

פרק 2: המבנה האלקטרוני של מולקולות

הפרק השני עוסק בנושא המבנה האלקטרוני של מולקולות סביב מוקד יישומי מרכזי: חומרי צבע אורגניים. הפרק מלווה בביצוע ניסוי מעבדה ופעילויות ממוחשבות. נעשית העמקה בתכני הלימוד התיאורטיים המפורטים בטבלה מס' 2.1:

מושגי מרכזיים	מושגי עזר
אורביטלים מולקולריים, אל איתור אלקטרוני במולקולות אורגניות	אורביטל קושר ואנטי קושר, אורביטלי HOMO, LUMO

טבלה מס' 2.1 – מושגים מרכזיים ומושגי עזר בפרק השני

בפעילות הראשונה בפרק, נחשפים התלמידים למידע המתואר באופן סיפורי על חומרי צבע בראייה היסטורית. מתוך קריאת המידע עולה השאלה המרכזית בפרק: מדוע חומרים מולקולריים מסוימים, כמו האינדיגו, הם בעלי צבע ואחרים - חסרי צבע? באופן הדרגתי, לאורך הפרק, ניתן מענה לשאלה זו תוך העמקה בתכנים כימיים רלוונטיים.

תשובות לשאלות הפרק

אורביטלים מולקולריים עבור מולקולות דו אטומיות מהשורה השנייה בטבלה המחזורית

שאלה מס' 1:

רשמו באילו אורביטלים מאוכלסים האלקטרונים במולקולה F_2 .

יש להשתמש בדיאגרמת רמות האנרגיה a. לכל אטום תשעה אלקטרונים, ולכן יש לאכלס שמונה עשרה אלקטרונים באורביטלים המולקולריים של המולקולה הדו אטומית. ע"פ דיאגרמה זאת, אכלוס האלקטרונים באורביטלים יהיה:

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2px}^{*2} \pi_{2py}^{*2}$$

שאלה מס' 2:

לאיזו מולקולה דו אטומית הומונוקלארית מהשורה השנייה בטבלה המחזורית, שייך אכלוס

$$s_{2s}^2 s_{2s}^{*2} p_{2px}^2 p_{2py}^2 \text{ נמקו. האלקטרונים הנתון?}$$

סה"כ מאוכלסים באורביטלים המולקולריים המצויינים שמונה אלקטרוני ערכיות - ארבעה מכל אטום. בנוסף, לכל אטום שני אלקטרונים ברמה הראשונה, המאוכלסים במולקולה באורביטלים

המולקולריים $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2}$. סה"כ לכל אטום שישה אלקטרונים - זהו אטום פחמן. המולקולה היא C_2 .

שאלה מס' 3:

האם המולקולה Ne_2 יציבה? היעזרו בהסברכם בדיאגרמת רמות האנרגיה המתאימה.

יש להשתמש בדיאגרמת רמות האנרגיה a.

יש לאכלס באורביטלים המולקולריים בעשרים אלקטרונים.

$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2pz}^2 \pi_{2px}^2 \pi_{2py}^2 \pi_{2px}^{*2} \pi_{2py}^{*2} \sigma_{2pz}^{*2}$$

הרווח האנרגטי לאלקטרונים באורביטלים הקושרים מתבטל ע"י העלייה באנרגיה של האלקטרונים באורביטלים האנטי קושרים, ולכן המולקולה אינה יציבה.

LUMO ו- HOMO

שאלה מס' 4:

רשמו מהו אורביטל ה- $HOMO$ ומהו אורביטל ה- $LUMO$ עבור המולקולות C_2 ו- F_2 .

C_2 - ע"פ דיאגרמה b- אורביטלי ה- $HOMO$ הם האורביטלים המנוונים π_{2px} ו- π_{2p} . אורביטל

ה- $LUMO$ הוא σ_{2pz} .

F_2 - ע"פ דיאגרמה a- אורביטלי ה- $HOMO$ הם האורביטלים המנוונים π_{2px} ו- π_{2p}^* . אורביטל

ה- $LUMO$ הוא σ_{2pz}^* .

סדר קשר

שאלה מס' 5:

חשבו מהו סדר הקשר עבור המולקולות הדו- אטומיות Ne_2 , C_2 ו- F_2 . סדרו את המולקולות ע"פ יציבותן היחסית.

לא לשכוח את האלקטרונים המאוכלסים ברמות σ_{1s} ו- σ_{1s}^* .

