

Σχέσεις μεταξύ χημικής συντάξεως καί χρώματος εἰς ὀργανικὰς ἐνώσεις *

Ὑπὸ Θ. Ν. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ Δρ. Χημικοῦ

(Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημείας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν)

Ὡς γνωστὸν ὑπὸ τὴν ἔννοιαν χρώμα, ἐννοοῦμεν τὴν ἐξωτερικεῦσιν τῆς ιδιότητος μιᾶς οὐσίας νὰ ἀπορροφᾷ φῶς κατὰ προτίμησιν εἰς τὴν ὄρατὴν περιοχὴν τοῦ φάσματος. Δι' ἀπορροφήσεως μιᾶς στενῆς περιοχῆς τοῦ φάσματος, ἡ οὐσία ἐμφανίζεται εἰς τὸ διερχόμενον φῶς μὲ χρῶμα συμπληρωματικὸν τοῦ ἀπορροφηθέντος, ὡς ὁ παραπλευρῶς πίναξ δεικνύει. Μετατόπισιν τῆς ἀπορροφήσεως πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος, δηλ. μετάβασιν ἀπὸ τοῦ κίτρινου διὰ τοῦ ἐρυθροῦ καὶ κυανοῦ πρὸς τὸ πράσινον, χαρακτη-

Φασματικὴ περιοχή εἰς Å	Χρῶμα φάσματος	Συμπληρωματικὸν χρῶμα
4000—4350	ἰῶδες	κιτρινοπράσινον
4350—4800	κυανοῦν	κίτρινον
4800—4900	πρασινोकῦανον	πορτοκαλιόχρουν
4900—5000	κυανοπράσινον	ἐρυθρὸν
5000—5600	πράσινον	πορφυροῦν
5600—5800	κιτρινοπράσινον	ἰῶδες
5800—5950	κίτρινον	κυανοῦν
5950—6050	πορτοκαλιόχρουν	πρασινोकῦανον
6500—7500	ἐρυθρὸν	κυανοπράσινον

* Διάλεξις γενομένη εἰς τὸ ἀμφιθέατρον τοῦ Χημείου
τῶν 19—3—47.

ρίζομεν ως βαθυχρωμίαν (αύξεις βαθύτης), τὸ ἀντίστροφον δὲ ὡς ὑποχρωμίαν. Ἡ ένταση τοῦ χρώματος οὐδεμίαν φυσικὰ σχέσιν ἔχει μετὴν βαθυχρωμίαν ἢ ὑποχρωμίαν.

Μίαν περισσότερον ἀντικειμενικὴν ἔκφρασιν τῆς ἀπορροφῆσεως τοῦ φωτὸς μᾶς δίδει ἡ καμπύλη τῆς ἀπορροφῆσεως, δηλ. ὁ συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως ὡς συνάρτησις τοῦ μήκους κύματος. Οὗτος δίδεται

$$\kappa = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}, \quad \epsilon = \frac{1}{dm} \log \frac{I_0}{I}$$

ὅπου κ ὁ συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως, ε ὁ μοριακὸς συντελεστὴς ἀπορροφῆσεως, d ἡ πυκνότης, m τὸ μοριακὸν βάρος, I₀ καὶ I ἡ ένταση τῆς προσπιπτούσης καὶ τῆς διερχομένης ἀκτινοβολίας.

I. Ἐξέλιξις τῶν χημικῶν ἀπόψεων περὶ χρώματος.

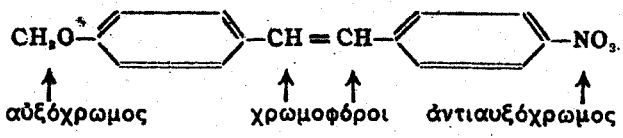
Τὸ πρόβλημα τῆς ἐξαρτήσεως μεταξὺ χημικῆς συντάξεως καὶ χρώματος ἐμφανίζεται ἀπὸ καθαρῶς χημικῆς πλευρᾶς, κατὰ τὰ τέλη τοῦ παρελθόντος αἰῶνος, ὅτε οἱ Graebe καὶ Liebermann (1868) διείδον μίαν ἐξάρτησιν μεταξὺ χρώματος καὶ τῶν ἀκορέστων ἐνώσεων τῆς Ὄργανικῆς Χημείας. Ἐν συνεχείᾳ ὁ Witt διετύπωσεν τὴν γνώσιν τὴν θεωρίαν περὶ χρωμοφόρων καὶ ἀξοχρόμων ὁμάδων. Συσφῶρευσις χρωμοφόρων ὁμάδων ἐμφανίζει τὸ φαινόμενον τῆς βαθυχρωμίας. Ὁ Pfeiffer προσέθεσεν εἰς τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt τὰς μετὰ τρισθενῆς ἀτομον C ἐλευθέρως ἀρωματικὰς ρίζας.

Ὁ Diltthey ἠρμήνευσε τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt ὡς ὁμάδας περιεχοῦσας συνομοταγῶς ἀκόρεστον ἄτομον. Τὸ ἐν λόγῳ ἄτομον συνδέεται ἀηλαθῆ μετὰ ὀλιγώτερα γειτονικά ἄτομα, ἀφ' ὅτι ἀπαιτεῖ ὁ μέγιστος συνομοταγῆς ἀριθμὸς, ὁ ὁποῖος εἰς τὸν ἀνθρακα εἶναι 4.

Ἡ δρᾶσις τῶν χρωμοφόρων εἶναι σχετικῶς μικρὰ εἰς μὴ ἀλατοειδεῖς ἐνώσεις. Ἡ μετάβασις εἰς τὴν ἰονικὴν κατάστασιν συνοδεύεται μετὰ βαθύτητα χρώματος, ὡς καὶ αὐξῆσιν εἰς τὴν έντασιν τοῦ χρώματος.

Ὁ Wizinger διεπίστωσεν, ὅτι ἡ δρᾶσις τῶν ἀξοχρόμων τοῦ Witt εἶναι σχηματικῶς μόνον εἰς χρωμοφόρα κατιόντα, ἐπενεργούσα ἐπὶ τῆς βαθύτης καὶ τῆς έντάσεως τοῦ χρώματος καὶ τῆς σταθερότητος τῆς ἰονικῆς (θετικῆς) καταστάσεως. Εἰσήχθη ἐπίσης ἡ ἔννοια τῆς ἀντιαυχοχρώμου ὁμάδος, τῆς ὁποίας ἡ δρᾶσις εἶναι ἀνάλογος τῆς ἀξοχρόμου ἐπὶ χρωμοφόρων ἀνιόντων. Ὁμάδες ἀντιαυχοχρωμοὶ εἶναι -N=O, -NO₂, -N=N-, >C=O, δηλ. ὅμοιαί πρὸς τὰς χρωμοφόρους τοῦ Witt.

Ἐκπεφρασμένα χρωστικά ἰδιότητες ἠλεκτρικῶς οὐδετέρων μορίων, ἐρμήνεύονται κατὰ τὴν θεωρίαν τῶν Diltthey-Wizinger διὰ μιᾶς ἐνδομοριακῆς ἰονικῆς καταστάσεως, ἐπιτυγχανομένης διὰ τῆς δρᾶσεως μιᾶς ἀξοχρόμου καὶ μιᾶς ἀντιαυχοχρόμου ἐπὶ δύο συνομοταγῶς ἀκόρεστον χρωμοφόρων ἀτόμων, π. χ. π-μεθοξυ π-νιτροσιλβένιον.



Διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τῆς κινουειδοῦς συντάξεως ἐπεχειρήθη ἡ ἐρμηνεία τῶν ἐξαιρετικῶν χρωστικῶν ἰδιοτήτων τῶν κινόνων καὶ τῶν παρομοίων ἐνώσεων.

Ὁ Baeyer διετύπωσε τὴν γνώμην μιᾶς ῥοῆς μεταξὺ κινουειδοῦς καὶ βενζοειδοῦς καταστάσεως, ὁ δὲ Willstätter τὴν ἡμικινουειδῆ ἀρχήν, δηλ. μίαν κατανομήν τῆς κινουειδοῦς συντάξεως ἐπὶ ὄλων τῶν πυρήνων.

Τέλος ὁ Burg παραδέχεται μίαν ἐναλλασσομένην κατάστασιν φορτίσεως ὡς καὶ μίαν ἐναλλαγὴν κινου-

ειδοῦς καὶ βενζοειδοῦς καταστάσεως ἢ παραδὲ αὕτη φαίνεται ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως πλέον σταθετέρα.

