευθετούνται κατά μήκος τριών αξόνων κάθετων μεταξύ τους.

Τα τροχιακά καταλαμβάνουν καθορισμένες περιοχές στο χώρο γύρω από τους πυρήνες των ατόμων, οι οποίες ονομάζονται στιβάδες. Οι περισσότερες απομακρυσμένες από τον πυρήνα του ατόμου στιβάδες περιέχουν μεγαλύτερο αριθμό τροχιακών, οπότε διαθέτουν αυξημένη χωρητικότητα για ηλεκτρόνια. Η πρώτη στιβάδα αποτελείται από ένα 1s-τροχιακό, το οποίο καταλαμβάνεται από δύο ηλεκτρόνια. Η δεύτερη στιβάδα απαρτίζεται από ένα 2s-τροχιακό και τρία 2p-τροχιακά, στα οποία συνολικά μπορούν να τοποθετηθούν οκτώ ηλεκτρόνια.

Η **ηλεκτρονική διαμόρφωση ενός ατόμου στη βασική του κατάσταση** περιγράφει τον τρόπο διάταξης των ηλεκτρονίων του στο ελάχιστο ενεργειακό επίπεδο και διέπεται από τρεις απλούς κανόνες:

- Αρχικά, συμπληρώνεται με ηλεκτρόνια το μικρότερης ενέργειας τροχιακό (**Αρχή Aufbau**).
- Κάθε τροχιακό μπορεί να φέρει έως δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spins (**Απαγορευτική αρχή του Pauli**).
- Τα τροχιακά ίσης ενέργειας καταλαμβάνονται σταδιακά από ένα ηλεκτρόνιο το καθένα μέχρι να συμπληρωθούν κατά το ήμισυ (**Κανόνας του Hund**).

Από την εφαρμογή των παραπάνω κανόνων στο άτομο του άνθρακα προκύπτει ότι τα δύο ελάχιστης ενέργειας ηλεκτρόνια τοποθετούνται σε ένα 1s-τροχιακό, τα επόμενα δύο ηλεκτρόνια σε ένα 2s-τροχιακό, ενώ τα δύο ηλεκτρόνια που απομένουν, τοποθετούνται με τα spin τους παράλληλα ( $\uparrow\uparrow$ ) σε δύο από τα τρία διαθέσιμα 2p-τροχιακά ( $2p_x^1, 2p_y^1$ ).

- Η ηλεκτρονική διαμόρφωση του ατόμου του άνθρακα στη βασική του κατάσταση είναι  **$1s^2 2s^2 2p^2$** .

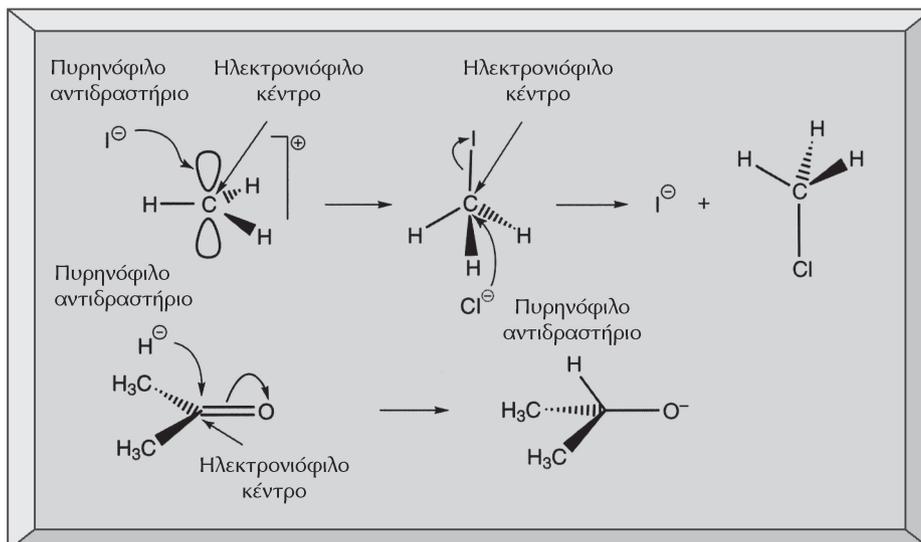
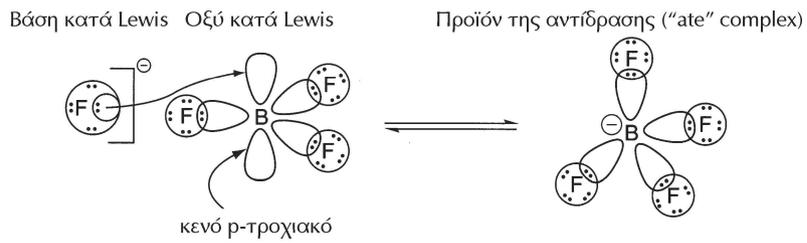
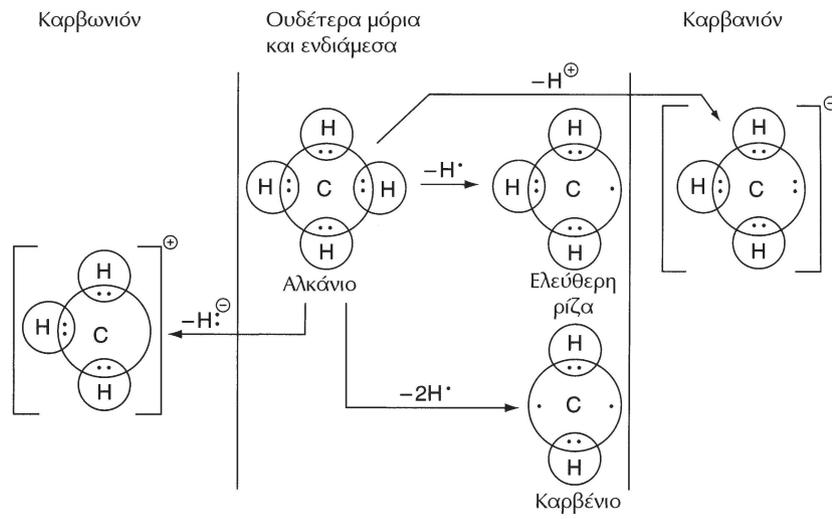
## 1.2 Υβριδισμός τροχιακών