$$Ne_2 \text{ - ע"פ דיאגרמה a: } (10-10)/2=0$$

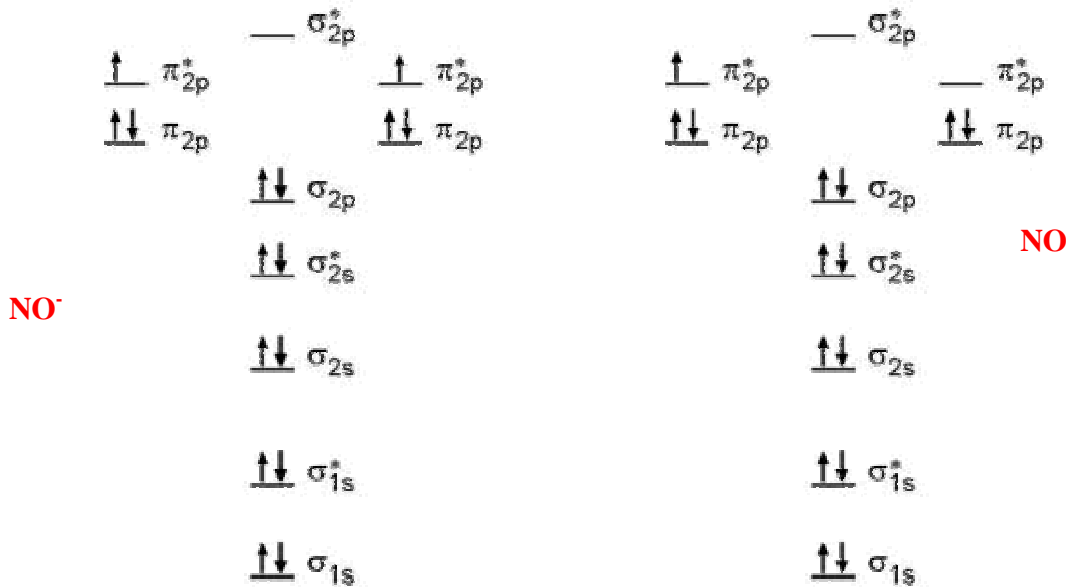
$$C_2 \text{ - ע"פ דיאגרמה b: } (8-4)/2=2$$

$$F_2 \text{ - ע"פ דיאגרמה a: } (10-8)/2=1$$

סידור ע"פ יציבות יחסית: $C_2 > F_2 > Ne_2$

שאלה מס' 6:

לפניכם דיאגרמות רמות האנרגיה של החומרים NO ו-NO⁻. מי מהחומרים יציב יותר? נמקו.



המולקולה NO יציבה יותר מן החומר NO⁻. סדר הקשר בחומר NO⁻ הוא: $(10-6)/2 = 2$.

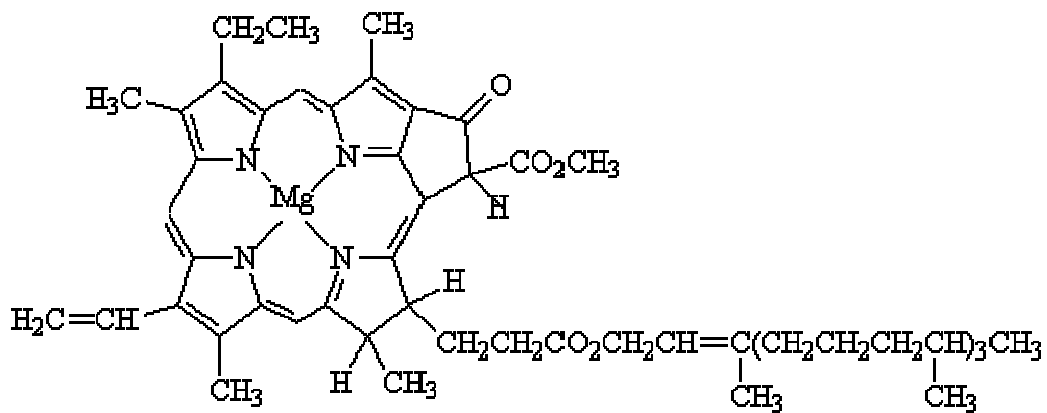
סדר הקשר במולקולה NO הוא: $(10-5)/2 = 2.5$.

ככל שסדר הקשר גדול יותר המולקולה יציבה יותר (פחות אלקטרוניים נמצאים באורביטלים אנטי קושרים).

עלי שלכת

שאלה מס' 7:

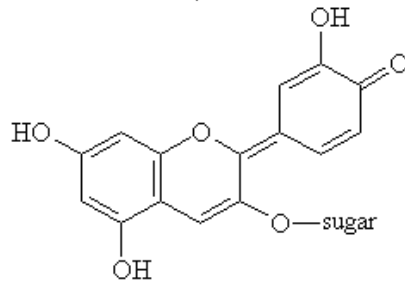
לפניכם נוסחאות של מספר חומרים צבעוניים המצויים בעלים:



Chlorophyll a

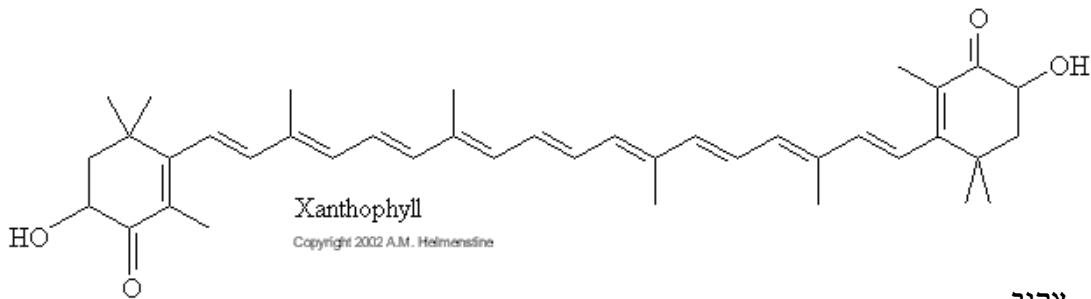
Copyright 2002 A.M. Helmenstein

ירוק



סגול

Anthocyanin



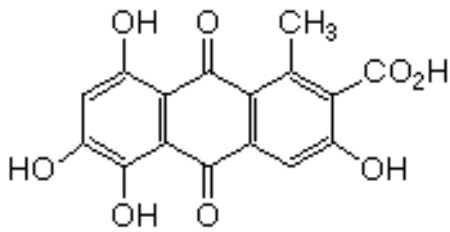
צהוב

התבוננו בנוסחאות המולקולות של שלושת החומרים הצבעוניים: האם תוכלו לחשוב על גורמים משותפים לחומרים אלה, שיסבירו מדוע כולם צבעוניים?