II. Ἀπορρόφησις φωτὸς εἰς ἀπλᾶ μόρια.

Ἐκτὸς τῶν χημικῶν θεωριῶν ὡς πρὸς τὴν ἐκ τῆσιν χρώματος—χημικῆς συντάξεως, ἀνεπτύχθη ἑνωρὶς φυσικαὶ θεωρίαι ὡς πρὸς τὸν ἰδιόρρυθμον-χανισμὸν τῆς ἀπορροφῆσεως.

Κατὰ τὴν κλασσικὴν θεωρίαν τῶν Stark, Lore Drude ἀπαραίτητος προϋπόθεσις πρὸς ἀπορρόφην ἠλεκτρομαγνητικῆς ἀκτινοβολίας εἶναι ἡ ὑπαρξις τὸ μόριον ἐνὸς δονουμένου συστήματος, ὁ ὅποιος διὰ συντονισμοῦ πρὸς τὴν προσπιπτούσαν ἀκτινοβολίαν νὰ διεγείρεται καὶ ἐπομένως νὰ προσλαμβῇ ἐνέργειαν.

Κατὰ τοῦ Lorentz καὶ Drude διὰ τὴν ἀπορροφῆσιν εἰς τὴν ὁρατὴν καὶ ὑπεριώδη περιοχὴν τοῦ φάσματος εἶναι ἀπαραίτητος ἡ ὑπαρξις ἐλαφρῶν ματιδίων, δηλ. τῶν ἠλεκτρονίων, καὶ μάλιστα μᾶλλον χαλαρῶς συνδεδεμένων, τὰ ὁποῖα ὄντι τὸν ἀμοιβαῖον δεσμὸν καὶ γενικῶς τὴν ἀνοικοδομῆσιν τοῦ μορίου. Ἡ ἀπορρόφησις εἰς τὸ ὑπερέρου ἀνάγεται εἰς δονήσεις τῶν ατόμων.

Κατὰ τὴν θεωρίαν τοῦ Drude ἂ δονήσεις τῶν ἠλεκτρονίων ἀποσβέννυνται ἰσχυρῶς, λόγῳ ἀκτινοφάνειας καὶ μεταπηδήσεως τῆς ἐνεργείας τούτων ἐπὶ δονουμένων ατόμων. Κατὰ τὸν Drude ἡ ἰσχύς ἀπορροφῆσεως ἐνὸς δονουμένου ἠλεκτρονίου εἰς περιοχὴν τῶν 2000 cm⁻¹ ἀνέρχεται εἰς ε=10¹⁰.

Ἡ κλασσικὴ αὕτη ἀποψις τῆς ἀπορροφῆσεως δονουμένων ἠλεκτρονίων ὁπότε σημαντικὴν μὴ βολὴν διὰ τῆς εἰσαγωγῆς κβαντοθεωρητικῶν ἠψων ὑπὸ τοῦ Bohr. Συμφώνως πρὸς αὐτάς, διὰ ἠλεκτρόνια τῶν ατόμων καὶ τῶν μορίων ὄφισται σεῖρὰ μονίμων καταστάσεων κινήσεως διαφόρου νεργητικοῦ περιεχομένου. Ἡ κατάστασις ἐλαχίστης ἐνεργείας E₀ εἶναι ἡ βασικὴ κατάσταση, εἰς τὴν πολεὰ τὸ σύστημα εὑρίσκεται ὑπὸ κανονικοῦ δρᾶσεως. Τὰς καταστάσεις E₁, E₂, ... μεγαλυτέρας ἐνεργείας, δηλ. τὰς καταστάσεις ἐν διεγέρσει, δύναται νὰ εἰέλθῃ τὸ δονουόμενον ἄτομον ὑπὸ τῆς ἐπίδρασιν προσπιπτούσης ἀκτινοβολίας. Ἄφοῦ τὸ φῶς σπλητος ν ἀπορροφᾶται κατὰ κβάντια hν, ἔχομεν τὸν νόμον τῆς διατηρήσεως τῆς ἐνεργείας hν =

$$E_0 \text{ καὶ ἐπομένως } \nu = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad \eta \lambda = \frac{c \cdot h}{E_1 - E_0}$$

Ἡ θέσις τῆς ἀπορροφῆσεως ἐπομένως θὰ ἐξαρτῆ ἀπὸ τὴν διαφορὰν E₁-E₀. Τοῦτο σημαίνει χαλαρῶς συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια, κατὰ τὴν κλασσικὴν ἀποψιν κατέχουν ἰδιαιτέρας χαμηλὰς ἐνέργειας ἢ κατὰ τὴν κλασσικὴν τοιαύτην δοσὶν βραδέως.

Καὶ ἀπὸ τὰς δύο ἀπόψεις προκύπτει, ὅτι δονουόμενος εἶναι ὁ δεσμὸς μεταξὺ τῶν ἠλεκτρονίων εἰς ἓν μόριον, τοσοῦτον ἢ ἀπορρόφησις ἀρχεται ἀπὸ μεγαλύτερα μήκη κύματος καὶ ἀντιθέτως. Οὗτοι καιολογεῖται ἡ ἐμφάνισις τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς παραφῶσιν εἰς περιοχὴν μικροτέρων τῶν 1800 Å, δονουμένου ὅτι εἰς ταύτας ἔχομεν ἓνα σχηματισμὸν ἠλεκτρονίων σθένους περὶ ἕκαστον ἄτομον ἑκάστον, ποῦ ἀποτελεῖ κατὰ Lewis ἓνα εὐσταθεῶς ἀ-



Κάθε διατάραξις τοῦ εὐσταθοῦς τούτου σχηματισμοῦ ἢ ἔστω τῆς συμμετρίας ὁδηγεῖ εἰς δημιουργίαν πλέον ἐκινητῶν ἠλεκτρονίων καὶ ἐπομένως εἰς τατόπιον τοῦ φάσματος πρὸς μεγάλα μήκη κύματος.

Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ θέσις τῆς ἀπορροφῆσεως

φάσμα είναι συνάρτησις του είδους του δεσμού μεταξύ των ατόμων, της αμοιβαίας θέσεως των ατόμων εν τῷ μορίῳ καὶ γενικῶς τῆς δομῆς του μορίου. Πιοσπαιτέρως πολὺπλοκος ὡς ἐκ τούτου εἶναι ἡ μελέτη τῆς ἀπορροφῆσεως τῶν ἐνώσεων τῆς Ὀργανικῆς Χημείας καὶ δὴ τῶν μετὰ πολλαπλοῦ δεσμοῦ. Ἡ ἤδη παρατηρηθεῖσα ἀπὸ καθαρώς χημικῆς πλευρᾶς ἐξάρτησις τῆς ἀπορροφῆσεως, ἐπομένως τοῦ χρώματος τῶν ὀργανικῶν ἐνώσεων, ἀπὸ τὸν ἀκόρεστον χαρακτήρα τούτων, ἔδωσε λαβὴν εἰς μίαν πληρεστέραν ἀπὸ φυσικῆς ἀπόψεως ἐξέτασιν καὶ ἐρμηνείαν τοῦ λεγομένου διπλοῦ δεσμοῦ, ὡς καὶ τῶν διαφόρων συνθέσεων τούτου.

Ὁ διπλοῦς δεσμός μεταξύ δύο ατόμων ἀνθρακος κατὰ τὴν ἠλεκτρονιακὴν ἀποψιν καὶ κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὸν ἀπλοῦν ἀτομικὸν δεσμόν, δηλοῦται διὰ δύο ἠλεκτρονίων ζευγῶν μεταξύ τῶν ατόμων ἀνθρακος, δηλ. C : C.