Κατά τη δημιουργία ενός δεσμού, στον οποίο συμμετέχει το άτομο του άνθρακα, ένα 2s ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στο κενό 2p-τροχιακό ( $2p_z$ ), οπότε η ηλεκτρονική κατανομή στο άτομο του άνθρακα μετατρέπεται σε  $1s^2 2s^1 2p^3$ . Τα ημισυμπληρωμένα 2s- και 2p-τροχιακά, που περιέχουν συνολικά τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, είναι δυνατόν να συνδυαστούν με τρεις διαφορετικούς τρόπους, για να σχηματίσουν **υβριδικά τροχιακά σθένους**, τα οποία τελικά συμμετέχουν σε δεσμικές καταστάσεις.

Από το συνδυασμό του 2s-τροχιακού και των τριών 2p-τροχιακών προκύπτουν τέσσερα ισότιμα  **$sp^3$  υβριδικά ατομικά τροχιακά**, τα οποία κατευθύνονται προς τις τέσσερις κορυφές ενός κανονικού τετραέδρου. Η διάταξη αυτή απαντάται στα **αλκάνια**.

Από το συνδυασμό του 2s-τροχιακού και δύο 2p-τροχιακών προκύπτουν τρία ισότιμα  **$sp^2$  υβριδικά ατομικά τροχιακά**, τα οποία διευθετούνται επί του ίδιου επιπέδου, σχηματίζοντας γωνία  $120^\circ$  μεταξύ τους. Το τρίτο 2p-τροχιακό, το οποίο δεν συμμετέχει στον υβριδισμό, διευθετείται κάθετα προς το επίπεδο. Η διάταξη αυτή απαντάται στα **αλκένια**.

Από το συνδυασμό του 2s-τροχιακού και ενός 2p-τροχιακού προκύπτουν δύο ισότιμα  **$sp$  υβριδικά ατομικά τροχιακά**, τα οποία κατευθύνονται κατά μήκος ενός άξονα, ενώ τα απομένοντα εκτός υβριδισμού 2p-τροχιακά διευθετούνται κάθετα ως προς τον άξονα καθώς και μεταξύ τους. Η διάταξη αυτή απαντάται στα **αλκίνια**.



### 1.3.1 Η τεχνική της καταμέτρησης ηλεκτρονίων (electron accounting)

Η εξωτερική στιβάδα του ατόμου του άνθρακα, διαθέτοντας τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, μπορεί να αποκτήσει την ηλεκτρονική δομή των ευγενών αερίων, τα οποία έχουν οκτώ ηλεκτρόνια στην αντίστοιχη εξωτερική στιβάδα (**κανόνας της οκτάδας**). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με το σχηματισμό τεσσάρων ομοιοπολικών δεσμών, καθένας από τους οποίους έχει δύο ηλεκτρόνια σε ένα **μοριακό τροχιακό** που είναι κοινό για τα συνδεόμενα άτομα. Ο προσδιορισμός του πιθανού φορτίου στο άτομο του άνθρακα επιτυγχάνεται με την ακόλουθη διαδικασία:

- Σε κάθε άτομο ενός μορίου αντιστοιχεί ένα από τα ηλεκτρόνια που το άτομο αυτό χρησιμοποιεί για τη δημιουργία δεσμού.
- Τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, δηλαδή εκείνα που δεν συμμετέχουν σε κάποιο δεσμό του ατόμου αυτού, προσμετρώνται στο συγκεκριμένο άτομο.
- Το πιθανό φορτίο υπολογίζεται, λαμβάνοντας υπόψη τα προαναφερθέντα, καθώς και τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους που διαθέτει το ουδέτερο άτομο.