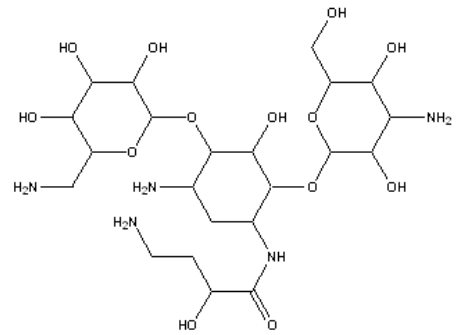
מולקולות גדולות, מולקולות אורגניות (או מולקולות המכילות אטומי פחמן ומימן רבים), מולקולות המכילות קשרים כפולים C=C רבים, מולקולות המכילות קשרים כפולים ויחידים לסירוגין. יש לדון בתשובות התלמידים רק לאחר שסיימו לענות גם על השאלה הבאה.

שאלה מס' 8:

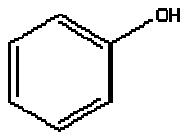
על פי תשובתכם לשאלה הקודמת, נסו לקבוע האם החומרים הבאים יהיו צבעוניים. נמקו בקצרה לגבי כל אחד מהם.



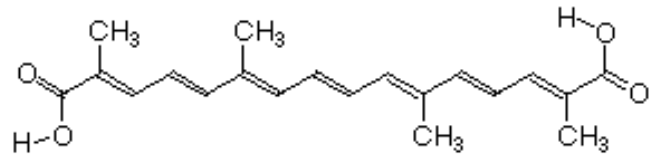
צבעוני: מולקולה אורגנית גדולה עם קשרים כפולים ויחידים לסירוגין.



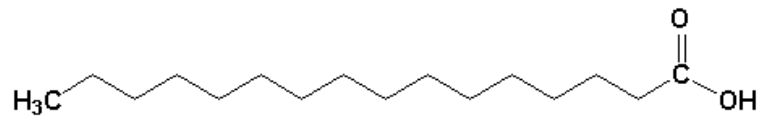
לא צבעוני. אין קשרים כפולים.



לא צבעוני. מולקולה קטנה.



צבעוני: מולקולה אורגנית גדולה עם קשרים כפולים ויחידים לסירוגין.

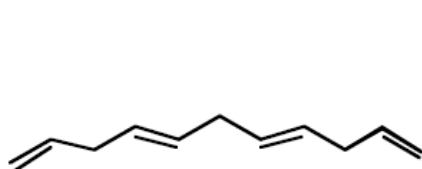


לא צבעוני. אין קשרים כפולים.

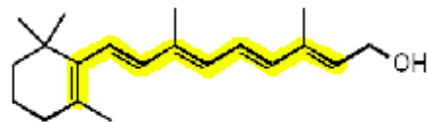
האם קיים קשר בין מבנה המולקולה לצבעה?

שאלה מס' 9:

האם המולקולות הבאות הן מולקולות מצומדות?



II



I

למולקולה I חלק מצומד (רצוי לסמן אותו עם התלמידים). מולקולה II אינה מצומדת, שכן בין כל שני קשרים כפולים ישנם שני קשרים יחידים.

אורביטלים מולקולריים של מולקולות אורגניות מצומדות – אל איתור

שאלה מס' 10:

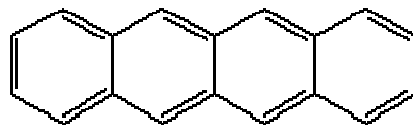
בהנחה שכל קשר כפול מצומד נוסף, מקטין את ההפרש בין ה-HOMO ל-LUMO כך שאורך הגל הגורם לעירור עולה ב-30 nm, חשבו כמה קשרים כפולים צריכים להיות במולקולה הקצרה ביותר בסדרת המולקולות המופיעה בטבלה, כדי שאורך הגל הגורם לעירור יהיה בתחום הנראה.

על פי גלגל הצבעים, אורך הגל הנמוך ביותר בתחום הנראה הוא 390nm (סגול).

למולקולה האחרונה בטבלה חמישה קשרים כפולים מצומדים והבליעה שלה באורך גל של 335nm. הוספת קשר כפול מצומד נוסף תעלה את הבליעה לאורך גל של 365nm, וקשר כפול מצומד נוסף ל-395nm. כלומר, מולקולה בעלת שבעה קשרים כפולים מצומדים תבלע בתחום הנראה.

שאלה מס' 11:

אחד מן החומרים שלפניכם הוא בעל צבע כתום-אדום. שני החומרים האחרים הם לבנים במצב צבירה מוצק. מיהו החומר הכתום? נמקו.



החומר הצבעוני הוא החומר המצוייר כאן, שלו מערכת מצומדת ארוכה. הפרש האנרגיה בין ה-HOMO ל-LUMO קטן, ואנרגיה בתחום הנראה מספיקה כדי לגרום לעירור. כאשר המולקולות בולעות בתחום הנראה, החומר יהיה צבעוני.