Ἡ παράστασις αὕτη οὐδεμίαν διάκρισιν κάμνει μεταξύ τῶν δύο τούτων ἠλεκτρονιακῶν ζευγῶν, καίτοι ἀπὸ πολλὰς ἰδιότητάς εἶναι καταφανῆς ἡ διαφορὰ μεταξύ αὐτῶν. Τὸ πρόβλημα γενικῶς τοῦ δεσμοῦ ἐν κατώρθωσιν δὲ ἐρμηνεύσῃ ἡ ἀτομικὴ θεωρία τοῦ Bohr. Τούτο ἐπετεύχθη κυρίως ἀπὸ τὰς νεωτέρας φαντοθεωρίας καὶ ἰδιαιτέρως τῆς κυματομηχανικῆς. Ἀπὸ ἀπόψεως κυματομηχανικῆς ἡ ἔρευνα τοῦ

C=C ἀπέδωσε τὰ ἑξῆς : Εἰς ἓνα τοιοῦτον δε-

σμὸν δέον νὰ γίνῃ διάκρισις μεταξύ δύο ἠλεκτρονιακῶν καταστάσεων ἢ ἀπλούστερον (ὄχι ὅμως ὀρθώτερον) μεταξύ δύο ζευγῶν ἠλεκτρονίων. Ἐνας μεμονωμένος διπλοῦς δεσμός περιέχει ἓνα ζεύγος ἠλεκτρονίων 1ου εἴδους καὶ ἕτερον 2ου εἴδους ἀμφότερα μετὰ ἀντιπαράλληλον ἴδιαν περιστροφὴν (Spin).

Τὰ ἠλεκτρόνια 1ου εἴδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις καὶ ἐπομένως κατανομὴν φορτίου συμμετρικὴν ἐκ περιστροφῆς. Εἰς τὸν ἀπλοῦν δεσμόν μόνον τοιοῦτου εἴδους ἠλεκτρόνια ὑπάρχουν.

Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους ἔχουν ἰδιοσυναρτήσεις καὶ συμμετρικὰς (ἀντίσυμμετρικὰς) περὶ τὴν κατεύθυνσιν συνδέσεως.


Ἐφ' ὅσον τὸ μόριον τὸ φέρει τὸν διπλοῦν δεσμόν εἶναι ἐπίπεδον διάταξιν τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους γύρω τὴν ἐλαχίστην ἐνέργειαν. Τούτο σημαίνει ὅτι ἐπίπεδος διάταξις εἶναι ἡ πλέον σταθερά.

Τὰ ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους εἶναι ὀλιγώτερον σταθερῶς συνδεδεμένα ἀπὸ τὰ τοῦ 1ου εἴδους, καθόσον κατανέμεται τὸ φορτίον τῶν κατὰ τοιοῦτον τρόπον ὥστε τὰ ὑπόλοιπα ἠλεκτρόνια νὰ προστατεύονται ἰσχυρότερον ἀπὸ τὸ ἔλκον πεδίων τοῦ πυρήνους. Τὸ ἀποτέλεσμα συμβαίνει εἰς τὰ ἠλεκτρόνια τοῦ 1ου εἴδους. Αὐτὸ ἀκριβῶς εἶναι ἡ αἰτία τῆς ἐμφανίσεως τῆς ἀπορροφῆσεως εἰς τὰς ἀκόρεστους καὶ ἀρωματικὰς ἐνώσεις εἰς μεγαλύτερα μήκη κύματος ἢ εἰς τὰς κεκορεσμένας. Δυνάμεθα δηλ. νὰ εἰπώμεν ὅτι τὰ χαλαρότερα συνδεδεμένα ἠλεκτρόνια 2ου εἴδους συνδέονται ἀσθενέστερον πρὸς τὰ άτομα καὶ ἐπομένως τὰ άτομα συγκρατοῦνται ἀμοιβαίως ἀσθενέστερον. Ὁμοίως γὰρ καὶ τὰ ἠλεκτρόνια ταῦτα κατὰ Hand π-ἠλεκτρόνια, τοῦ δὲ 1ου εἴδους ὡς σ-ἠλεκτρόνια. Ὁ χαρακτηρισμὸς τῶν ὡς σ-καὶ π- ἔχει τὴν ἀκόλουθον σημασίαν : Ὅς γινώσκον τὰ λατινικὰ γράμματα s, p, d, εἰσῆχθησαν ἑνώρις εἰς τὴν Φασματοσκοπίαν πρὸς τὸν χαρακτηρισμὸν τῶν φασματικῶν ὀρίων (s sharp, p principal, d diffuse). Ἀργότερον ἡ θεωρία τῶν ἀτόμων χαρακτηρίζει διὰ τῶν αὐτῶν συμβόλων ἠλεκτρονιακὰς καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ἀνήκει ὀριστα ἡ στροφικὴ ὄρμη τῶν κινουμένων ἠλεκτρονίων, ὡς ἑξῆς :

Εἶδος φασματικῶν ὀρίων	Παλαιὰ θεωρία		Νέα θεωρία	
	κβ.ἀριθ.	στροφ. ὄρμη	κβ.ἀριθ.	στροφ. ὄρμη
	k	$\frac{h}{2\pi}k$	$1=(k-1)$	$\frac{h}{2\pi}\sqrt{1(1+1)}$
s	1	$\frac{h}{2\pi} \cdot 1$	0	0
p	2	$\frac{h}{2\pi} \cdot 2$	1	$\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{1(1+1)}$
d	3	$\frac{h}{2\pi} \cdot 3$	2	$\frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{2(2+1)}$

Χαρακτηριστικὸν διὰ τὴν νέαν θεωρίαν ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν παλαιάν, εἶναι ἡ ἐμφάνισις καταστάσεως μετὰ στροφικὴν ὄρμην μηδέν. Ὅταν ἡ στροφικὴ ὄρμη ἐνὸς ατόμου εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, αὕτη δύνανται νὰ ἔχη κάθε κατεύθυνσιν εἰς τὸν χῶρον (κατὰ τὴν παλαιάν ἀποψιν τὸ ἐπίπεδον τῆς τροχιάς τῶν ἠλεκτρονίων δύνανται νὰ ἔχη οἰονδήποτε προσανατολισμὸν εἰς τὸν χῶρον).

Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐνὸς διατομικοῦ μορίου ἢ ἐνὸς γραμμικοῦ μορίου μετὰ πολλὰ άτομα πρέπει, ἐφ' ὅσον ἡ στροφικὴ ὄρμη εἶναι διάφορος τοῦ μηδενός, νὰ κατευθύνεται αὕτη πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῆς συν-

δέσεως τῶν πυρήνων. π. χ.  Κατ' ἀναλογίαν χαρακτηρίζομεν τὰς ἀντιστοιχοῦς τιμὰς στροφικῆς ὄρμης διὰ τὴν διατομικὸν μόριον διὰ τῶν συμβόλων σ, π, δ.

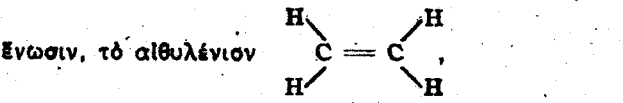
Ἐνας δεσμός ὁ ὁποῖος ἐπιτυγχάνεται διὰ ζεύγους ἠλεκτρονίων τῶν ὁποίων ὁ κβαντικὸς ἀριθμὸς στροφικῆς ὄρμης εἶναι μηδέν, ὀνομάζεται σ-δεσμός. Ἀντιθέτως ὁ δεσμός ὁ ἐπιτυγχανόμενος διὰ ζεύγους ἠλεκτρονίων κβαντικοῦ ἀριθμοῦ 1, π-δεσμός.

Μία μεταβολὴ τῆς διατάξεως τῶν π-ἠλεκτρονίων (χωρὶς νὰ εἶναι τοιαύτη ὥστε νὰ παύσουν νὰ εἶναι ἠλεκτρόνια-π) π.χ. διὰ διεγέρσεως τοῦ μορίου, δὲν ἐπιφέρει σημαντικὴν μεταβολὴν ἐπὶ τῶν σ-ἠλεκτρονίων, λόγῳ τῆς σταθερότητος τῶν τελευταίων. Μία ὅμως μεταβολὴ τῶν σ-ἠλεκτρονίων, π.χ. δι' εἰσαγωγῆς ἄλλων ὑποκαταστατῶν εἰς τὸ ἄτομον τοῦ C, ἐπιφέρει ἀντιθέτως σημαντικὰς μεταβολὰς ἐπὶ τῶν π-ἠλεκτρονίων.

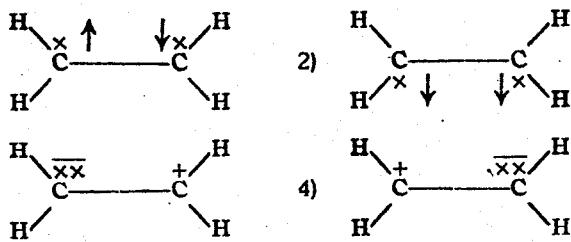
Ἐκ τούτων προκύπτει, ὅτι ἡ ἰδιορρυθμία τῶν ἀκόρεστον ἐνώσεων ἔναντι τῶν κεκορεσμένων, ὀφείλεται εἰς τὴν διαφορὰν μεταξύ τοῦ σ-δεσμοῦ καὶ τοῦ π-δεσμοῦ. Ὁ π-δεσμός εἶναι χαλαρότερος καὶ ἐπομένως ἰκανώτερος πρὸς διεγερσιν ἢ ὁ σ-δεσμός.