Ο τρισθενής άνθρακας, ο οποίος φέρει έξι ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται **καρβοκατιόν ή καρβωνιόν** και έχει θετικό φορτίο.

Ο δισθενής άνθρακας, ο οποίος διαθέτει έξι ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται **καρβένιο** και δεν φέρει κάποιο φορτίο, ενώ ο επίσης ουδέτερος τρισθενής άνθρακας με επτά ηλεκτρόνια σθένους ονομάζεται **ελεύθερη ρίζα**. Ουδέτερος φυσικά είναι και ο τετρασθενής άνθρακας, ο οποίος διαθέτει οκτώ ηλεκτρόνια σθένους.

Ο τρισθενής άνθρακας, ο οποίος φέρει οκτώ ηλεκτρόνια σθένους, ονομάζεται **καρβανιόν** και έχει αρνητικό φορτίο.

### 1.4 Οξέα και βάσεις κατά Lewis

**Οξέα κατά Lewis** χαρακτηρίζονται οι ενώσεις που μπορούν να δεχτούν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων. Στα οξέα κατά Lewis, τα οποία είναι ουδέτερα μόρια ή κατιόντα, υπάρχει πάντα ένα στοιχείο (Lewis acidic centre), το οποίο διαθέτει μη συμπληρωμένη στιβάδα σθένους. Για παράδειγμα, ενώσεις που φέρουν στοιχεία της ομάδας IIIA, όπως  $\text{BF}_3$  και  $\text{AlCl}_3$ , συμπληρώνουν τις στιβάδες σθένους τους δεχόμενα ένα ζεύγος ηλεκτρονίων και αποτελούν ισχυρά οξέα κατά Lewis.

Οι βάσεις κατά Lewis είναι ενώσεις, οι οποίες έχουν τη δυνατότητα να διαθέτουν ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

### 1.5 Ηλεκτρονιόφιλα και πυρηνόφιλα αντιδραστήρια

Οι όροι **ηλεκτρονιόφιλο** και **πυρηνόφιλο** αντιδραστήριο αναφέρονται σε αντιδράσεις σχηματισμού δεσμών με το άτομο του άνθρακα.

Ένα **ηλεκτρονιόφιλο** αντιδραστήριο κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης δέχεται ηλεκτρόνια, για να συμπληρώσει τη στιβάδα σθένους. Το ηλεκτρονιόφιλο άτομο μπορεί να είναι είτε θετικά φορτισμένο (κατιόν) είτε ουδέτερο, όπως ένα **οξύ κατά Lewis** ή ένα **καρβένιο** ή μια **ελεύθερη ρίζα**. Ένα ηλεκτρονιόφιλο κέντρο μπορεί επίσης να προκύψει και λόγω της άμεσης γειτνίασης με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο. Για παράδειγμα στις περιπτώσεις  $\text{CH}_3\text{-I}$  και  $\text{R}_2\text{C=O}$  (βλ. Ενότητες 2.11 και 5.36).

**Παρατήρηση:** Ένα άτομο, το οποίο φέρει φορτίο και αποτελεί μέρος ενός θετικά φορτισμένου αντιδραστήριου, δεν έχει πάντα ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα. Για παράδειγμα το άτομο του άνθρακα στο κατιόν  $\text{CH}_5^+$  ή το άτομο του οξυγόνου στα κατιόντα  $\text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{Et}_3\text{O}^+$ , τα οποία έχουν συμπληρωμένη τη στιβάδα σθένους.

Ένα **πυρηνόφιλο** αντιδραστήριο κατά τη διάρκεια μίας αντίδρασης προσφέρει ηλεκτρόνια. Το πυρηνόφιλο άτομο δίνει δύο ηλεκτρόνια στην περίπτωση που είναι είτε αρνητικά φορτισμένο (**ανιόν**) είτε ουδέτερο, αλλά φέρει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων (π.χ.  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). Υπάρχουν επίσης και πυρηνόφιλες ελεύθερες ρίζες, οι οποίες, ενώ είναι εξ ορισμού ουδέτερες, αντιδρούν εκλεκτικά με κέντρα που έχουν έλλειμμα ηλεκτρονίων (βλ. Ενότητα 5.16).