מהו הצבע הנראה לעינינו?

שאלה מס' 12:

הבליעה של צבע הג'ינס- אינדיגו, היא באורך גל:

- א. 750 nm ב. 500 nm ג. 600 nm ד. 520 nm

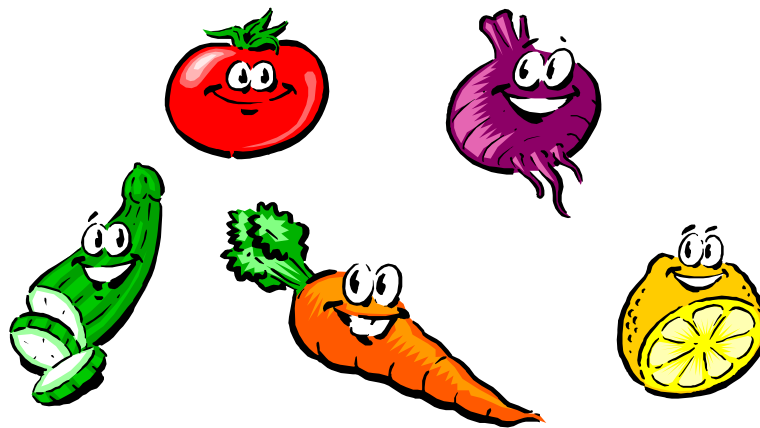
לג'ינס צבע כחול, כלומר מולקולות האינדיגו בולעות באורך גל של הצבע הכתום- המשלים לכחול. כאשר אורכי הגל הכתומים נבלעים ומוסרים מן האור הלבן, נותרים אורכי הגל הכחולים המתפזרים ומגיעים לעינינו. אורך הגל היחיד, ע"פ גלגל הצבעים, בתחום הכתום הוא 600nm.

שאלה מס' 13:

ליקופן (*lycopene*) נמצא במגוון ירקות ופירות.



לליקופן בליעה חזקה ב- 505nm. קבעו מי מהירקות והפירות הבאים מכיל ליקופן.



ע"פ גלגל הצבעים, בליעה ב- 505nm נמצאת בתחום הירוק.

הצבע המשלים של הירוק הוא האדום, ולכן לליקופן צבע אדום והירק הוא:

לקריאה נוספת על הליקופן:

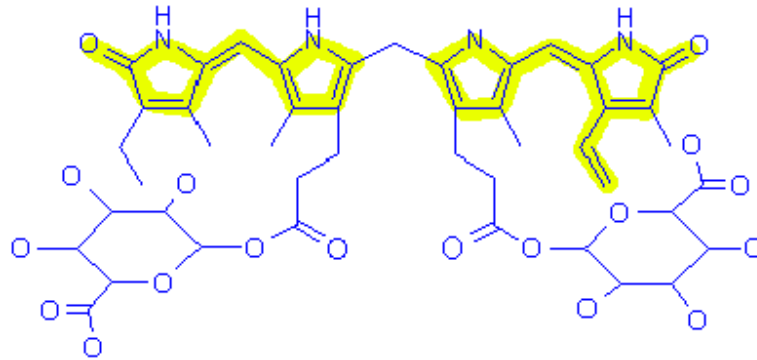
http://www.sciencenews.org/pages/sn_arc97/7_19_97/food.htm



ועוד קצת על צבע...

שאלה מס' 14:

האם אתם מזהים את הכרומופור/ים במולקולה שלפניכם?



למולקולה המצוירת שני כרומופורים, ע"פ המסומן. (זוג האלקטרונים החופשיים שעל כל חנקן, משתתף אף הוא בצימוד).

פנולפתלאין - מסגול לחסר צבע ובחזרה

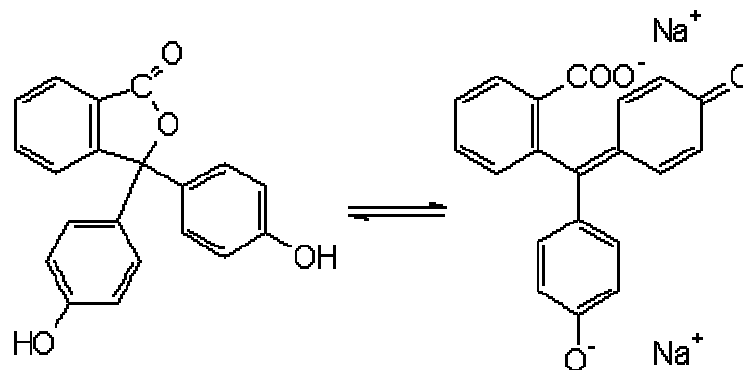
שאלה מס' 15:

פנולפתלאין הוא אינדיקטור חסר צבע בתמיסה חומצית, ובעל צבע ורוד-סגול בתמיסה בסיסית.

מבנה האינדיקטור משתנה עם השינוי ב-PH.