Ἐπὶ πλέον ἡ ἐννοία εἰσαχθεῖσα εἰς τὴν Ὀργανικὴν Χημείαν καὶ ἐπὶ καθαρώς χημικῶν βάσεων στηριχθεῖσα ἔννοια τῆς μεσομερίας, ἡ ὁποία ἀργότερον ἔτυχε καὶ κυματομηχανικῆς ἐρμηνείας, καθορίζει τὰ ἑξῆς :

Ἐν ὀργανικῶν μόριον μετὰ πολλαπλοῦς δεσμοῦ δὲν εἶναι δυνατόν νὰ περιγραφῆ ἑπακριβῶς μετὰ ἓνα χημικὸν τύπον. Οἱ συντακτικοὶ τύποι ὡς ἀποδίδοντες τὴν σύνθεσιν τῶν ατόμων καὶ τὰς ἀποστάσεις τῶν πυρήνων τῶν ατόμων, τὰ ὁποία ἀποτελοῦν τὸ μόριον, ἔχουν καλῶς δὲν ἐκφράζουν ὅμως τὴν πραγματικὴν κατανομὴν τῶν ἠλεκτρονίων. Τὰ ἠλεκτρόνια εἶναι δυνατόν νὰ κατανεμηθῶν κατὰ τοιοῦτον τρόπον, ὥστε νὰ προκύψουν διάφοροι ἀπεικονίσεις, ἧτοι διάφοροι μεσομερεῖς τύποι. Ἐκάστη τοιαύτη ἀπεικόνισις ἐνὸς ὀργανικοῦ τύπου ἀνταποκρίνεται εἰς μίαν ἐνεργητικῶς πλουσιωτέραν κατάστασιν, εἰς τὴν ὁποίαν τὸ μόριον ἀντιδρᾷ ἐάν ἐνεργοποιηθῇ ἀναλόγως. Διὰ τὴν ἀπλουστάτην π. χ. μετὰ διπλοῦν δεσμόν



εἶναι δυνατόν αἱ ἑξῆς μορφαὶ τῆς μεσομερίας :



ούτο δέν σημαίνει, ότι τό αϊθυλένιον ύπάρχει μίαν έκ τών 4 αυτών μορφών, ή ότι ύφίσταται καταστάσις Ισορροπίας μεταξύ αυτών. Τούναντίον κείται περί δριακών καταστάσεων, ή δέ πραγματικατανομή τών ηλεκτρονίων άνταποκρίνεται εις ένεργητικήν κατάστασιν, ή όποία κείται μεταξύ τών δυνητών μεσομερών τύπων. Βεβαίως διά ύπολογισμύς έχει σημασίαν και τό ποσοστόν συμμετοχής έκάστης τών μορφών τούτων εις τήν έμεσον βασικήν κατάστασιν. Πάντως προκύπτει ή υπέρθεσις όλων τών δυνατών τούτων τύπων, όλων τών ηλεκτρονιακών καταστάσεων, δημιουργείας καταστάσις διεγέρσεως, επί τοσοούτον περισσότερας όσον μεγαλύτερος είναι ό δυνατός αριθμός δριακών άπεινονίσεως, όσον δηλ. περισσότερα π-ηλεκτρόνια εύρισκονται εις τό μόριον.

Γιναι φανερόν ότι ή πύκνωσις αύτη τών ένεργητικών σταθμών μειώνει τήν ένεργητικήν διαφοράν εξό τής βασικής καταστάσεως και τής πρώτης διεγέρσεως, δηλ. μειώνει τήν διαφοράν $E_1 - E_0$, άρα τό προσλαμβανόμενον κβάντον φωτός ήν είναι ότερον. Η άπορρόφησης ούτω του φωτός μεταζεται προς μεγαλύτερα μήκη κύματος. Π. χ. τό νιον χωρίς π-ηλεκτρόνια άπορροφά εις τά 1550Α τό αϊθυλένιον εις τά 1900Α.

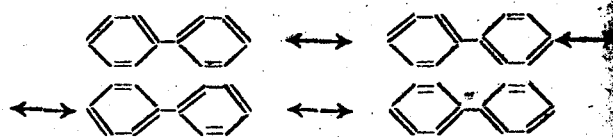
Ες τήν περίπτωσην του βουταδιενίου, $CH_2=CH-CH=CH_2$, ή θεωρία ύπολογίζει έκ τής διαφοράς με- βασικής και πρώτης έν. διεγέρσεως καταστάσεως, άπορρόφησην εις τά 1900Α ένώ ή μετρηθείσα σχεταί εις λ_{max} 2170Α. Η μετατόπισις αύτη δι- λογοείται έκ τών αζανωμένων μορφών τής με- ρείας λόγω τής παρουσίας 4 π-ηλεκτρονίων. Εξό τό έξατριένιον με 6 π-ηλεκτρόνια ό ύπολογι- σμός δίδει μίαν άπορρόφησην εις τά 2770Α. Μετρή- γόμενα ούχι εις τό έξατριένιον, άλλα εις τό λογον $CH_2, CH_2, [CH=CH], CH_2, COOH$ δίδουν άπορρόφησην εις τά 2650Α.

Εξό ύψηλότερα μέλη τών πολυενίων δέν ύπαρ- ποστικοί ύπολογισμοί δύνανται όμως τις να είπη, ότι επί μάλλον και μάλλον μειούται ή δια- χύ μεταξύ E_1 και E_0 .

Εκ μετρήσεων προκύπτει ότι διά τό 1, 8 διμεθυ- τατετραθένιον και 1, 12 διμεθυλοδωδεκαεξένιον τορρόφησης κείται εις 3100Α και 3600Α. Η άπορρό- φης του τελευταίου φθάνει σχεδόν εις τά όρια τής τής περιοχής του φάσματος (έχει χρώμα κίτρι- και θεωρείται τό πρώτον έγχρουν μέλος τής ός τάτης. Διά τό λυκοπίνιον $C_{10}H_{16}$, τό όποϊόν ή Κηη περιέχει 11 συζυγείς διπλούς δεσμούς, κείται $\lambda_{max} = 5200A$, δηλ. εις τό πράσινον, δι- λογουμένης ούτω τής έρυθρας χρώσεως του. Ισοϊώδης διά τήν άπορρόφησην εις μεγάλα μήκη γτος είναι ή διάταξις τών διπλών δεσμών εις γριακόν σύστημα. Εις τό διαλλύλιον $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, εις τό όποϊον ύπάρχουν 4 π-ηλεκ- τρων, χωριζόμενα όμως δι' άτόμων άνθρακος κε- σμένων, ή άπορρόφησης πλησιάζει μάλλον τήν αϊθυλενίου παρά του βουταδιενίου. Πλείστα πα- είγματα έπιβεβαιούν τουτο. Π. χ. τό καουτσούκ μίαν σημαντικήν άπορρόφησην παρουσιάζει άνω 2000Α καιτοι περιέχει 100-1000 διπλούς δε- ός όχι όμως διατεταγμένους εις συζυγιακόν σύ- στα.

Τό κλείσιμον ένός δακτυλίου έχει ως συνέπεια τήν μείωσιν τών δυνατών μορφών τής μεσομερείας λόγω ταυτισμού όρισμένων έξ αυτών. Ούτω ένώ τ έξατριένιον (άνοικτη άλυσος) άπορροφά, ως έλέχθη εις τά 2770Α, τό βενζόλιον περιέχον τόν αυτόν αριθ- μόν π-ηλεκτρονίων, άπορροφά εις τά 2550Α. Ο ύπο- λογισμός επί τής βάσει τών δύο μορφών του Κεκαί άπαιτεί 2470Α. Η διαφορά όφείλεται εις τό γεγε- νός ότι δέν λαμβάνονται όπ' όσιν αι τρεις άλλα μορφαί κατά Dewar. Αυτό άποδεικνύει ότι ή σύζευ- ξις μεταξύ δριακών μορφών είναι μικροτέρα όσον μεγαλύτερος είναι ό αριθμός τών δριακών μορφών τής μεσομερείας. Τουτο είναι οσοϊώδες διά τό βεν- ζόλιον ως άπλούστερον άντιπρόσωπον γνησίας άρα- ματικής ένώσεως. Προκύπτει δηλ. ότι τό σύστημα αυτό με 6 π-ηλεκτρόνια και γενικώς κάθε άνάλογον σύστημα, άπεικονίζει έναν ιδιαίτερος ευσταθή σχη- ματισμόν άνάλογον του σχηματιζόμενου ύπό τών όκτώ έξωτερικών ηλεκτρονίων εις τά άτομα.

Τό διφαινύλιον παρουσιάζει μίαν άπορρόφησην εις τά 2500 Α δηλ. σχεδόν τήν αύτην με τό βενζό- λιον και τουτο διότι εάν λάβωμεν όπ' όσιν τών τύπους Κεκαί έχομεν.



Ο μεσαίος δεσμός του φαινυλίου εις ούδεμίαν περίπτωσην είναι διπλός. Τα π-ηλεκτρόνια έκάστα κυρήθια δέν έχουν σχέσηινα προς τά του άλλου. Φαινυλοπολύενα του τύπου $C_6H_5-[CH=CH]_n-C_6H_5$ αζανωμένων τών συζυγών ομάδων $CH=CH_2$ άπορροφούν εις μεγαλύτερα μήκη κύματος. Τό αυτό ισχύει και διά τά π-πολυφαινύλια.

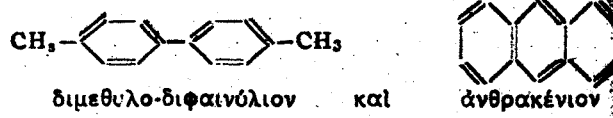


Συμπεπυκνωμένα συστήματα ως ναφθαλίνοι, άν- θρακένιον κλπ. άπορροφούν εις μεγαλύτερα μήκη κύματος τών προηγούμενων :

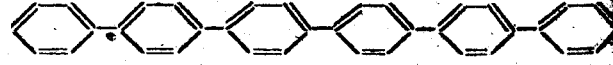
	ύπολογισθέν	μετρηθέν
Βενζόλιον	2450 Α	2550 Α
Ναφθαλίνοι	2950 Α	2700 Α
Άνθρακένιον	3650 Α	3700 Α
Ναφθακένιον	4500 Α	4600 Α
Πεντακένιον	5450 Α	5800 Α

Μίαν συσχέτισην μεταξύ συντάξεως και άπορ- ροφήσεως αποτελούν αι κάτωθι ένώσεις :

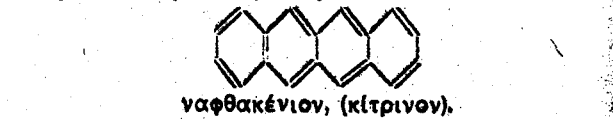
Τό $CH_2=CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH-CH=CH_2$, 1, 12 διμεθυλοδωδεκαεξά- νιον (κίτρινον), τά



με 36 άτομα άνθρακος τό



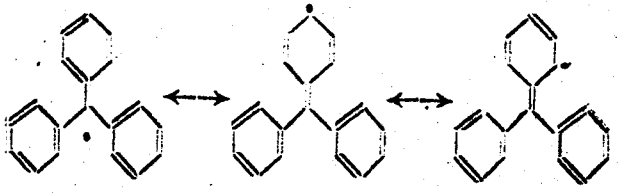
έξαφαινύλιον, (άχρουν), και με 18 άτομα άνθρακος τό



ναφθακένιον, (κίτρινον).

Είς τόν γραφίτην, όπου ο αριθμός των δυνατών οριακών μορφών είναι άπειρος μεγάλος και επομένως η ενέργεια διεγέρσεως ίση προς τό μηδέν, έχομεν άπορρόφησην όλων των μηκών κύματος. Ο γραφίτης εμφανίζεται μέλας. Είς δλας τας άναφερθείσας περιπτώσεις προϋποτίθεται ή ύπαρξις έπιπέδου μορίου, εις τό οποίον και μόνον είναι δυνατή ή διάκρισις μεταξύ σ-και π-ηλεκτρονίων και επομένως μία έναλλαγή μεταξύ των τελευταίων. Διατάραξις τής έπιπέδου διατάξεως π.χ. δι' εισαγωγής ύποκαταστατών έχει ως άποτέλεσμα ύποχρωμικήν δράσιν. Τοϋτο είναι καταφανές από τό σχ. 1 διά την περίπτωσιν του στυλβενίου και των μεθυλοπαράγωγων αυτού. Τό άδύνατον τής έπιπέδου διατάξεως διά τά παράγωγα του στυλβενίου ή άποδεικνύεται και διά στερεοχημικών παρατηρήσεων.

ται να ύπάρξουν όχι όλιγώτερα των 44 μορφών τής μεσομερείας, π.χ. του τύπου :

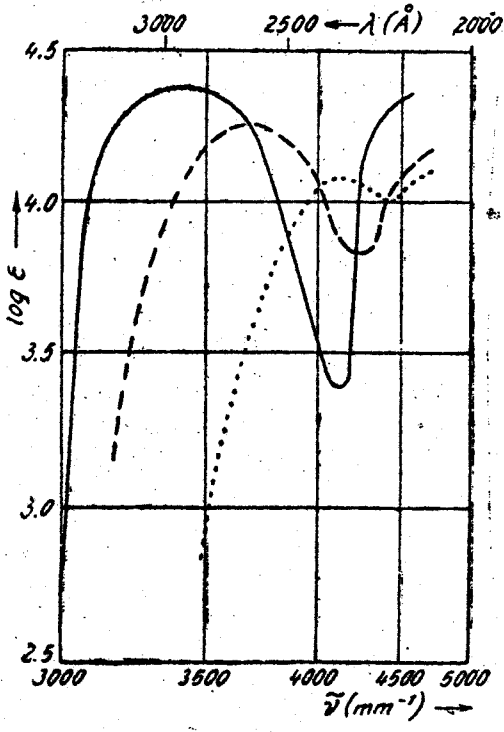


Ο ύπολογισμός δίδει ότι ή διαφορά $E_1 - E_0$ είναι μικρά, ώστε να δικαιολογείται πλήρως ή εις τό όρατόν άπορρόφησης (κυτρινοπορτοκαλιόχρους χρώσις). Τό τριφαινυλομεθάνιον αντίθετως λόγω τής παρεμβολής του CH χωρίς π-ηλεκτρόνια δίδει άπορρόφησην όριζομένην άπλωσ από τά φαινύλια. Έννοείται ότι τό μόριον εις την περίπτωσην ταύτην δέν είναι έπιπέδον.

Τό τριδифαινυλομεθύλιον διά τό οποίον είναι δυνατά περισσότερα των 496 μεσομερών μορφών είναι έντόνως ιώδες.

Η δράσις των άλκυλιών επί άρωματικών ενώσεων είναι σχετικώς πολύ μικρά.

Βενζόλιον	Τολουόλιον	ο-Ευλόλιον	μ-Ευλόλιον
2550 Α	2650 Α	2680 Α	2700 Α
π-Ευλόλιον	Ψευδοκιμόλιον	Μεσιτυλένιον	
2720 Α	2710 Α	2710 Α	
Έξαμεθυλοβενζόλιον			
2700 Α			



Σχ. 1

- Στυλβένιον $C_6H_5 - CH=CH - C_6H_5$
- - - - α'-Μεθυλοστυλβένιον, $C_6H_5 - C.CH_3 = CH - C_6H_5$
- α, α'-Διμεθυλοστυλβένιον, $C_6H_5 - C.CH_3 = C.CH_3 - C_6H_5$

Ίδιαίτερως ενδιαφέρουσαι είναι αι σχέσεις εις τάς έλευθεράς ρίζας, αι οποίαι άπορροφούν εις τό όρατόν φάσμα. Η θεωρία έρμηνεύει την περίπτωσην ταύτην ως άκολουθώς :

Είς ταύτας ένα άτομον άνθρακος είναι μόνον τριπλώς δεσμευμένον, διαθέτει έπομένως μίαν ηλεκτρονικήν κατάστασιν 2ου είδους. Περαιτέρω τό όσθημα έχει την δυνατότητα να καταλάβη την ενεργητικώς ενοίκην έπίπεδον διάταξιν, εις την οποίαν είναι δυνατή ή δράσις έναλλαγής όλων των ηλεκτρονίων 2ου είδους.

Έξ αυτού προκύπτει, ότι εις την περίπτωσην του βενζόλιου, λαμβανόμενον όπ' όψιν μόνον των μορφών με τό άνώτερον δυνατόν σθένος, δύναν-

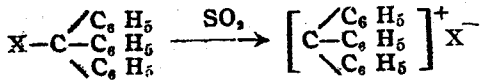
Η έντασις τής άπορροφήσεως εις τοϋς άναφερθέντας ύδρογονάνθρακος είναι σχετικώς μικρά, άνέρχεται δέ μόνον εις ποσοστόν τής ύπό τής κλασικής θεωρίας του σκεδασμού διδομένης τιμής δι' ένα δονούμενον ηλεκτρόνιον, όπου $s=10^6$. Τοϋτο έρμηνεύεται έκ τής ύπάρξεως εις τας ένώσεις ταύτας, όμοιοπολικών καταστάσεων δεσμού άνευ ηλεκτρικής ροής. Τό αυτό ίσχύει και διά τας καταστάσεις ύπερθέσεως, αι οποίαι όρίζουν την βασικήν και τάς έν διεγέρσει τοιαύτας. Ός έκ τούτου κατά την μετάβασιν του μορίου εις μίαν ύψηλοτέραν στάθμην ένεργείας δέν λαμβάνει χώραν, έν τώ ρυθμώ τής άπορροφουμένης συχνότητος, μεταβολή τής ηλεκτρικής ροής, διά τής όποιας και μόνον είναι δυνατή άλληλεπίδρασις με τό πεδίου τής άκτινοβολίας. Η παρατηρουμένη μικρά άλληλεπίδρασις όφείλεται εις τό γεγονός, ότι λαμβάνονται όπ' όψιν μόνον αι καθαρώς όμοιοπολικαι καταστάσεις δεσμού. Προς άκριβή περιγραφήν τής άπορροφήσεως θα έπρεπε να λαμβάνονται όπ' όψιν και οι πολικοι τύποι, π.χ. CH_2^+

$CH=CH - CH_2^+$, διά τό βουταδιένιον. Λόγω όμως τής μικράς τάσεως του άνθρακος προς σχηματισμόν θετικών ή άρνητικών ίόντων τό ποσοστόν τής συμμετοχής των πολικών μορφών είναι έλάχιστον, ιδιαίτέρως εις τας χαμηλοτέρας καταστάσεις διεγέρσεως.

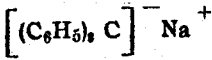
Έξαιρετικώς μικρά είναι ή άπορρόφησης εις τό βενζόλιον διά τό οποίον έχομεν $\epsilon=210$ εις τά 2550 Α. Τοϋτο δικαιολογείται, εάν ληθθῃ όπ' όψιν, ότι λόγω τής ύψηλής συμμετρίας του είναι άπαγορευμένα ήλεκτρονικαί μεταβάσεις, αι οποίαι έπιτυγχάνονται μόνον διά συμμετοχής όρισμένων άσυμμετρων δονήσεων του μορίου. Αντίθετως εις τό διφαινύλιον λόγω τής κατωτέρας συμμετρίας του ή έντασις άπορροφήσεως είναι 100 φορές μεγαλυτέρα τής του βενζόλιου.

Παρά την έλαχίστην τάσιν του άνθρακος προς σχηματισμόν θετικών και άρνητικών ίόντων ύφίστανται τοιαύται περιπτώσεις κυρίως εις τας άρλικας ρίζας. Τό άχρουν τριφαινυλοαλογονίδιον, εις τό οποίον τό άλογόνον υπό κανονικούς όρους είναι

υνδεδεμένον ομοιοπολικῶς, διαλύεται εἰς τὸ ὑγρὸν J_2 , ὑπὸ σχηματισμὸν ἐντόνως κιτρίνων κατιόντων.



Ἐπίσης κίτρινα ἀνιόντα συναντῶμεν εἰς τὴν ὑπὸ J_2 Schlenk παρασκευασθεῖσαν μετὰ νατρίου ἕνωσιν,



Αἱ σχέσεις τῆς ἐντάσεως ἀπορροφήσεως εἰς τὴν λεκτρικῆς οὐδετέραν ρίζαν, τὸ ἀνιόν καὶ τὸ κατιόν (ἴσως αἱ ἐξῆς :

Ἐλευθ. ρίζα 665, ἀνιόν 5600, κατιόν 35000. Αἱ θέσεις ὁμοῦ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς τὴν μακροχημικὴν περιοχὴν συμπίπτουν καὶ τοῦτο διότι καὶ τὰ τρία χροῦν ἐπίπεδον διάταξιν καὶ ἐπομένως δι' ὅλα ὀφίεται ἀναλόγως ἕνας μεγάλος ἀριθμὸς μεσομερῶν ὀρθῶν. Ἡ ὀφισταμένη διαφορὰ εἰς τὴν ἔντασιν ἀπορροφήσεως ἐξηγεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος, ὅτι εἰς τὰ ἰόντα ἔχομεν εἰς τὴν θέσιν τοῦ ἐλευθέρου σθένους ἢς ρίζας θετικὸν ἢ ἀρνητικὸν φορτίον, δηλ. εἰς τὴν ἰσὴν περίπτωσιν δὲν ὀφίστανται κἂν π-ηλεκτρόνια, εἰ δὲ τὴν ἀλλήν. ἕνα ζεύγος ἠλεκτρονίων ἀδέσμευτον. Ἐπομένως ὀφίστανται βασικαὶ καὶ ἐν διεγέρσει καταστάσεις, δυνατόναι νὰ φέρουν τὸ φορτίον εἰς διάφορα ἄτομα ἀνθρακος. Μὲ τὴν διεγέρσει λοιπὸν τῶν λεκτρονίων εἶναι ἀμέσως συνδεδεμένη καὶ μία κί-ησις τοῦ φορτίου, πρᾶγμα τὸ ὁποῖον δικαιολογεῖ τὴν μεγάλην ἔντασιν ἀπορροφήσεως εἰς τὰ ἰόντα.

III. Ὄργανικὰ μόρια μετὰ N, O κλπ.

Τὸ N ἔχει ἐν ὅλῳ 7 ἠλεκτρόνια κατανεμημένα εἰς τὰς ἐξῆς καταστάσεις $(1s)^2, (2s)^2, 2p, 2p', 2p''$. Ὡς κ τούτου τὸ N εἶναι τρισθενὲς μετὰ τρεῖς καταστάσεις ἀμοιβαίως καθέτους. Εἰς περιπτώσιν ἁπλοῦ δεσμοῦ μετὰ δύο γειτονικά ἄτομα, ὑπολείπεται μία $2p$ -δισυνάρτησις χωρὶς ἰδιαιτέραν προτίμησιν κατευθύνσεως, ἢ ὁποία δηλ. ἀπεικονίζει ἰδισυνάρτησιν $2p_z$ ἴδους καὶ δὴ, ἀνάλογον μετὰ τὴν τοῦ ἄτομου ἀνθρακος. Τὸ ἠλεκτρόνιον τοῦτο δύναται ἐπίσης νὰ σχηματίσῃ διπλοῦν δεσμὸν μετὰ γειτονικὸν ἄτομον. Ποιοτικῶς δικαιολογεῖται ὅτω ἡ ταυτότης σχεδὸν τῆς ἀπορροφήσεως βενζολίου καὶ πυριδίνης, ὡς καὶ ἄλλων ὁμοίων ἐνώσεων, π. χ. ναφθαλίνης-κινολίνης, ἑνθρακένιου-ἀκριδίνης. Ἡ ἔντασις ὁμοῦ τῆς ἀπορροφήσεως εἰς ἀζωτούχους ἐνώσεις εἶναι πολὺ μεγάλη λόγω τῆς μικρᾶς ἰσομετρίας τοῦ μορίου, ἢ ὁποία ἐπιτρέπει ἠλεκτρονικὰ ἄλλατα.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς $-\text{NH}_2$ εἶναι ἰσχυρότερα τῆς $-\text{CH}_3$. Ὡπὸ κανονικὸς δρος, ἢ ἀνιλίνη, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, ἀπορροφᾷ εἰς 2820 Å, δηλ. εἰς μεγαλύτερον μῆκος κύματος, ἢ τὸ ἀντίστοιχον $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, ἢ δὲ ἔντασις ἀπορροφήσεως ($\epsilon=1800$) εἶναι ὀκτὼ φορές μεγαλύτερα τῆς τοῦ βενζολίου. Τοῦτο ὀφείλεται εἰς τὰ 2 $2s$ -ἠλεκτρόνια τοῦ N, ἅτινα δύναται νὰ θεωρηθῶν μίγμα ἠλεκτρονικῶν καταστάσεων s καὶ p, καὶ ἐπομένως δύναται νὰ συμπεριφερθῶν τοῦλάχιστον κατὰ προσηγγισίαν ὡς p-καταστάσεις, εἰς τὰς ὁποίας ὡς γνωστὸν, ἡ ἐναλλαγὴ μετὰ τὰ π-ἠλεκτρόνια τοῦ μορίου εἶναι δυνατὴ.

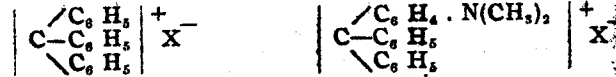
Ἡ ἐπίδρασις τῆς $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ εἶναι ἀνάλογος τῆς $-\text{NH}_2$. Ὅτω ἡ φαινόλη καὶ ἀνισόλη ἀπορροφῶν εἰς 2750 Å (βενζόλιον 2550 Å).

IV. Χρώματα ἐξ ἰονισμοῦ.

Τὴν μεγίστην ἔντασιν ἀπορροφήσεως συναντῶμεν εἰς ὀρισμένας τάξεις χρωστικῶν, μεταξὺ τῶν ὁποίων ἰδιαιτέραν θέσιν κατέχουν τὰ χρώματα τοῦ τριφαινυλομεθανίου. Ὡς ἐπὶ τὸ πλεῖστον ταῦτα εἶναι ἕγχορα κατιόντα προερχόμενα ἐκ τῶν κατιόντων τρι-

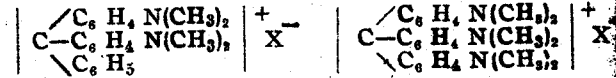
φαινυλομεθυλίου διὰ π-ὕποκαταστάσεως μετὰ αὐτοῦ χρώμου ομάδας, ἰδιαιτέρως τῶν $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Ἐκ τοῦ τελευταίου τούτου ὑποκαταστάτου λαμβάνομεν τὴν ἐξῆς σειράν :



Τριφαινυλομεθυλοαλογο-
νίδιον, κίτρινον, $\lambda_{\text{max}}=4250 \text{ Å}$

Ἐρυθρόν, $\lambda_{\text{max}}=4800$

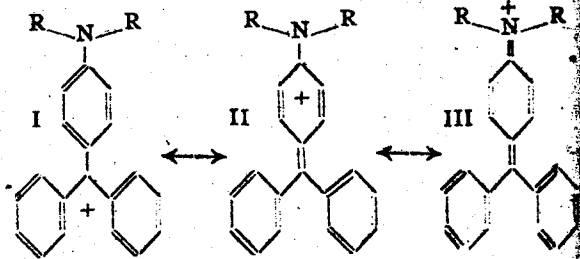


Πράσινον τοῦ Μαλαχίτου,
κυανοπράσινον $\lambda_{\text{max}} \begin{cases} 6100 \text{ Å} \\ 4300 \text{ Å} \end{cases}$

Κρυσταλλικὸν ἰώδες,
ἰώδες, $\lambda_{\text{max}}=5900 \text{ Å}$

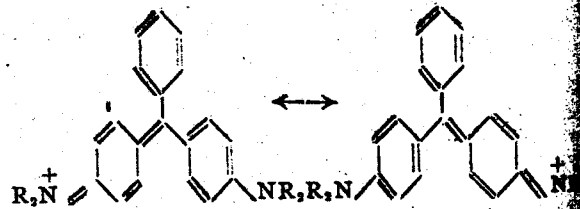
Ἡ ἀξίσις τοῦ ἀριθμοῦ τῶν ὑποκαταστατῶν ἐξ βαθυχρωμικῆν ἐπίδρασιν μέχρι τοῦ κρυσταλλικῶν ἰώδους ἢ εἰσαγωγῆς καὶ τρίτης ἀξιοχρώμου ἔχει μικρὸν (200 Å) ὕψος μικρῆν ἐπίδρασιν. Ἡ ὑποκειμενικὴ ὁμοῦ μεταβολὴ τῶν χρωμάτων εἶναι σημαντικὴ, καθόσον ἀπὸ τὸ κυανοπράσινον μεταπίπτομεν εἰς τὸ ἰώδες. Ἡ ἐσοτάτης τῶν ἰόντων, ἐκδηλουμένη εἰς τὴν ὑδρολιτικὴν αὐτὴ σταθερότητα, ἀξάνει μετὰ αὐτοῦσιν ὑποκαταστάτου.

Ἡ θεωρία ἐξηγεῖται τ' ἀνωτέρω ὡς ἀκολούθησεν. Ἡ παρουσία μιᾶς ἀξιοχρώμου ομάδος εἰς π-θέσιν ἀξάνει τὰς πολικὰς μορφὰς τῆς μεσομερείας, λόγω τῆς συμμετοχῆς καὶ μορφῶν, εἰς τὰς ὁποίας τὸ φορτίον εὑρίσκειται εἰς τὸ ἄτομον τοῦ N. Αἱ δυνατὸν ὅθεν μορφᾶι ἔχουν ὡς ἐξῆς :



Ἡ μορφή III περιέχει ἕνα δεσμὸν ἐπὶ πλέον καὶ ἄλλαι δύο καὶ ὡς ἐκ τούτου συμμετέχει περισσότερο εἰς τὴν βασικὴν κατάστασιν, ἐνῶ αἱ I καὶ II ἀντιθέτως εἰς τὴν πρώτῃν ἐν διεγέρσει.

Εἰς τὴν περίπτωσιν δύο ἀξιοχρώμων ομάδων ὑπάρχουν δύο μορφᾶι φέρουσαι τὸ φορτίον ἐπὶ τοῦ

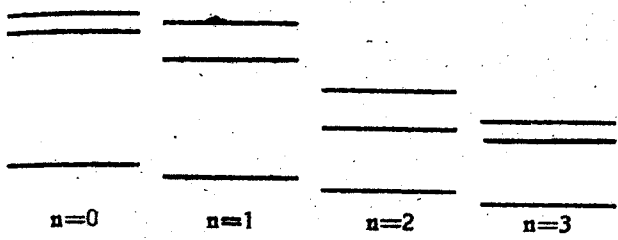


Τόσον ἡ βασικὴ ὁσον καὶ ἡ ἐν διεγέρσει καταστάσις περιγράφεται κυρίως δι' ὑπερθέσεως τῶν αὐτῶν μορφῶν. Ἡ σύζευξις ὁμοῦ τούτων εἶναι κρὰ λόγω τοῦ μεγάλου μήκους τῆς ἀλύσου καὶ μικρὰς τάσεως τούτων νὰ δεχθῶν τὸ φορτίον.

Συνέπεια τούτου εἶναι ἡ μείωσις τῆς ἐνεργητικῆς διαφορᾶς μεταξὺ τῆς ἐν διεγέρσει καὶ βασικῆς καταστάσεως. Ἡ ἰσχύς τῆς ἀπορροφήσεως ἐξηγεῖται ἐνταῦθα ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι δι' ἕνα στοιχ-

δες φορτίον υπάρχουν δύο θέσεις εις τόν Ιόν. Έπομένως ή μετάβασις από τής βασικής εις τήν έν διεγέρσει κατάστασιν συνοδεύεται και από κίνησιν του φορτίου.

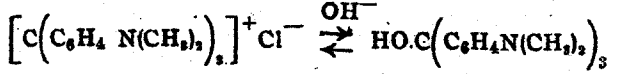
Εις Ιόντα με τρεις αζοχρώμους (κρυσταλλικών ιδώδε), υπάρχουν τρεις θέσεις κατ' αναλογίαν διά τó φορτίον. Τó μήκος τής αλύσου μεταξύ τών αζοχρώμων είναι τó αυτό ώς εις τó πράσινον του μαλαχίτου. Διά λόγους συμμετρίας όμως ή σύζευξις είναι ισχυροτέρα εις τó τελευταίον τούτο, πράγμα τó δικαιολογεί τήν μικράν ύψοχρωμικήν δράσιν. Ποιοτικώς τά άνωτέρω παριστάνται διά τών ένεργητικών σταθμών ώς εξής :



Σχ. 2.

Σχηματική παράστασις ένεργητικών σταθμών χρωμάτων του τριφαινυλομεθανίου.
n: ó αριθμός τών εις π-θέσιν αζοχρώμων

Διαταραχή εις τήν άλληλοεξάρτησιν τών π-ηλεκτρονίων εξαφανίζεται ώς είναι εύδητον τó χρώμα. Τούτο λαμβάνει χώραν διά διαλύσεως εις άλκάλια, όπου δημιουργείται ή αδιάστατος καρβινόλη. π.χ.

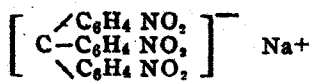


Εις τήν καρβινόλην τó κεντρικόν άτομον άνθρακος έχει 4 όμοιοπολικούς δεσμούς, έπομένως ούδέν ήλεκτρόνιον 2ου είδους.

Διά προσθήκης όξέος έμφανίζεται εις τήν θέσιν τής αζοχρώμου όμάδος άμμωνιακός δεσμός, δηλ.

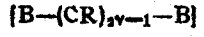
$+NR_3H$. Εις ταύτην τó N είναι τετράκις δεσμευμένον και έπομένως δέν διαθέτει π-ηλεκτρόνια. Ούτω ή δράσις τής αζοχρώμου όμάδος κατατρέφεται. έξηγείται δά έπίσης ή γνωστή μεταβολή του χρώματος εις διαλύματα διαφόρου συγκεντρώσεως όξέων: Ίώδες πράσινον έρυθρόν κίτρινον.

Ανάλογον σύνταξιν πρòς τά βασικά ταύτα χρώματα έχουν και τά δξίνα του τύπου :



Έδω ή δράσις τής $-NO_2$ (έπίσης τής $-NO$, =CO κλπ.) είναι ανάλογος τής $-NH_2$ εις τά κατιόντα και όφειλεται εις τήν ικανότητά των διά προσλήψεως ένòς άρνητικού φορτίου νά καταλαμβάνουν άνωτέρων βαθμίδα σθένους π.χ. διά τήν περιπτώσιν τής $-N=O \rightarrow =N-\bar{O}$.

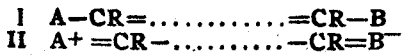
Τά χρώματα του είδους τούτου είναι του γενικού τύπου :



τά δέ βασικά του τύπου: $[A-(CR)_{2n-1}-A]^+$ όπου Α παριστά αζόχρωμον και Β άντιαυζόχρωμον όμάδα.

V. Ένδοιοντικαι χρωστικαι.

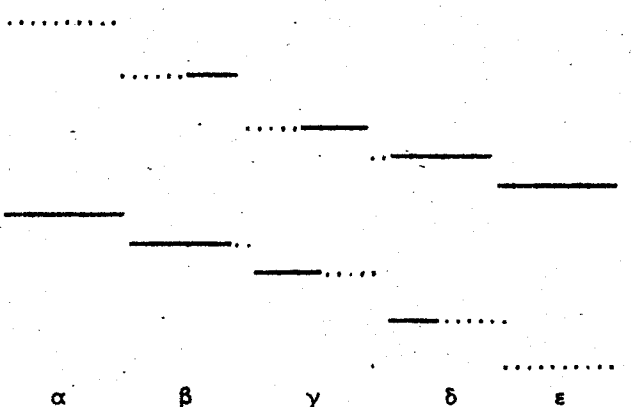
Έπίσης είναι δυνατά συστήματα άποτελούμενα από πολυμεθυνηκήν αλύσσον με άριστον αριθμόν άνθράκων εις τά πέρατα τής όποιας υπάρχει μία αζόχρωμος και μία άντιαυζόχρωμος όμάς, δηλ. όμάδες, αι όποιαι διά προσλήψεως ένòς θετικού ή άρνητικού φορτίου δύνανται νά μεταπέσουν εις κατάστασιν άνωτέρου σθένους. Ούτω έχομεν τας εξής δύο δυνατάς άπεικονίσεις :



Έν αντίθεσει πρòς τά προηγούμενα, έδω δέν πρόκειται περί ιοντικής καταστάσεως, αλλά περί ήλεκτρικώς ούδατέρων μορίων, και δη εις τήν I περιπτώσιν περί μιås μη πολικής μορφής, εις δέ τήν II περί ισχυρώς πολικής τοιαύτης. Χωρίς νά υπάρχει κβαντομηχανικός συντονισμός, ύφιστανται δύο καταστάσεις του μορίου διαφορετικής ένεργειας. Κατά τας έκάστοτε ειδικάς περιπτώσεις ή μία ή ή άλλη άπεικονίζει τήν βασικήν κατάστασιν.

Εις περιπτώσιν καθ' ήν ή δράσις τόσοσν τής αζοχρώμου (Α), όσοσν και τής άντιαυζοχρώμου (Β) είναι άσθενής, ή μορφή II άπεικονίζει μιαν ένεργητικώς μη ένοϊκήν κατάστασιν, δηλ. μιαν έν διεγέρσει. Αύξανομένης τής δράσεως τής αζοχρώμου ή άντιαυζοχρώμου έπί μάλλον και μάλλον μειούται ή διαφορά βασικής και έν διεγέρσει και ή άπορρόφησης βάνει πρòς μεγάλα μήκη κύματος.

Έφ' όσον έλαττούται ή διαφορά E_1-E_0 είναι δυνατός ó κβαντομηχανικός συντονισμός με διάφορον έκάστοτε συμμετοχην τών δύο μορφών I και II. Εισαγωγή έτι δραστικώτερων χρωμοφώρων ή αζοχρώμων έχει ώς άποτέλεσμα τήν μεταστροφήν τής ένδοιοντικής μορφής εις βασικήν κατάστασιν και τής μη πολικής εις έν διεγέρσει. Τούτο παρίσταται διά του κάτωθι σχήματος.



Σχ. 3. Ένεργητικαί στάθμαι ένδοιοντικών χρωστικών. Αξέησις του πολικού χαρακτήρος από α → ε.

..... Τμήμα τών μη πολικών μορφών εις τας καταστάσεις ύπερθέσεως.
..... Τμήμα τών πολικών

Οι άνωτέρω θεωρητικοί συλλογισμοί έπεβεβαιώθησαν εις τήν κάτωθι σειράν παραγώγων του στυλβενίου και άζωβενζόλιου :

π-μεθοξυ-π'-νιτροστυλβένιον, $CH_3O-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-NO_2$, κίτρινον,

π-διμεθυλαμινο-π'-νιτροστυλβένιον, $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4-CH-NO_2$, βαθύ έρυθρόν,

π-όξυ π'-νιτροαζωβενζόλιον, $HO-C_6H_4-N=N-C_6H_4-NO_2$, κίτρινον,

π-άμινο-π'-νιτρο-αζωβενζόλιο, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, καστανέρυθρον

π-διμεθυλαμινο-π'-νιτρο-αζωβενζόλιο, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N=N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, βαθύ έρυθρόν:

Διά τών έκτεθέντων άπλών παραδειγμάτων έκ τής Όργανικής Χημείας έπεχειρήθη ή έρμηνεία ώρισμένων κανόνων μέ βάση τήν μεσομέρεια και τόν διπλούν δεσμόν. Βεβαίως ό ύπολογισμός είναι λίαν δυσχερές, ιδίως προκειμένου περι πολυπλόκων μορίων. Έπί πλέον και άλλοι παράγοντες έπιδρούν έπι τής άπορροφήσεως, ώς ή έπαγωγική δράσις ύποκαταστατών, διαλυτικά μέσα μέ πολικότητα κλπ. Δυνάμεθα όμως νά ειπώμεν ότι τό πρόβλημα τής σχέσεως χρώματος και χημικής συντάξεως εύρίσκειται, άν όχι εις τήν λύσειν του, τουλάχιστον εις τόν δρόμον τής λύσεως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Γ. Καθαγιούνης. Φυσικοχημεία.
 Α. Eucken. Lehrbuch der chemischen Physik, 1940.
 Α. E. Remick. Electronic Interpretation of Organic Chemistry, 1945.
 E. J. Bowen. The Chemical Aspects of Light, 1942.
 B. Eistert. Tautomerie und Mesomerie, 1938.
 E. Müller. Neuere Anschauungen der organischen Chemie, 1940.
 W. Hüchel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie 1940.
 K. Kremann. Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution, 1939.
 Th. Förster. Zeitschr. f. Elektrochemie, 45, 548, 1939.
 E. Hüchel. Zeitsch. f. Elektrochemie, 43, 752, 1937.