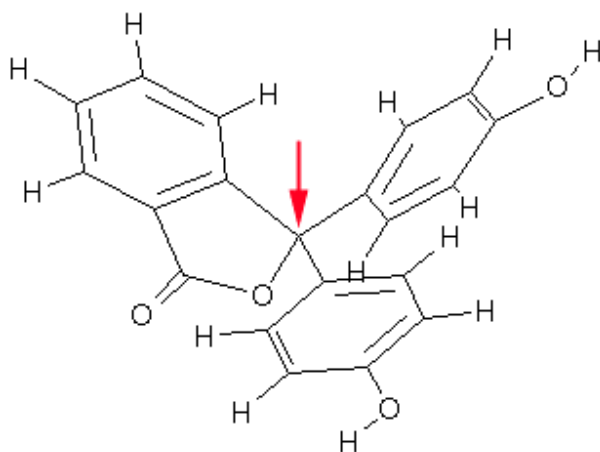
התבוננו בשתי נוסחאות המבנה שלפניכם וקבעו: מי הוא המבנה הקיים בתמיסה החומצית ומי

בבסיסית? הסבירו. התייחסו לכרומופור במולקולות.



בציור הימני הכרומופור במולקולה ארוך יותר, ולכן מולקולות אלה תבלענה בתחום הנראה, ובמקרה זה נקבל צבע ורוד- סגול. ע"פ הנתונים זהו המבנה בסביבה הבסיסית.
בציור השמאלי, בסביבה החומצית, הקשר הכפול במרכז נפתח בגלל יצירת הטבעת המחומשת, הכרומופור קצר ומולקולות אלה לא תבלענה בתחום הנראה. החומר יהיה חסר צבע כשהוא מומס בתמיסה.

כדאי לשים לב לכך שבציור הימני המולקולה מישורית.
בציור השמאלי החלק המרכזי כבר אינו מישורי, כפי שנראה בציור למטה:



מקורות אינטרנט להעשרה:

צבעים בראי ההסטוריה

על ההיסטוריה ומעט על הכימיה של צבעים, ניתן לקרוא באתר: <http://webexhibits.org/pigments>
"Pigments through the ages: Pigments in paintings- how artists have colored our lives..."

להעשרה בנושא הג'ינס והאינדיגו ניתן להיעזר בדף העבודה "מדוע הג'ינס דוהה?" שכתבה רותי שטנגר, הנמצא באתר: <http://www.mkm-haifa.co.il/schools/ironig/chemistry/indigo.htm>
ובעיתון "על-כימיה", מס' 6, אוקטובר 2004, באתר:
<http://stwww.weizmann.ac.il/g-chem/center/iton/6/tikshuv.html>

עלי שלכת

על צבעי השלכת ניתן לקרוא במאמר בשם זה שכתבה דבורה קצביץ, בעיתון "על כימיה", מס' 8, ספטמבר 2005, באתר: <http://stwww.weizmann.ac.il/g-chem/center/iton/8/shalechet.html>

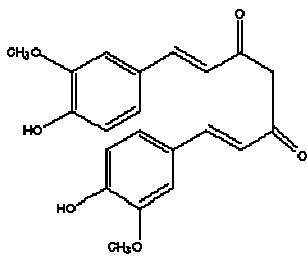
ניתן לבצע, בשלב זה של הלמידה, את הניסוי "מלחמת החמאה במרגרינה" שכתבה רותי שטנגר, במקום הניסוי על מיצוי צבענים מעלים. הניסוי נמצא באתר:
<http://www.mkm-haifa.co.il/schools/ironig/chemistry/11marg.htm>
ניסוי זה הוא ברמה 1 ע"פ הסיווג של יחידת המעבדה החדשה. הניסוי עוסק בצבעי מאכל טבעיים וסינתטיים.

לאחר שהתלמידים מבצעים את הניסוי על כל שלביו ואת הדו"ח, יש לחלק להם את השאלונים הרצ"ב, העוסקים בקשר בין מבנה המולקולות לצבע החומר. יש לתת לתלמידים את השאלונים אחד לאחר השני. יש לאסוף את השאלון הראשון ורק לאחר מכן למסור להם את השאלון השני.

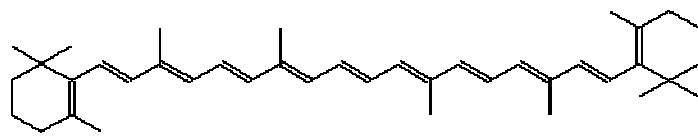
שאלון סיכום "מלחמת החמאה במרגרינה"

שם: _____

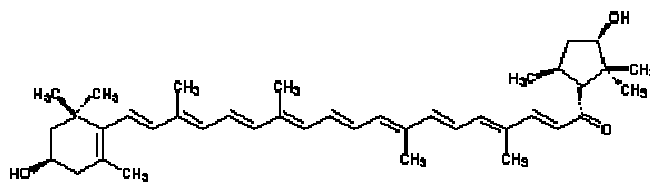
לפניכם חומרי הצבע בהם נתקלתם במהלך העבודה במעבדה ובאינטרנט. האם תוכלו לחשוב על גורמים משותפים לחומרים אלה, שיסבירו מדוע כולם צבעוניים? רשמו כל גורם שנראה לכם רלוונטי. השתדלו לרשום לפחות שלושה גורמים.



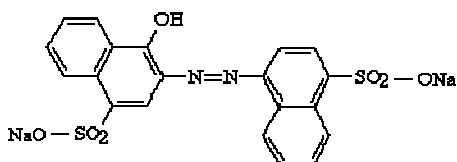
Curcumin



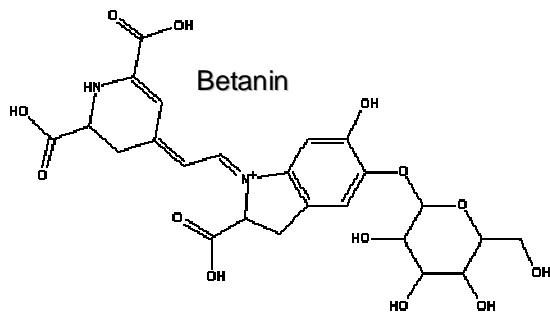
β- carotene



Capsanthin



E122, Azorubin, carmoisine

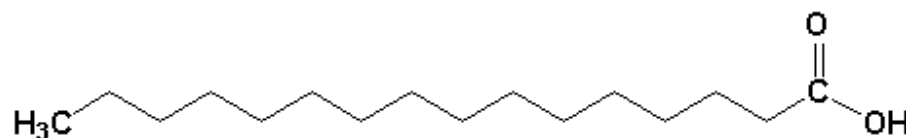
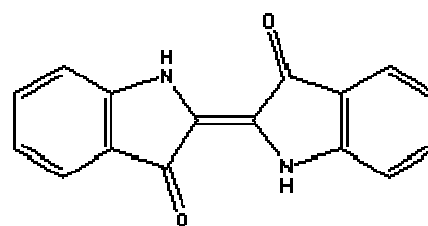
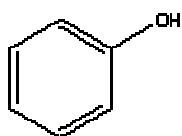
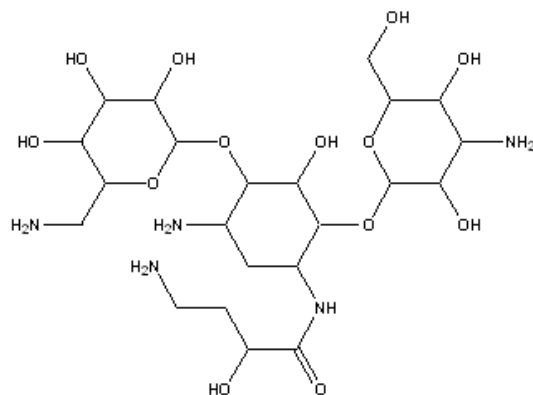
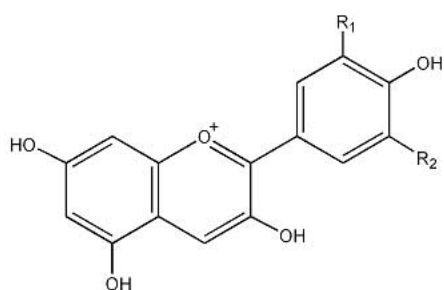


Betanin

שאלון סיכום "מלחמת החמאה במרגרינה" - המשך

שם: _____

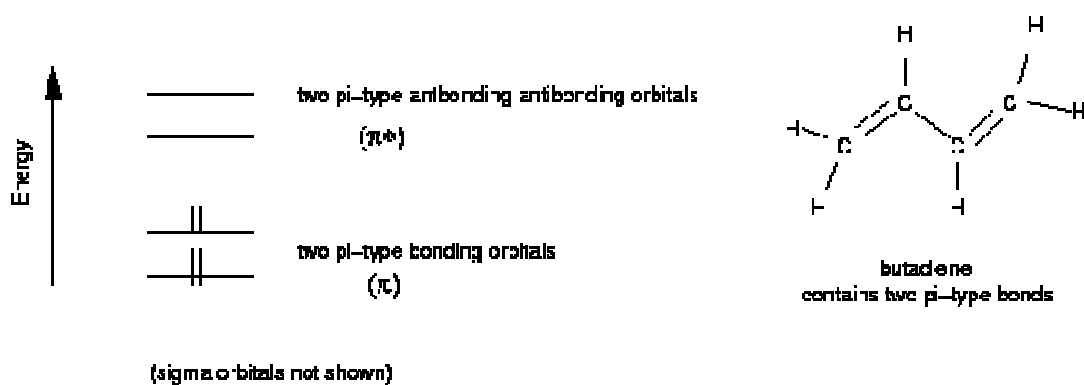
האם החומרים הבאים יהיו צבעוניים לדעתכם? הסבירו בקצרה מתחת לכל אחד מהם.



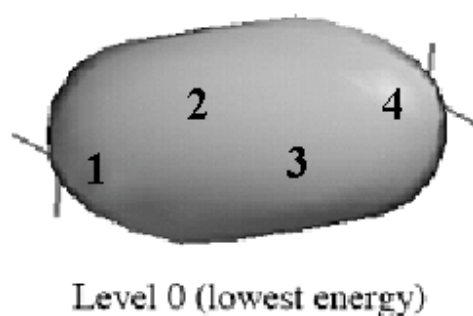
אורביטלים מולקולריים של מולקולות אורגניות מצומדות – אל איתור

מהי צורתם של אורביטלים מולקולריים של מולקולות מצומדות?
 כדוגמה, נסתכל על החומר בוטאדיאן.

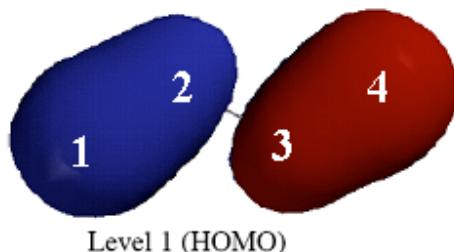
לפנינו דיאגרמת של חלק מרמות האנרגיה של בוטאדיאן. דיאגרמה זו מציגה את אורביטלי ה- π בלבד.



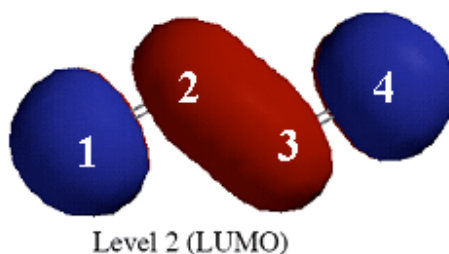
מהי צורתם של ארבעת האורביטלים שבדיאגרמה?
 הציורים הבאים מראים את צפיפות האלקטרונים של ארבעת האורביטלים:



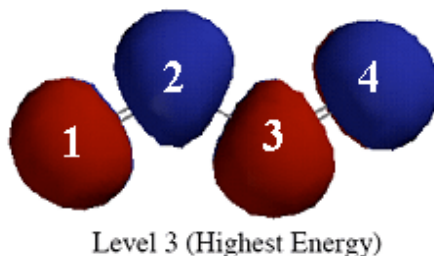
לאורביטל הנמוך ביותר באנרגיה אין מישורי צומת. אורביטל זה פרוש על פני כל המולקולה. צפיפות האלקטרונים שווה לאורך כל שלד המולקולה המצומדת, וכמובן גם בין ארבעת אטומי הפחמן. צפיפות אלקטרונים גבוהה בין האטומים, יוצרת משיכה בין גרעיני האטומים לאלקטרונים - כלומר קשר כימי.



האורביטל הגבוה יותר באנרגיה, אורביטל ה-HOMO, הוא בעל מישור צומת אחד (בין פחמן מספר 2 לפחמן מספר 3), אך צפיפות אלקטרונים גבוהה בין פחמן מספר 1 לפחמן מספר 2, ובין פחמן מספר 3 לפחמן מספר 4.



האורביטל הבא, בעל אנרגיה גבוהה יותר, הוא בעל שני מישורי צומת. זהו אורביטל ה-LUMO. צפיפות האלקטרונים גבוהה רק בין פחמן 2 לפחמן 3, אך זניחה בין פחמן 1 לפחמן 2, ובין פחמן 3 לפחמן 4. במקרים שבהם צפיפות אלקטרונים בין האטומים נמוכה, נוצרת דחייה בין גרעיני האטומים.



האורביטל הגבוה ביותר באנרגיה מבין הארבעה, הוא אורביטל בעל שלושה מישורי צומת. צפיפות האלקטרונים בין כל הפחמנים זניחה.

מהו הצבע הנראה לעינינו?

חוקי וודוארד-פיזר (Woodward-Fieser) לחישוב λ_{\max} של חומרים מצומדים

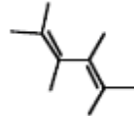
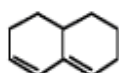
כפי שקראתם בפרק הראשון, לאטומים ויונים חד אטומיים ספקטרום קווי- כלומר, בליעה באורכי גל בודדים בלבד. לעומת זאת, חומר מולקולרי בולע בתחום רחב של אורכי גל, כפי שראינו בספקטרה הבליעה של בטה- קרוטן וליקופן.

את הספקטרום קובעים בעזרת הספקטרופוטומטר- מכשיר המשנה בצורה אוטומטית את אורך הגל, ומודד מהי הבליעה של החומר בכל אחד מאורכי הגל הנמדדים. הפלט מן המכשיר הוא ספקטרום הבליעה. בספקטרום הבליעה ישנם מספר שיאים, באורכי הגל שבהם הבליעה גבוהה במיוחד. האם ניתן למצוא את אורכי הגל המתאים לעירור $\pi \rightarrow \pi^*$ מבלי לערוך מדידה בספקטרופוטומטר?

וודוארד ופיזר ניסחו בשנות הארבעים סדרת כללים אמפיריים שבעזרתם ניתן להעריך במקרים רבים את אורך הגל λ_{\max} השייך לעירור $\pi \rightarrow \pi^*$, כלומר, אורך הגל המקסימלי שבו מתרחשת הבליעה של החומר המצומד (אורך הגל של השיא הגבוה ביותר בספקטרום).

נכיר את סדרת החוקים, ונלמד כיצד ניתן להעריך את λ_{\max} בעזרתם.

שלב 1: בחירת מערכת הבסיס- אחת משלוש האפשרויות הבאות:



זוג קשרים
כפולים מצומדים
בטבעת אחת
(homoannular)

זוג קשרים
כפולים מצומדים
בשתי טבעות
(heteroannular)

זוג קשרים
כפולים
מצומדים
בשרשרת
(acyclic)

שלב 2: תרומת מערכת הבסיס ל- λ_{\max} :

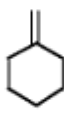
253 nm

214 nm

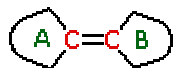
217 nm

שלב 3: תוספות ל- λ_{\max} :

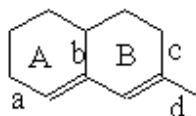
התוספת ל- λ_{\max} ב- nm	הסבר
+30	כל קשר כפול נוסף המאריך את הצימוד
+5	כל קשר לקבוצה אלקילית ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_3$) וכו' או המשך שרשרת
+6	כל קשר לקבוצה אלקוקסית ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$) וכו'
+5	כל קשר לכלור או לברום ($-\text{Br}$, $-\text{Cl}$)
+5	כל קשר כפול מחוץ לטבעת (אקזוציקלי)



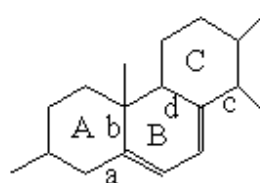
שימו לב: בציור התחתון, הקשר הכפול הוא אקזוציקלי גם לטבעת A וגם לטבעת B, ולכן הוא מוסיף $2 \times 5 = 10 \text{ nm}$ לחישוב λ_{\max}



דוגמאות לחישוב:



1



2

במולקולה מס' 1, מערכת הבסיס היא זוג קשרים כפולים מצומדים בשתי טבעות (heteroannular), והיא תורמת 214 nm.

לכרומופור קשר לקבוצה אלקילית אחת (מסומנת באות d), ושלושה קשרים להמשכי הטבעות (המסומנים באותיות a, b, c). כל קבוצה כזאת תורמת 5 nm, כלומר, סה"כ תוספת של 20 nm.

הקשר הכפול שבטבעת A הוא אקזציקלי לטבעת B- תוספת של 5 nm נוספים.

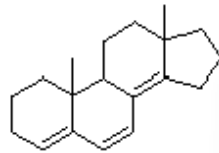
$$\lambda_{\max} = 214 + 4 \times 5 + 5 = 239 \text{ nm} \text{ סה"כ}$$

במולקולה מס' 2, מערכת הבסיס היא זוג קשרים כפולים מצומדים בטבעת אחת, (homoannular), והיא תורמת 253 nm.

לכרומופור קשר לארבעה קשרים להמשכי הטבעת (מסומנים באותיות a, b, c, d). כל קבוצה כזאת תורמת 5 nm, כלומר, סה"כ תוספת של 20 nm.

קשר כפול אחד בטבעת B הוא אקזציקלי לטבעת A, והקשר הכפול השני שבטבעת, הוא אקזציקלי לטבעת C. סה"כ תוספת של 10 nm.

$$\lambda_{\max} = 253 + 4 \times 5 + 2 \times 5 = 283 \text{ nm} \text{ סה"כ}$$



3

במולקולה מס' 3, מערכת הבסיס היא זוג קשרים כפולים מצומדים בשתי טבעות (heteroannular), והיא תורמת 214 nm.

ישנו קשר כפול נוסף המאריך את הצימוד ותורם 30 nm.

למערכת המצומדת הזאת קשרים לחמישה המשכי שרשרת- תרומה של 25 nm.

שלושה קשרים כפולים אקזציקליים- תרומה של 15 nm.

$$\lambda_{\max} = 214 + 30 + 25 + 15 = 294 \text{ nm} \text{ סה"כ}$$



פעילות באתר:

התבוננו באתר:

http://www.webschool.bc.ca/ubcpharm/theory/theory/woodwards_rules/using_rules.html

שימו את הסמן על אחד מהפריטים המופיעים בסרגל מצד ימין, ועקבו אחר הסימונים בציור המולקולה ובחלון הירוק שמתחתיה.

דוגמאות נוספות לחישוב:

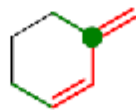
מערכת הבסיס מסומנת באדום, התוספות - בירוק, וחלקים שאינם תורמים לבליעה - בשחור.



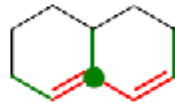
$$214 + 5 = 219 \text{ nm}$$



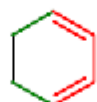
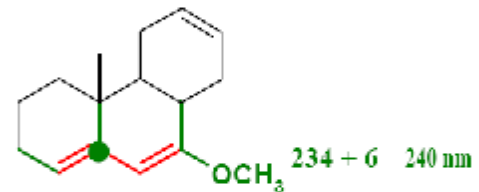
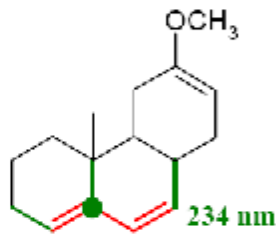
$$214 + 30 = 244 \text{ nm}$$



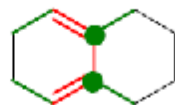
$$214 + 2 \times 5 + 5 = 229 \text{ nm}$$



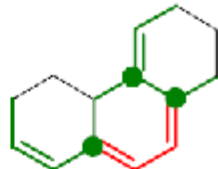
$$214 + 3 \times 5 + 5 = 234 \text{ nm}$$



$$253 + 2 \times 5 = 263 \text{ nm}$$

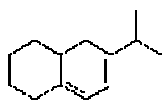


$$253 + 4 \times 5 + 2 \times 5 = 283 \text{ nm}$$

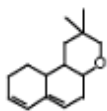


$$253 + 5 \times 5 + 3 \times 5 + 2 \times 30 = 353 \text{ nm}$$

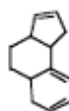
חשבו את λ_{\max} עבור המולקולות הבאות:



(278 nm



234 nm



273 nm

(תשובות: