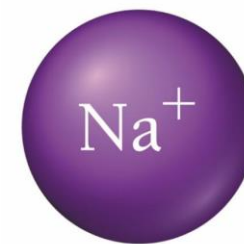
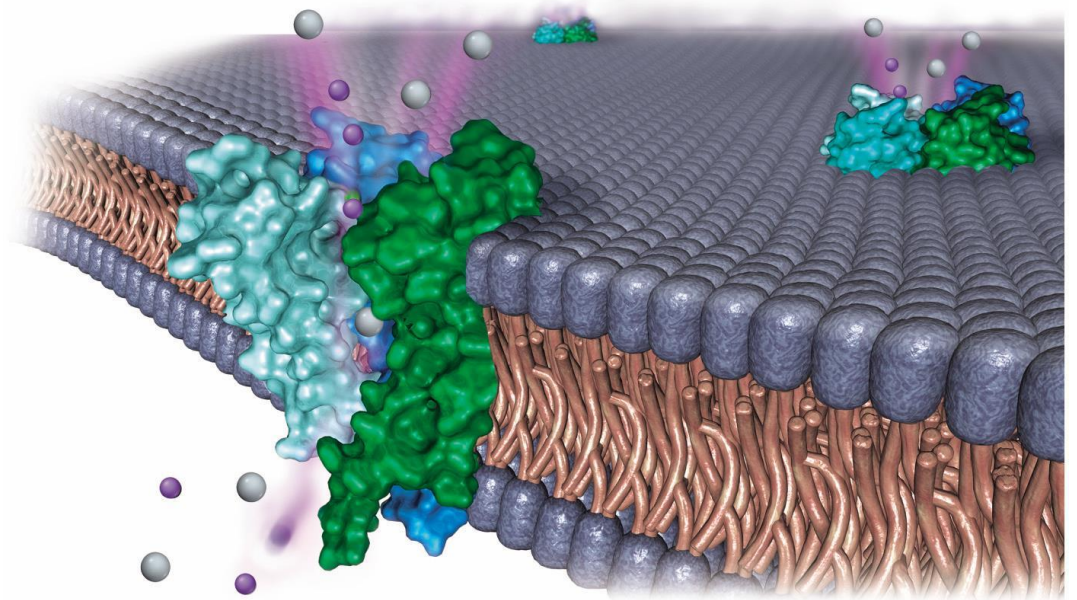


Εκπαιδευτικά αντικείμενα

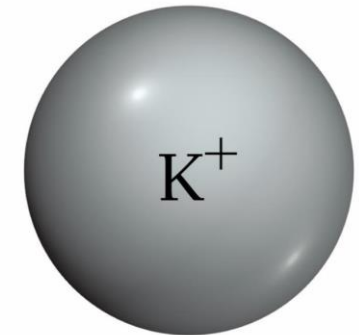
- Περιοδικές ιδιότητες στοιχείων
- Ηλεκτρονιακές Διαμορφώσεις
- Διαγράμματα Τροχιακών
- Η απαγορευτική αρχή του Pauli
- Πολυηλεκτρονικά άτομα
- Το Δραστικό Πυρηνικό Φορτίο
- Τα στοιχεία μετάπτωσης και εσωτερικής μετάπτωσης
- Ατομική ακτίνα
- Μαγνητικές ιδιότητες ιόντων μετάλλων μετάπτωσης
- Ενέργεια ιονισμού, Ηλεκτρονική συγγένεια
- Τα μέταλλα στην Ιατρική, Ιχνοστοιχεία
- Μεταλλικά σύμπλοκα
- Ισομερισμός

Περιοδικές ιδιότητες στοιχείων

- Μικροσκοπικές αντλίες στις κυτταρικές μεμβράνες μεταφέρουν ιόντα που αντλούνται προς αντίθετες κατευθύνσεις.
- Τα ιόντα νατρίου αντλούνται έξω από τα κύτταρα, ενώ τα ιόντα καλίου αντλούνται μέσα στα κύτταρα.
- Δημιουργία μιας χημικής κλίσης για κάθε ιόν.
- Το σχετικό μέγεθος των ιόντων μπορεί να προβλεφθεί με βάση τη θέση ενός στοιχείου στον περιοδικό πίνακα.
- Οι αντλίες και οι διάυλοι μέσα στις κυτταρικές μεμβράνες είναι τόσο ευαίσθητοι ώστε να διακρίνουν μεταξύ των μεγεθών αυτών των δύο ιόντων και να επιτρέπουν επιλεκτικά τη διέλευση μόνο του ενός ή του άλλου.
- Η διάταξη των στοιχείων στον περιοδικό πίνακα αντανακλά τον τρόπο με τον οποίο τα ηλεκτρόνια γεμίζουν τα κβαντομηχανικά τροχιακά.



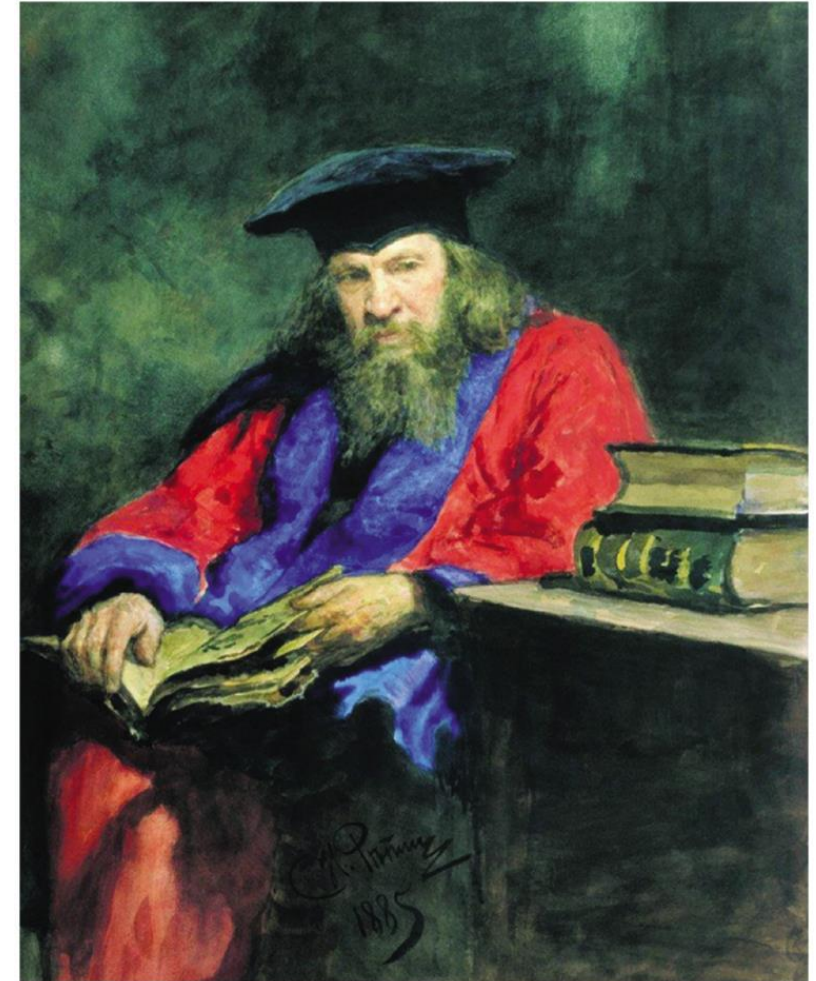
$$r = 95 \text{ pm}$$



$$r = 133 \text{ pm}$$

Ιστορική αναδρομή

- <1700: μέταλλα που χρησιμοποιούνταν από καιρό για νομίσματα, κοσμήματα και όπλα.
- 1700 -1800: οι χημικοί ανακάλυψαν πάνω από 50 νέα στοιχεία
- 1780-1849: ο Γερμανός χημικός Johann Döbereiner ομαδοποίησε τα στοιχεία σε τριάδες: τρία στοιχεία με παρόμοιες ιδιότητες π.χ το βάριο, το ασβέστιο και το στρόντιο, τρία αρκετά δραστικά μέταλλα.
- 1837-1898: ο Άγγλος χημικός John Newlands οργάνωσε τα στοιχεία σε οκτάβες, κατ' αναλογία με τις μουσικές νότες.
- 1869-1871: ο πίνακας του Μεντελέγιεφ, όταν τα στοιχεία διατάσσονται κατά σειρά αυξανόμενης μάζας, ορισμένες ιδιότητες επαναλαμβάνονται περιοδικά (τα στοιχεία με παρόμοιες ιδιότητες βρίσκονται στις ίδιες στήλες)
- 1887- 1915: ο Χένρι Μόζελειϊ πρότεινε τον ατομικό αριθμό, δηλαδή τον αριθμό των πρωτονίων ενός ατόμου του στοιχείου, ως κριτήριο για την ταξινόμηση.



Πρόβλεψη ύπαρξης ανεξερεύνητων στοιχείων

Gallium (eka-aluminum)



Mendeleev's
predicted
properties

Actual
properties

Atomic mass	About 68 amu	69.72 amu
Melting point	Low	29.8 °C
Density	5.9 g/cm ³	5.90 g/cm ³
Formula of oxide	X ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
Formula of chloride	XCl ₃	GaCl ₃

Germanium (eka-silicon)



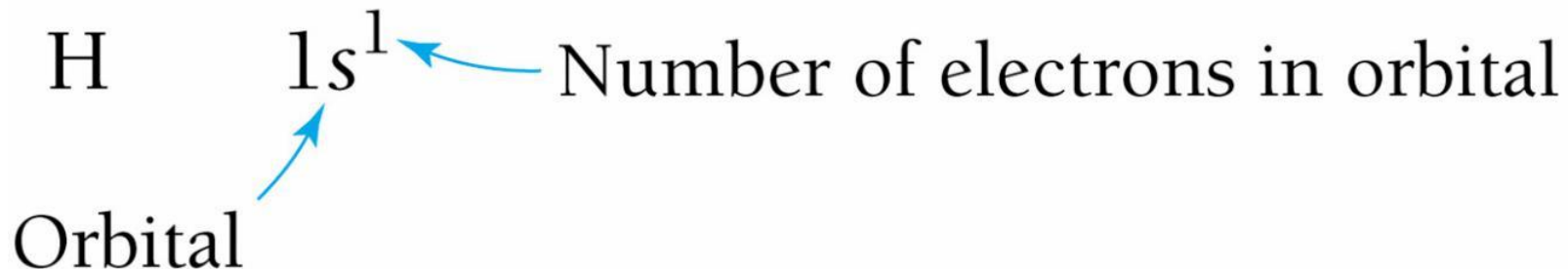
Mendeleev's
predicted
properties

Actual
properties

Atomic mass	About 72 amu	72.64 amu
Density	5.5 g/cm ³	5.35 g/cm ³
Formula of oxide	XO ₂	GeO ₂
Formula of chloride	XCl ₄	GeCl ₄

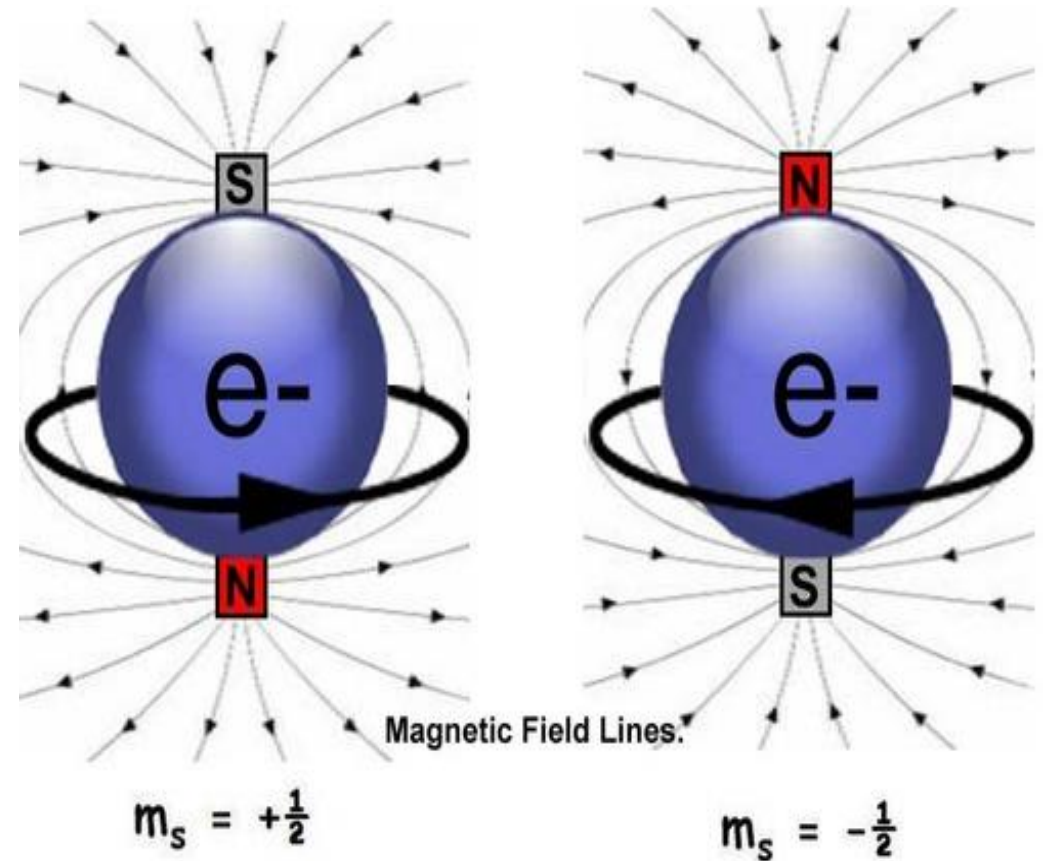
Ηλεκτρονιακές Διαμορφώσεις

- Η **βασική κατάσταση** του ηλεκτρονίου είναι το τροχιακό που κατέχει με την χαμηλότερη ενέργεια
- Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα διάφορα τροχιακά ενός ατόμου στην βασική κατάσταση καλείται **ηλεκτρονιακή διαμόρφωση**
- Ο αριθμός δείχνει την κύρια ενεργειακή στάθμη
- Το γράμμα δείχνει την υποστιβάδα και τον τύπο του τροχιακού
- Ο εκθέτης δείχνει τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε αυτή την υποστιβάδα



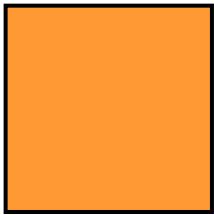
spin ηλεκτρονίου

- Από την κβαντομηχανική, ένας τέταρτος κβαντικός αριθμός φαίνεται να περιγράφει το spin ενός ηλεκτρονίου σε ένα τροχιακό.
- Ένα ηλεκτρόνιο έχει δύο καταστάσεις spin : $m_s = +1/2$ (spin up) ή $m_s = -1/2$ (spin down).
- Ομοια με τον κβαντικό αριθμό της στροφορμής, l , το m_s περιγράφει το μέγεθος μιας γωνιακής ορμής (στροφορμής) που συμπληρώνει την περιγραφή ενός ηλεκτρονίου και ΔΕΝ εξαρτάται από το τροχιακό

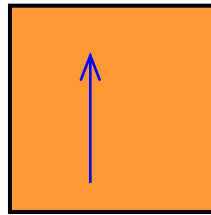


Διαγράμματα Τροχιακών

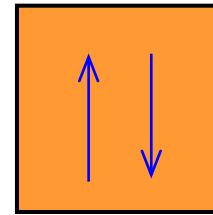
- Συχνά παριστούμε ένα τροχιακό σαν ένα τετράγωνο και τα ηλεκτρόνια σε αυτό το τροχιακό με βέλη
 - ✓ Η κατεύθυνση του βέλους παριστά το spin του ηλεκτρονίου



Μη κατειλημμένο
τροχιακό



Τροχιακό με
ένα ηλεκτρόνιο



Τροχιακό με
δύο ηλεκτρόνια

Η απαγορευτική αρχή του Pauli



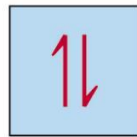
Πώς ευθυγραμμίζονται τα σπιν των δύο ηλεκτρονίων του ηλίου μεταξύ τους;

- Δεν μπορούν δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο άτομο να έχουν τους ίδιους κβαντικούς αριθμούς
- Κάθε τροχιακό μπορεί να έχει το πολύ δύο μόνο ηλεκτρόνια, με αντίθετα σπιν

Electron configuration



Orbital diagram



1s

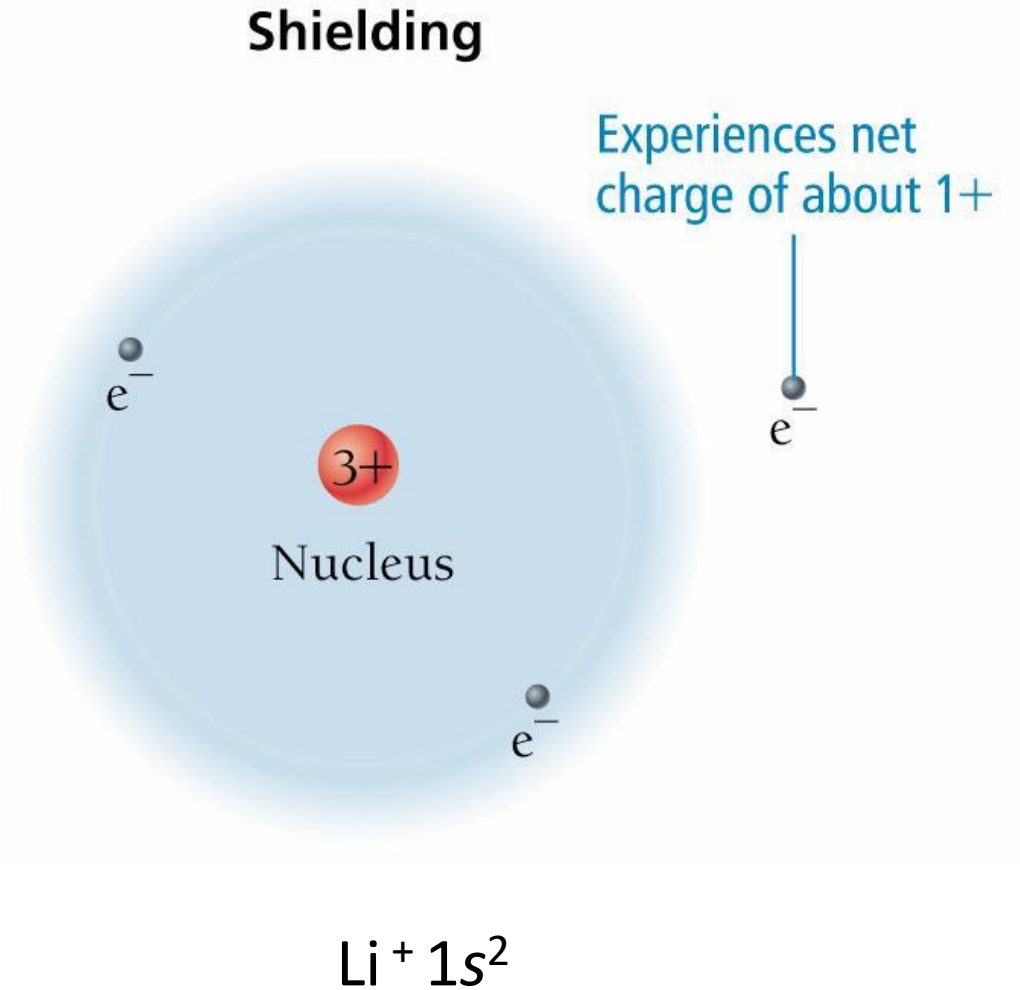
n	l	m_l	m_s
1	0	0	$+\frac{1}{2}$
1	0	0	$-\frac{1}{2}$

Πολυηλεκτρονικά άτομα

- Μια σημαντική διαφορά στις (προσεγγιστικές) λύσεις της εξίσωσης Schrödinger για άτομα με πολλά ηλεκτρόνια σε σύγκριση με τις λύσεις για το άτομο του υδρογόνου είναι η ενεργειακή διάταξη των τροχιακών.
- Οι υποστιβάδες σε κάθε κύριο ενεργειακό επίπεδο του Υδρογόνου έχουν όλες την ίδια ενέργεια- τα τροχιακά με την ίδια ενέργεια ονομάζονται εκφυλισμένα (η ενέργεια ενός τροχιακού εξαρτάται μόνο από το n , τον κύριο κβαντικό αριθμό.)
 - Ή άλλα συστήματα με ένα ηλεκτρόνιο
- Για πολυηλεκτρονικά άτομα, οι ενέργειες των υποστιβάδων διαχωρίζονται
- Όσο μικρότερη η τιμή του κβαντικού αριθμού l , τόσο μικρότερη ενέργεια έχει η υποστοιβάδα
- $E_s (l = 0) < E_p (l = 1) < E_d (l = 2) < E_f (l = 3)$

Προάσπιση

- Θετικό φορτίο του πυρήνα (έλξη) -αρνητικά φορτία ηλεκτρονίων (άπωση).
- Η απώθηση ενός ηλεκτρονίου από άλλα ηλεκτρόνια είναι η διαφύλαξη ή η θωράκιση του εν λόγω ηλεκτρονίου από την πλήρη επίδραση του πυρηνικού φορτίου.
- Το τρίτο ηλεκτρόνιο βιώνει ένα αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) περίπου $1+$.
- Τα εσωτερικά ηλεκτρόνια προστατεύουν το εξωτερικό ηλεκτρόνιο από το πλήρες πυρηνικό φορτίο.

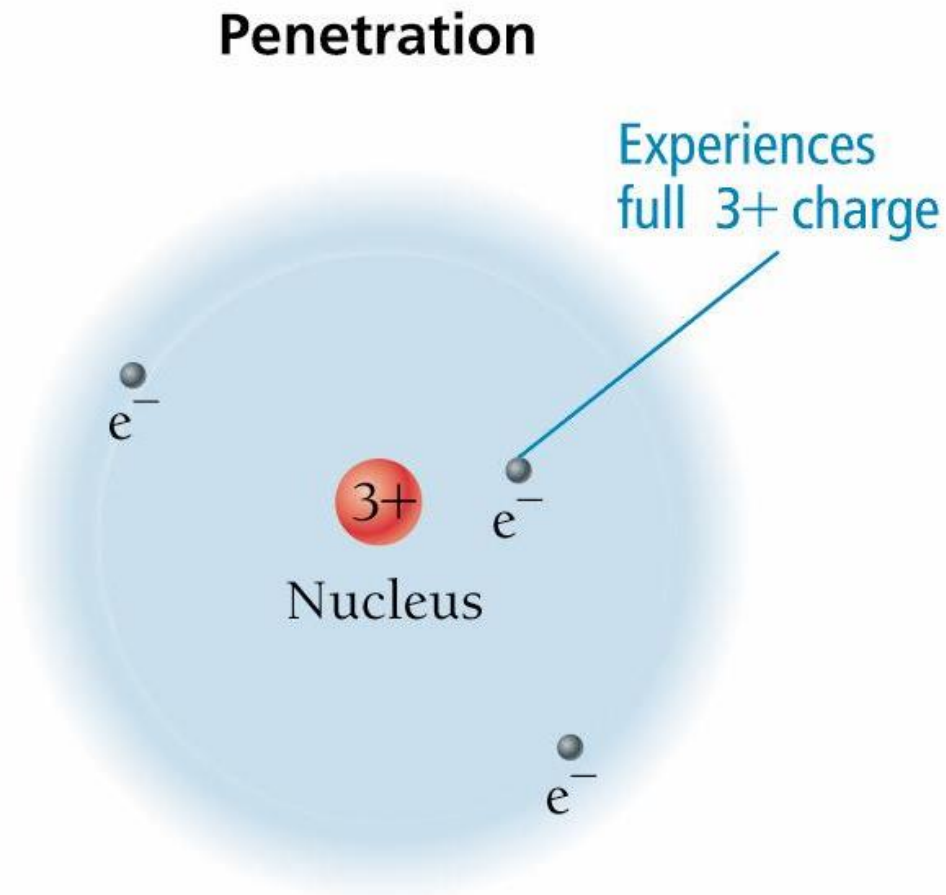


Το Δραστικό Πυρηνικό Φορτίο

- Το δραστικό πυρηνικό φορτίο είναι το καθαρό θετικό φορτίο που έλκει ένα ηλεκτρόνιο
- Z είναι το πυρηνικό φορτίο, S είναι τα ηλεκτρόνια σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα
 - Τα ηλεκτρόνια στην ίδια ενεργειακή στάθμη συνεισφέρουν στην προάσπιση αλλά πολύ λίγο
 - Τάση των υποστιβάδων στο δραστικό πυρηνικό φορτίο, $s > p > d > f$
 - $Z_{\text{δραστικό}} = Z - S$

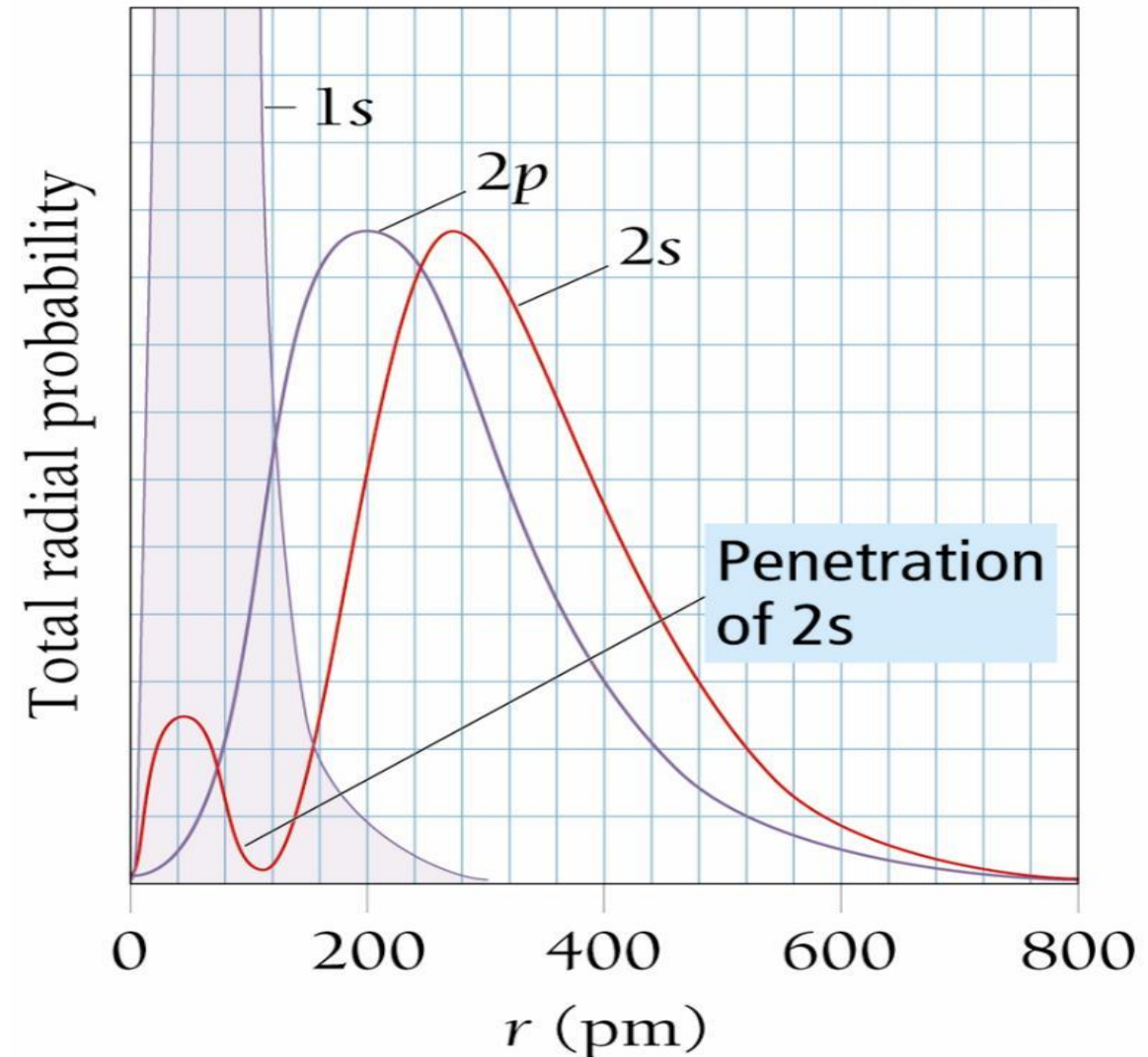
Διείσδυση

- Καθώς το τρίτο ηλεκτρόνιο διεισδύει στο ηλεκτρονιακό νέφος των ηλεκτρονίων 1s, αρχίζει να βιώνει το φορτίο 3+ του πυρήνα πληρέστερα, επειδή προστατεύεται λιγότερο από τα ενδιάμεσα ηλεκτρόνια.
- Καθώς το εξωτερικό ηλεκτρόνιο υφίσταται διείσδυση στην περιοχή που καταλαμβάνουν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια, βιώνει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο και επομένως (σύμφωνα με το νόμο του Coulomb) χαμηλότερη ενέργεια.



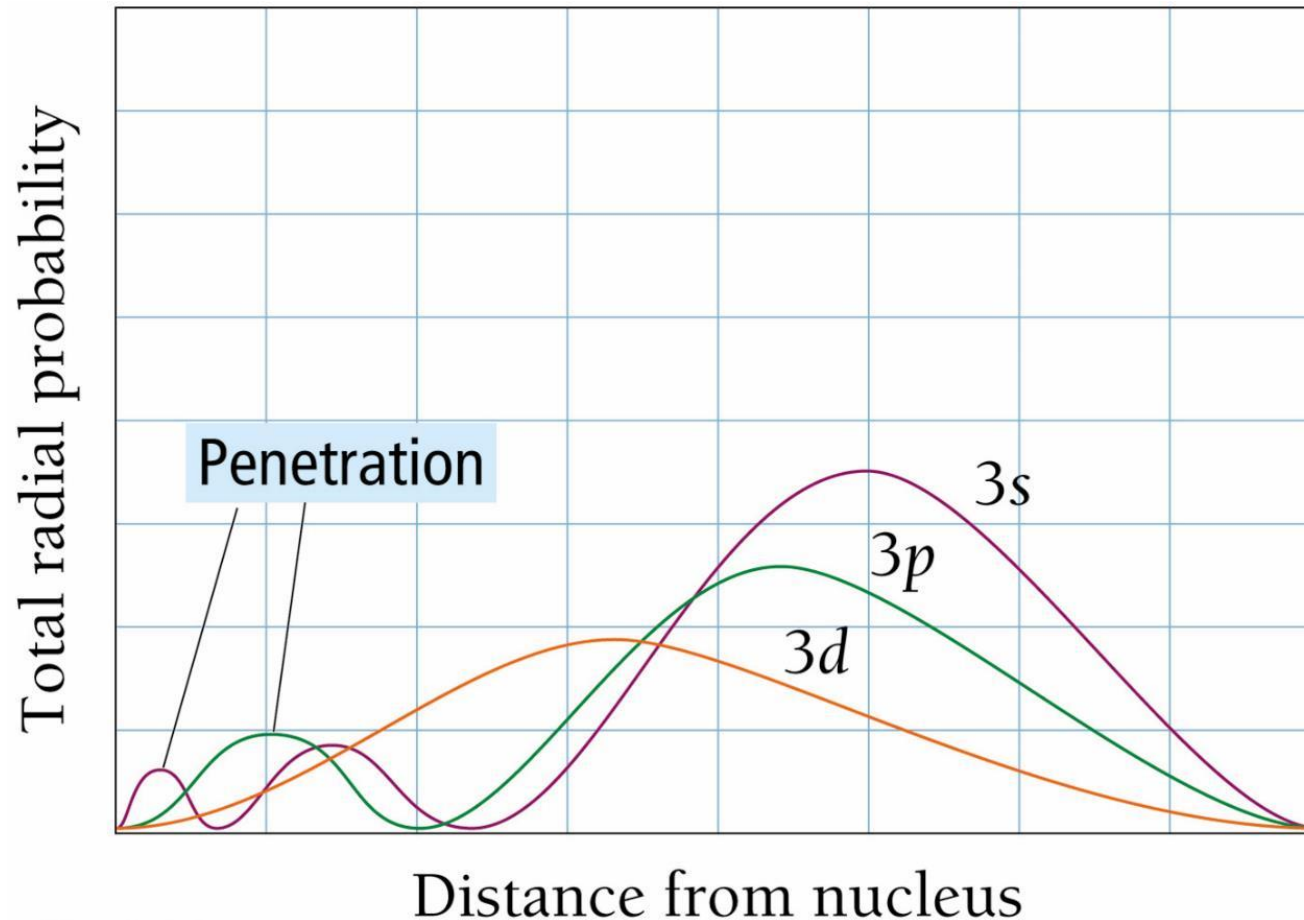
Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα 1s, 2s και 2p τροχιακά

- Η συνάρτηση ακτινικής κατανομής για ένα ατομικό τροχιακό δείχνει τη συνολική πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο μέσα σε ένα λεπτό σφαιρικό κέλυφος σε απόσταση r από τον πυρήνα.
- Η ακτινική συνάρτηση κατανομής δείχνει ότι το 2s τροχιακό διεισδύει πιο βαθιά στο 1s τροχιακό από το 2p
- Η ασθενέστερη διείσδυση της 2p υποστιβάδας σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια στη 2p υποστιβάδα υφίστανται μεγαλύτερες απώσεις, είναι περισσότερο προστατευμένα από την ελκτική δύναμη του πυρήνα
- Η βαθύτερη διείσδυση των 2s ηλεκτρονίων σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια στην 2s υποστιβάδα υφίστανται μεγαλύτερη ελκτική δύναμη από τον πυρήνα και δεν προστατεύονται τόσο αποτελεσματικά
- Το αποτέλεσμα είναι τα ηλεκτρόνια στην 2s υποστιβάδα είναι χαμηλότερης ενέργειας από τα ηλεκτρόνια στην 2p



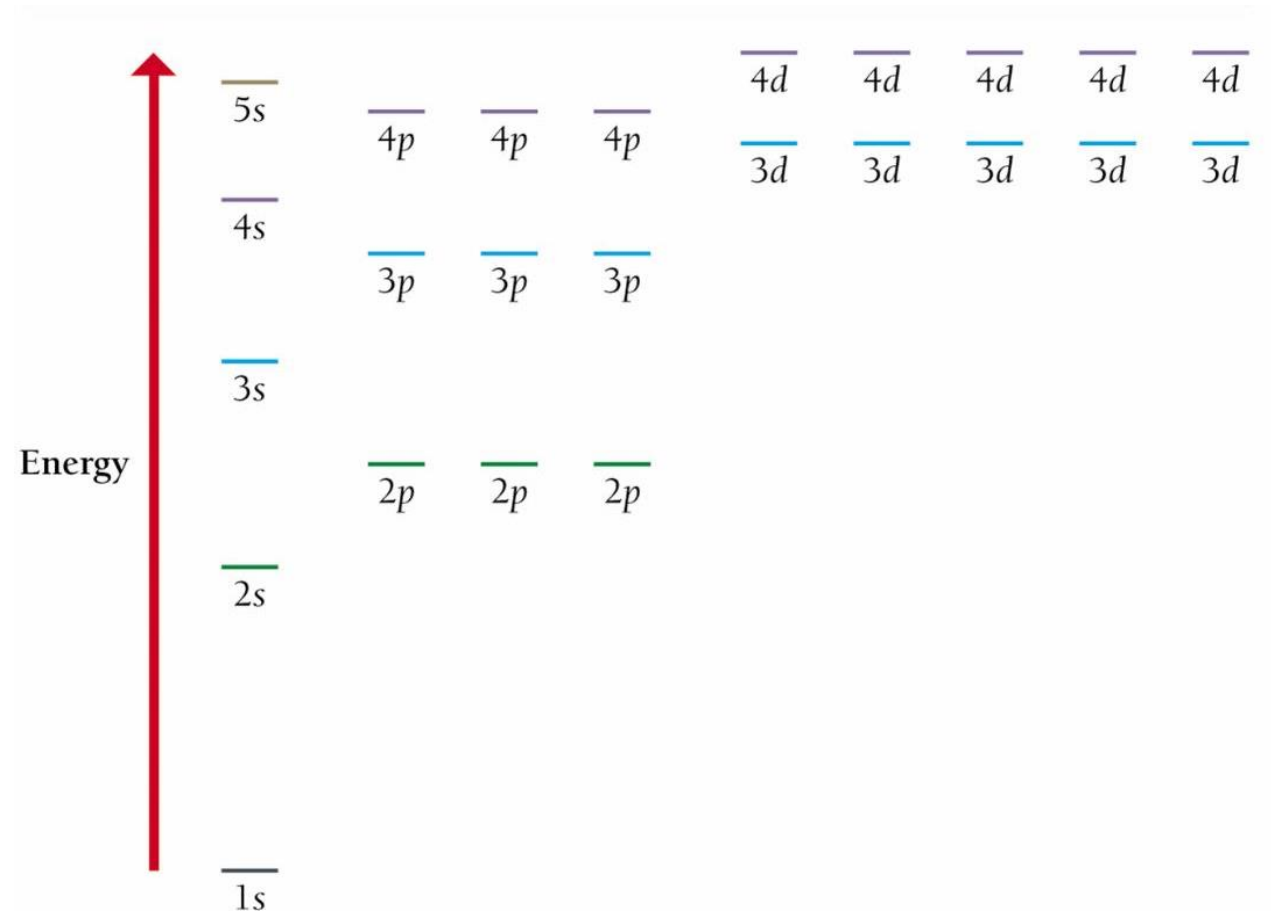
Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα τροχιακά 3s, 3p, 3d

- Τα τροχιακά s διεισδύουν πληρέστερα από τα τροχιακά p, τα οποία με τη σειρά τους διεισδύουν πληρέστερα από τα τροχιακά d



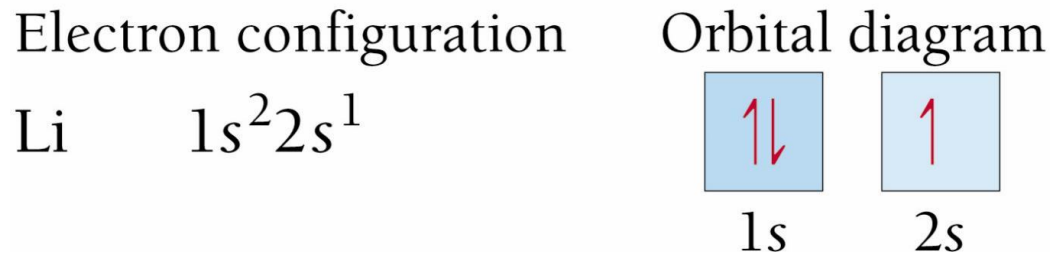
Γενική ενεργειακή διάταξη των τροχιακών για πολυηλεκτρονιακά άτομα

- Τα υποεπίπεδα κάθε κύριου επιπέδου δεν είναι εκφυλισμένα για τα άτομα πολλών ηλεκτρονίων.
- Το τροχιακό 4s να βρίσκεται χαμηλότερα σε ενέργεια από τα 3d τροχιακά και το τροχιακό 5s να βρίσκεται χαμηλότερα σε ενέργεια από τα 4d τροχιακά
- Οι ενεργειακές αποστάσεις μεταξύ ενός συνόλου τροχιακών και του επόμενου γίνονται μικρότερες για τα τροχιακά 4s

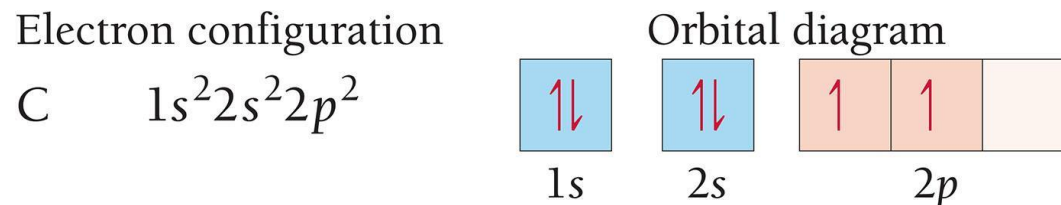


Ηλεκτρονικές διαμορφώσεις για πολυηλεκτρόνια άτομα

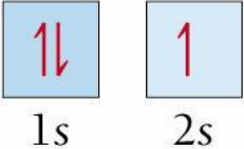
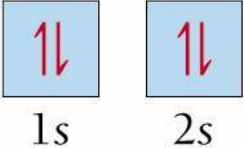
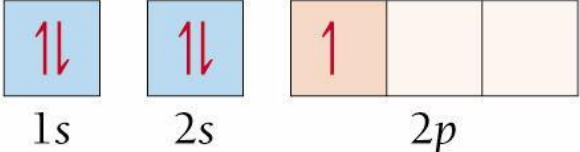
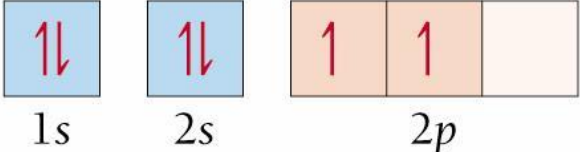
- **Αρχή aufbau:** τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τροχιακά με τη χαμηλότερη διαθέσιμη ενέργεια όταν το άτομο βρίσκεται στη βασική του κατάσταση και ότι μόνο δύο ηλεκτρόνια (με αντίθετα σπιν) επιτρέπονται σε κάθε τροχιακό



- **Κανόνας του Hund:** όταν γεμίζουν εκφυλισμένα τροχιακά, τα ηλεκτρόνια τα γεμίζουν πρώτα μεμονωμένα, με παράλληλα σπιν.
- ✓ η απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ τους είναι μικρότερη από ό,τι όταν καταλαμβάνουν το ίδιο τροχιακό, επειδή τα ηλεκτρόνια κατανέμονται σε διαφορετικές περιοχές του χώρου



Παραδείγματα ηλεκτρονικών διαμορφώσεων

Symbol	Number of electrons	Electron configuration	Orbital diagram		
Li	3	$1s^2 2s^1$			
Be	4	$1s^2 2s^2$			
B	5	$1s^2 2s^2 2p^1$			
C	6	$1s^2 2s^2 2p^2$			

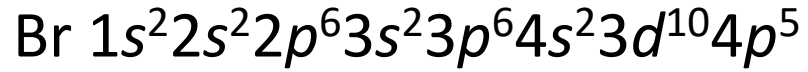
Πώς να γράψετε μια διαμόρφωση ηλεκτρονίων για ένα στοιχείο

➤ Προσδιορισμός ατομικού αριθμού

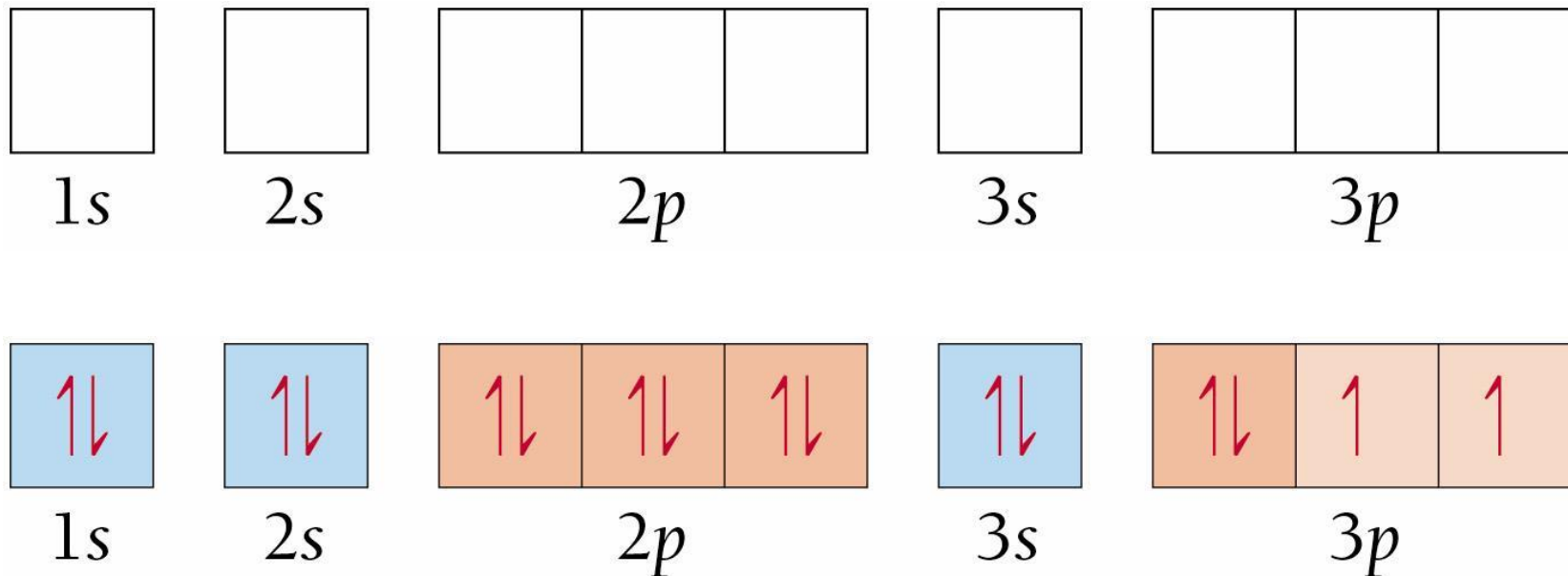
➤ Σειρά πλήρωσης τροχιακών

- ✓ το υποεπίπεδο s έχει μόνο ένα τροχιακό και επομένως μπορεί να συγκρατήσει μόνο 2 ηλεκτρόνια.
- ✓ το υποεπίπεδο p έχει τρία τροχιακά και μπορεί να κρατήσει 6 ηλεκτρόνια.
- ✓ το υποεπίπεδο d έχει πέντε τροχιακά και μπορεί να κρατήσει 10 ηλεκτρόνια.
- ✓ το υποεπίπεδο f έχει επτά τροχιακά και μπορεί να συγκρατήσει 14 ηλεκτρόνια.

Ποια είναι η ηλεκτρονική διαμορφωση του Br?



Ποιο είναι το διάγραμμα τροχιακών για το θείο και ποιος ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων?



Σύνδεση μεταξύ των ιδιοτήτων ενός στοιχείου και της ηλεκτρονιακής του διαμόρφωσης

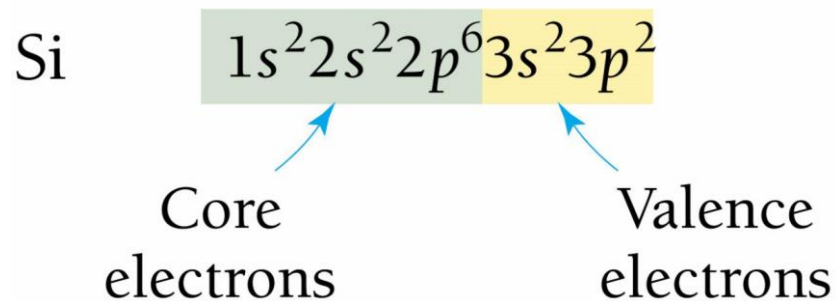
- Προς τα δεξιά τα τροχιακά συμπληρώνονται με τη σωστή σειρά.
- Σε κάθε σειρά, ο βασικός κβαντικός αριθμός αυξάνεται κατά ένα.
- Σε κάθε στήλη, ο αριθμός των ηλεκτρονίων στην εξωτερική κύρια ενεργειακή στάθμη (υψηλότερη τιμή n) παραμένει ο ίδιος.

Outer Electron Configurations of Elements 1–18

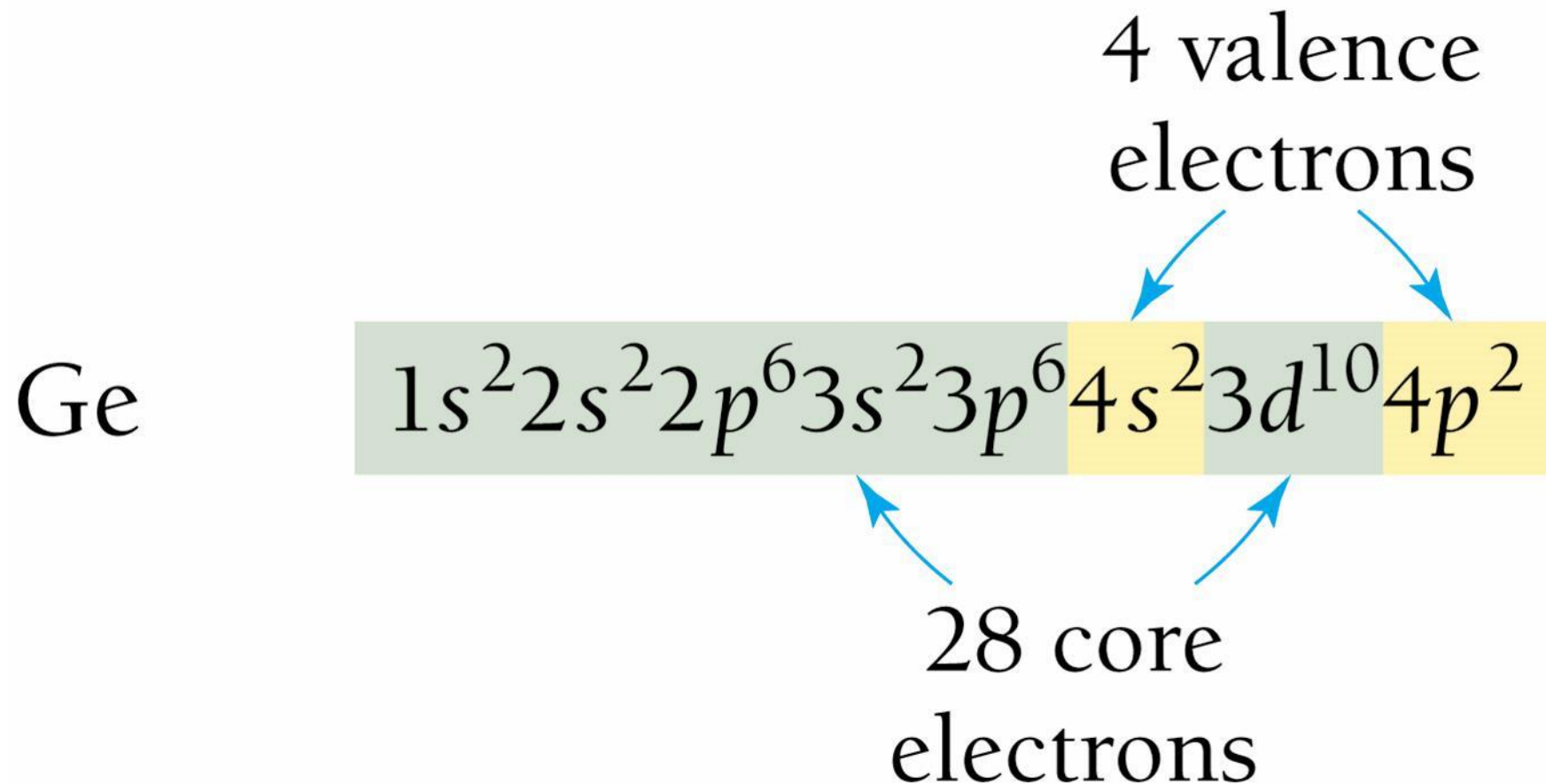
1A		2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1 H $1s^1$								2 He $1s^2$
3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$	
11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$	

Ηλεκτρόνια σθένους

- Τα ηλεκτρόνια σε όλες τις υποστιβάδες της κύριας στιβάδας με την υψηλότερη ενέργεια ονομάζονται ηλεκτρόνια σθένους
- Τα ηλεκτρόνια σθένους ενός ατόμου είναι εκείνα που είναι σημαντικά για τον χημικό δεσμό.
- Τα ηλεκτρόνια στις χαμηλότερες ενεργειακά στιβάδες ονομάζονται εσωτερικά ηλεκτρόνια
- Οι χημικές ιδιότητες ενός στοιχείου εξαρτώνται από τα ηλεκτρόνια σθένους
- Τα στοιχεία σε μια στήλη του περιοδικού πίνακα έχουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες: έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους.



Ηλεκτρόνια σθένους-εσωτερικά ηλεκτρόνια του Ge.



Μπλοκ τροχιακών στον Περιοδικό Πίνακα

Groups																	18													
1A												3A	4A	5A	6A	7A	8A													
1	2											13	14	15	16	17	18													
1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A													
1	1 H $1s^1$											5 B $2s^2 2p^1$	6 C $2s^2 2p^2$	7 N $2s^2 2p^3$	8 O $2s^2 2p^4$	9 F $2s^2 2p^5$	10 Ne $2s^2 2p^6$													
2	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$											11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13 Al $3s^2 3p^1$	14 Si $3s^2 3p^2$	15 P $3s^2 3p^3$	16 S $3s^2 3p^4$	17 Cl $3s^2 3p^5$	18 Ar $3s^2 3p^6$
3	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	25 Mn $4s^2 3d^5$	26 Fe $4s^2 3d^6$	27 Co $4s^2 3d^7$	28 Ni $4s^2 3d^8$	29 Cu $4s^1 3d^{10}$	30 Zn $4s^2 3d^{10}$	31 Ga $4s^2 4p^1$	32 Ge $4s^2 4p^2$	33 As $4s^2 4p^3$	34 Se $4s^2 4p^4$	35 Br $4s^2 4p^5$	36 Kr $4s^2 4p^6$												
4	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	39 Y $5s^2 4d^1$	40 Zr $5s^2 4d^2$	41 Nb $5s^1 4d^4$	42 Mo $5s^2 4d^5$	43 Tc $5s^2 4d^5$	44 Ru $5s^1 4d^7$	45 Rh $5s^1 4d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^1 4d^{10}$	48 Cd $5s^2 4d^{10}$	49 In $5s^2 5p^1$	50 Sn $5s^2 5p^2$	51 Sb $5s^2 5p^3$	52 Te $5s^2 5p^4$	53 I $5s^2 5p^5$	54 Xe $5s^2 5p^6$												
5	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	57 La $6s^2 5d^1$	72 Hf $6s^2 5d^2$	73 Ta $6s^2 5d^3$	74 W $6s^2 5d^4$	75 Re $6s^2 5d^5$	76 Os $6s^2 5d^6$	77 Ir $6s^2 5d^7$	78 Pt $6s^1 5d^9$	79 Au $6s^1 5d^{10}$	80 Hg $6s^2 5d^{10}$	81 Tl $6s^2 6p^1$	82 Pb $6s^2 6p^2$	83 Bi $6s^2 6p^3$	84 Po $6s^2 6p^4$	85 At $6s^2 6p^5$	86 Rn $6s^2 6p^6$												
6	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	89 Ac $7s^2 6d^1$	104 Rf $7s^2 6d^2$	105 Db $7s^2 6d^3$	106 Sg $7s^2 6d^4$	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og												
7																														

Lanthanides

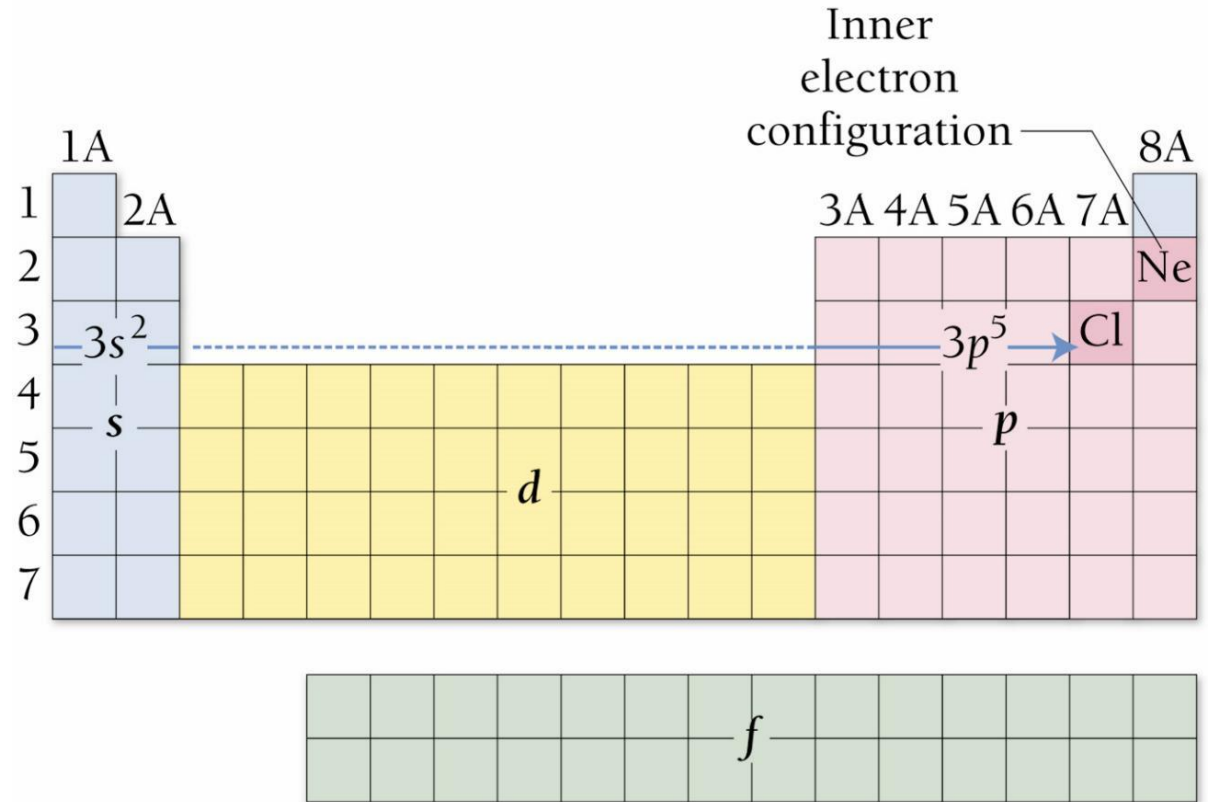
58 Ce $6s^2 4f^1 5d^1$	59 Pr $6s^2 4f^3$	60 Nd $6s^2 4f^4$	61 Pm $6s^2 4f^5$	62 Sm $6s^2 4f^6$	63 Eu $6s^2 4f^7$	64 Gd $6s^2 4f^7 5d^1$	65 Tb $6s^2 4f^9$	66 Dy $6s^2 4f^{10}$	67 Ho $6s^2 4f^{11}$	68 Er $6s^2 4f^{12}$	69 Tm $6s^2 4f^{13}$	70 Yb $6s^2 4f^{14}$	71 Lu $6s^2 4f^{14} 5d^1$
------------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------	------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------	---------------------------------

Actinides

90 Th $7s^2 6d^2$	91 Pa $7s^2 5f^2 6d^1$	92 U $7s^2 5f^3 6d^1$	93 Np $7s^2 5f^4 6d^1$	94 Pu $7s^2 5f^6$	95 Am $7s^2 5f^7$	96 Cm $7s^2 5f^7 6d^1$	97 Bk $7s^2 5f^9$	98 Cf $7s^2 5f^{10}$	99 Es $7s^2 5f^{11}$	100 Fm $7s^2 5f^{12}$	101 Md $7s^2 5f^{13}$	102 No $7s^2 5f^{14}$	103 Lr $7s^2 5f^{14} 6d^1$
-------------------------	------------------------------	-----------------------------	------------------------------	-------------------------	-------------------------	------------------------------	-------------------------	----------------------------	----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	----------------------------------

Πώς να γράψετε τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων ενός στοιχείου από τη θέση του στον Περιοδικό Πίνακα

1. Εντοπίστε το στοιχείο στον περιοδικό πίνακα.
2. Εντοπίστε το ευγενές αέριο που προηγείται του στοιχείου.
3. Αναπαραστήστε την εσωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση γράφοντας σε παρένθεση το σύμβολο του ευγενούς αερίου.
4. Προσδιορίστε την εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση εντοπίζοντας τα στοιχεία μεταξύ του ευγενούς αερίου και του στοιχείου που σας ενδιαφέρει.



Τα στοιχεία μετάπτωσης και εσωτερικής μετάπτωσης

21 Sc $4s^2 3d^1$	22 Ti $4s^2 3d^2$	23 V $4s^2 3d^3$	24 Cr $4s^1 3d^5$	25 Mn $4s^2 3d^5$	26 Fe $4s^2 3d^6$	27 Co $4s^2 3d^7$	28 Ni $4s^2 3d^8$	29 Cu $4s^1 3d^{10}$	30 Zn $4s^2 3d^{10}$
39 Y $5s^2 4d^1$	40 Zr $5s^2 4d^2$	41 Nb $5s^1 4d^4$	42 Mo $5s^1 4d^5$	43 Tc $5s^2 4d^5$	44 Ru $5s^1 4d^7$	45 Rh $5s^1 4d^8$	46 Pd $4d^{10}$	47 Ag $5s^1 4d^{10}$	48 Cd $5s^2 4d^{10}$

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός των τροχιακών d που γεμίζουν κάθε σειρά στη σειρά μεταβάσεων είναι ίσος με τον αριθμό της σειράς μείον ένα
- Στην πρώτη σειρά μετάπτωσης του τομέα d, η εξωτερική διαμόρφωση είναι $4s^2 3d^x$ με δύο εξαιρέσεις: Το Cr είναι $4s^1 3d^5$ και ο Cu είναι $4s^1 3d^{10}$.

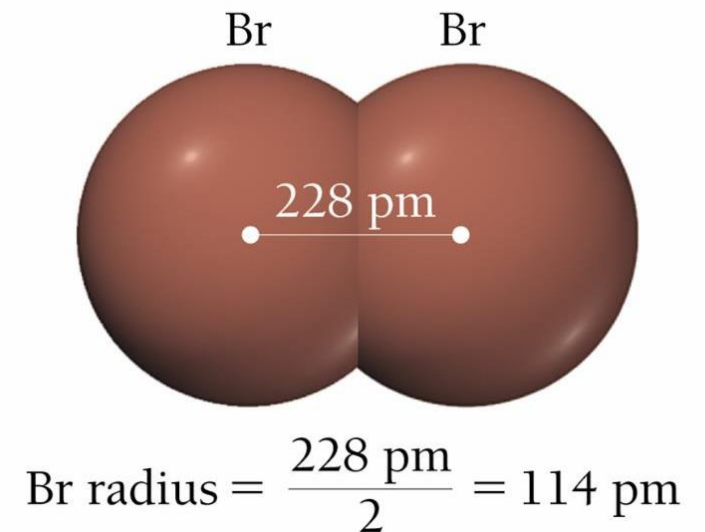
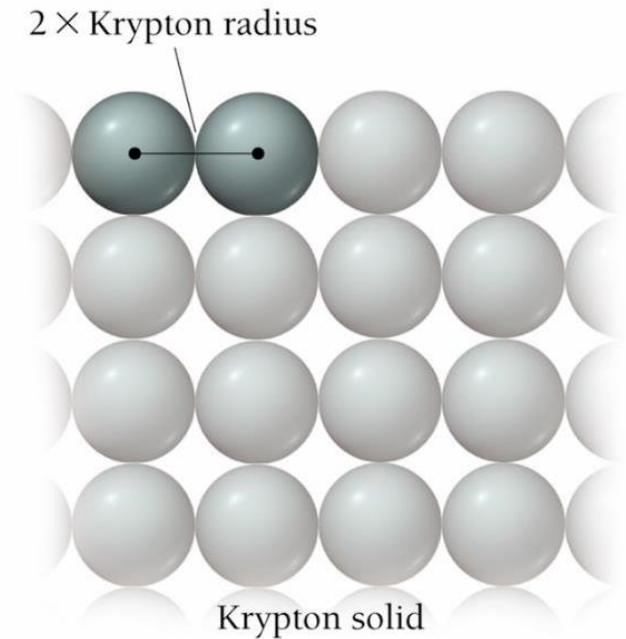
Το κβαντομηχανικό μοντέλο -χημικές ιδιότητες των στοιχείων

- Οι χημικές ιδιότητες των στοιχείων καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους που περιέχουν.
- Όταν τα κβαντικά υποεπίπεδα s και p είναι εντελώς γεμάτα, η συνολική ενέργεια των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν το επίπεδο αυτό είναι ιδιαίτερα χαμηλή π.χ ευγενή αέρια
- Τα στοιχεία με ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις κοντά σε εκείνες των ευγενών αερίων είναι τα πιο δραστικά, επειδή μπορούν να αποκτήσουν ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις ευγενών αερίων χάνοντας ή κερδίζοντας μικρό αριθμό ηλεκτρονίων.
- Ο σχηματισμός κατιόντων απαιτεί πάντα ενέργεια.
- Τα αλογόνα είναι δραστικές μη μεταλλικές ενώσεις

	8A	1A	2A	7A
	2 He $1s^2$	3 Li $2s^1$	4 Be $2s^2$	9 F $2s^2 2p^5$
	10 Ne $2s^2 2p^6$	11 Na $3s^1$	12 Mg $3s^2$	17 Cl $3s^2 3p^5$
	18 Ar $3s^2 3p^6$	19 K $4s^1$	20 Ca $4s^2$	35 Br $4s^2 4p^5$
	36 Kr $4s^2 4p^6$	37 Rb $5s^1$	38 Sr $5s^2$	53 I $5s^2 5p^5$
	54 Xe $5s^2 5p^6$	55 Cs $6s^1$	56 Ba $6s^2$	85 At $6s^2 6p^5$
	86 Rn $6s^2 6p^6$	87 Fr $7s^1$	88 Ra $7s^2$	
	Noble gases	Alkali metals	Alkaline earth metals	Halogens

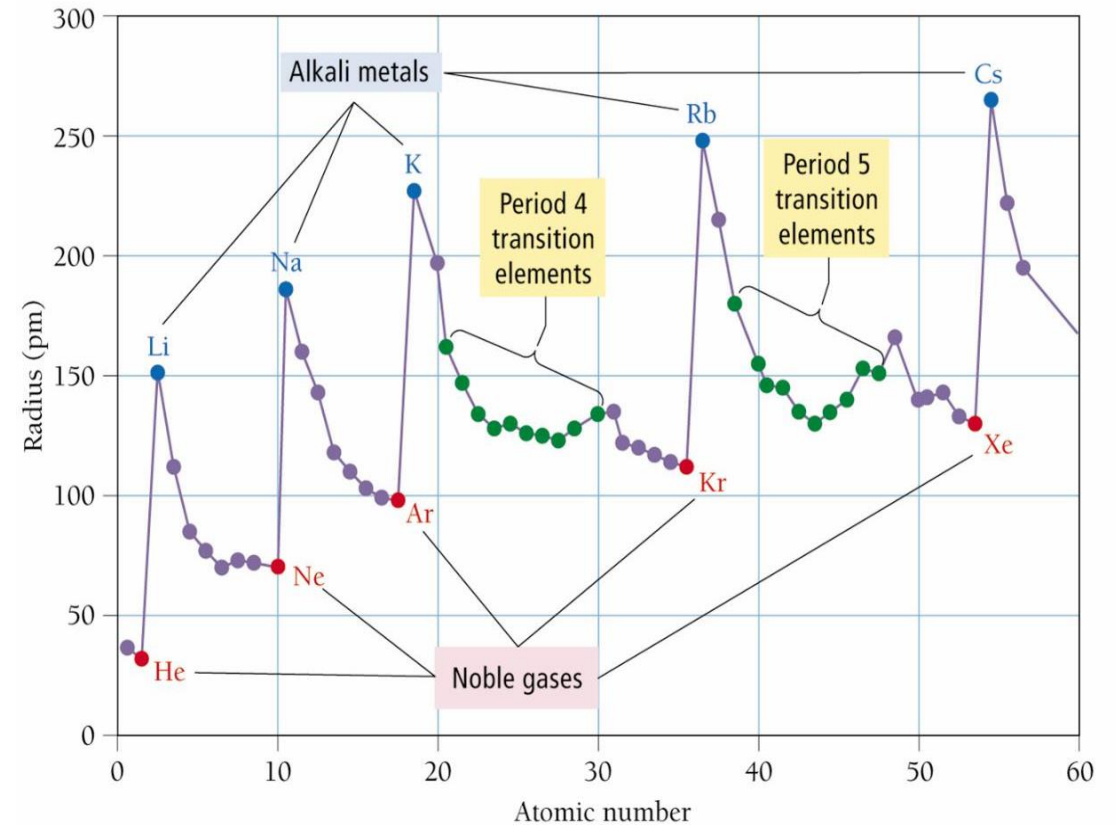
Ατομική ακτίνα

- Απόσταση μεταξύ μη συνδεόμενων ατόμων που βρίσκονται σε άμεση επαφή.
- Μια ατομική ακτίνα που προσδιορίζεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται μη συνδεόμενη ατομική ακτίνα ή ακτίνα van der Waals.
- Η **van der Waals** αντιπροσωπεύει την ακτίνα ενός ατόμου όταν δεν είναι συνδεδεμένο με άλλο άτομο.
- **Ατομική ακτίνα δεσμού ή ομοιοπολική ακτίνα** –
 - ✓ Αμέταλλα: το ήμισυ της απόστασης μεταξύ δύο ατόμων που συνδέονται μεταξύ τους.
 - ✓ Μέταλλα: το ήμισυ της απόστασης μεταξύ δύο ατόμων που βρίσκονται το ένα δίπλα στο άλλο σε ένα κρυστάλλου του μετάλλου
- **Ατομική ακτίνα:** σύνολο μέσων ακτίνων δεσμού που προσδιορίζονται από μετρήσεις σε μεγάλο αριθμό στοιχείων και ενώσεων. Η ατομική ακτίνα είναι πάντα μικρότερη από την ακτίνα van der Waals.



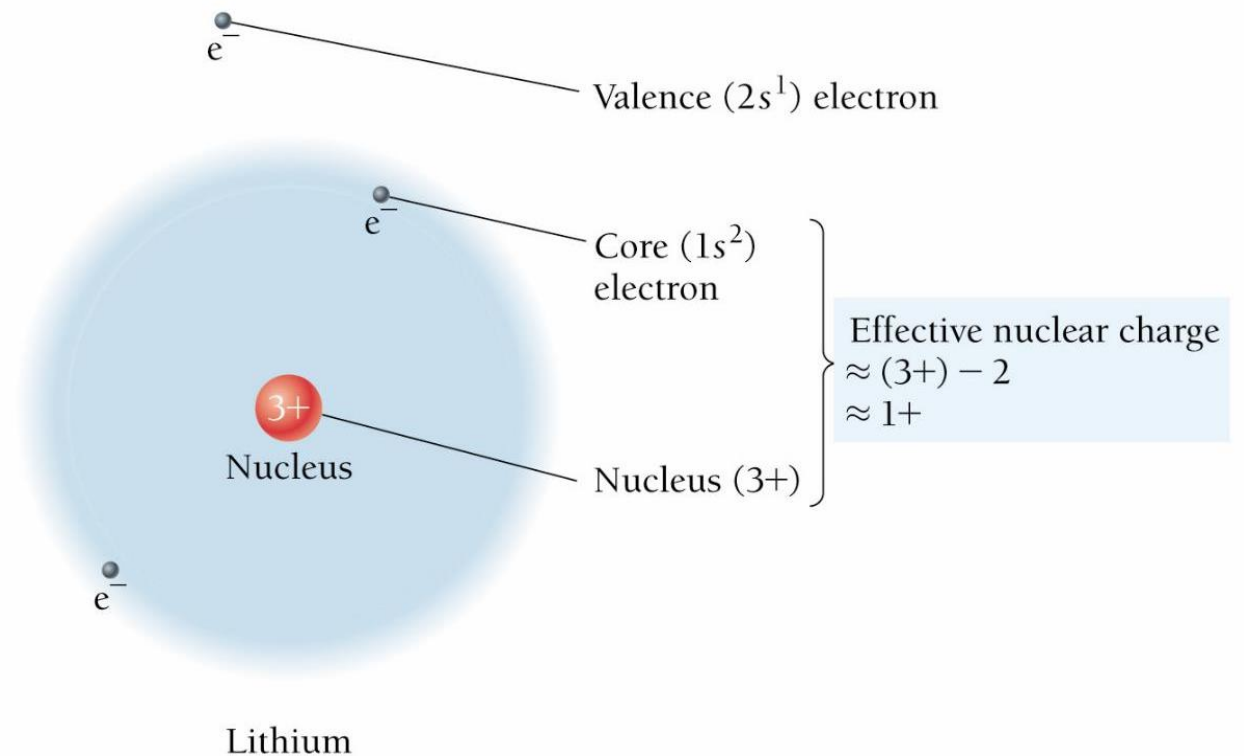
Τάση στην Ατομική Ακτίνα– Κύρια Ομάδα

- Η ατομική ακτίνα αυξάνεται προς τα κάτω κατά μήκος της ομάδας
 - ✓ Η στιβάδα σθένους είναι μακρύτερα από τον πυρήνα
 - ✓ Ο υψηλότερος κύριος κβαντικός αριθμός (n) των ηλεκτρονίων σθένους αυξάνεται.
 - ✓ Τα ηλεκτρόνια σθένους καταλαμβάνουν μεγαλύτερα τροχιακά, με αποτέλεσμα μεγαλύτερα άτομα.
- Η ατομική ακτίνα ελαττώνεται κατά μήκος της περιόδου (από αριστερά προς τα δεξιά)
 - ✓ Με την προσθήκη ηλεκτρονίων στην ίδια στιβάδα σθένους
 - ✓ Το δραστικό πυρηνικό φορτίο αυξάνεται
 - ✓ Η στιβάδα σθένους κρατιέται πλησιέστερα



Προάσπιση & Δραστικό Πυρηνικό φορτίο

- Η τάση της ατομικής ακτίνας καθώς μετακινούμαστε προς τα δεξιά σε μια σειρά του περιοδικού πίνακα καθορίζεται από την προς τα μέσα έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια στο εξώτατο κύριο ενεργειακό επίπεδο (υψηλότερη τιμή n).
- Στο άτομο του Li το ηλεκτρόνιο στο τροχιακό $2s$ προστατεύεται μερικώς από το φορτίο $3+$ του πυρήνα από το φορτίο $2-$ των ηλεκτρονίων του $1s$
- Το δραστικό πυρηνικό φορτίο που βιώνει ένα συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο σε ένα άτομο είναι το πραγματικό πυρηνικό φορτίο (Z) μείον το φορτίο που προστατεύεται από άλλα ηλεκτρόνια (S)
- Το δραστικό πυρηνικό φορτίο που δέχεται το ηλεκτρόνιο σθένους του λιθίου είναι επομένως ελαφρώς μεγαλύτερο από $1+$.



$$Z_{\text{eff}} = Z - S$$

Effective nuclear charge

Actual nuclear charge

Charge screened by other electrons

Αλκαλιμέταλλα στον οργανισμό Li^+ versus Na^+, K^+



Lithium citrate

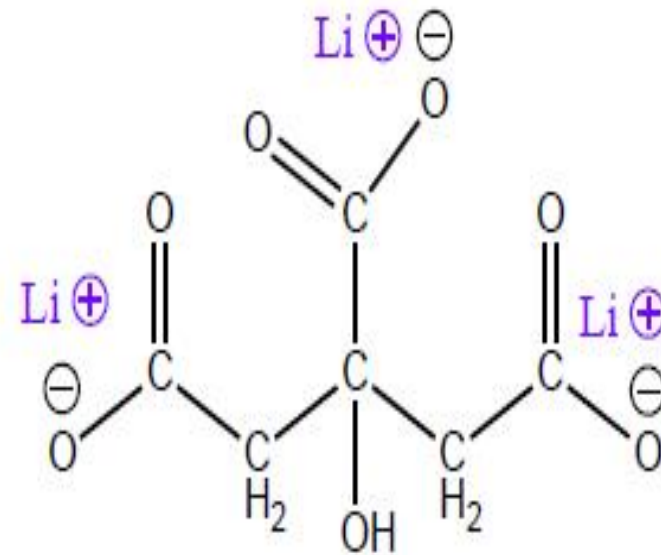
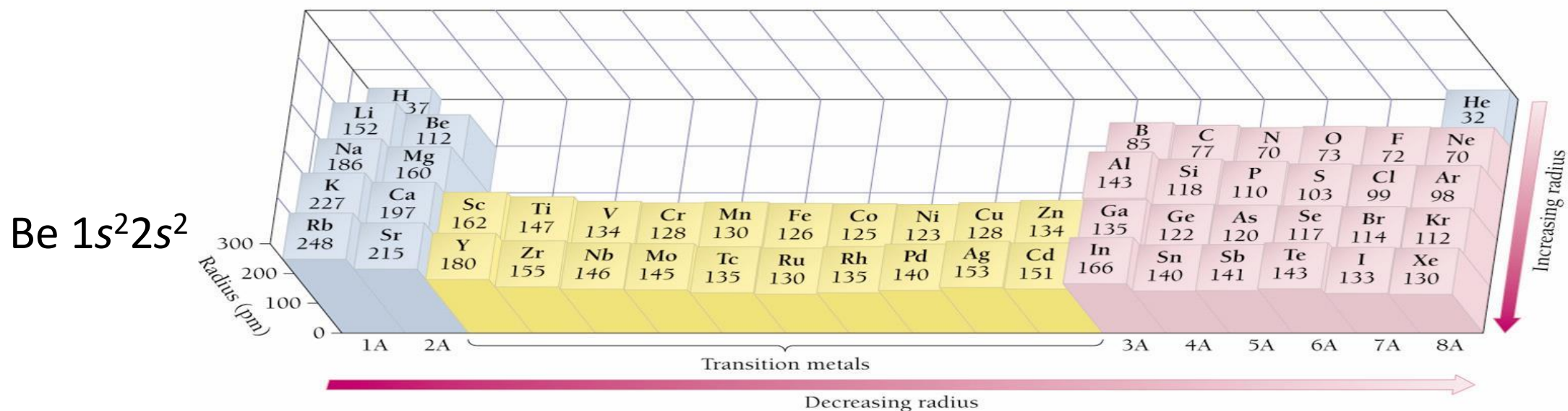


Photo by Maura Cluthe. Used with permission.

Ατομική ακτίνα του βηρυλλίου.

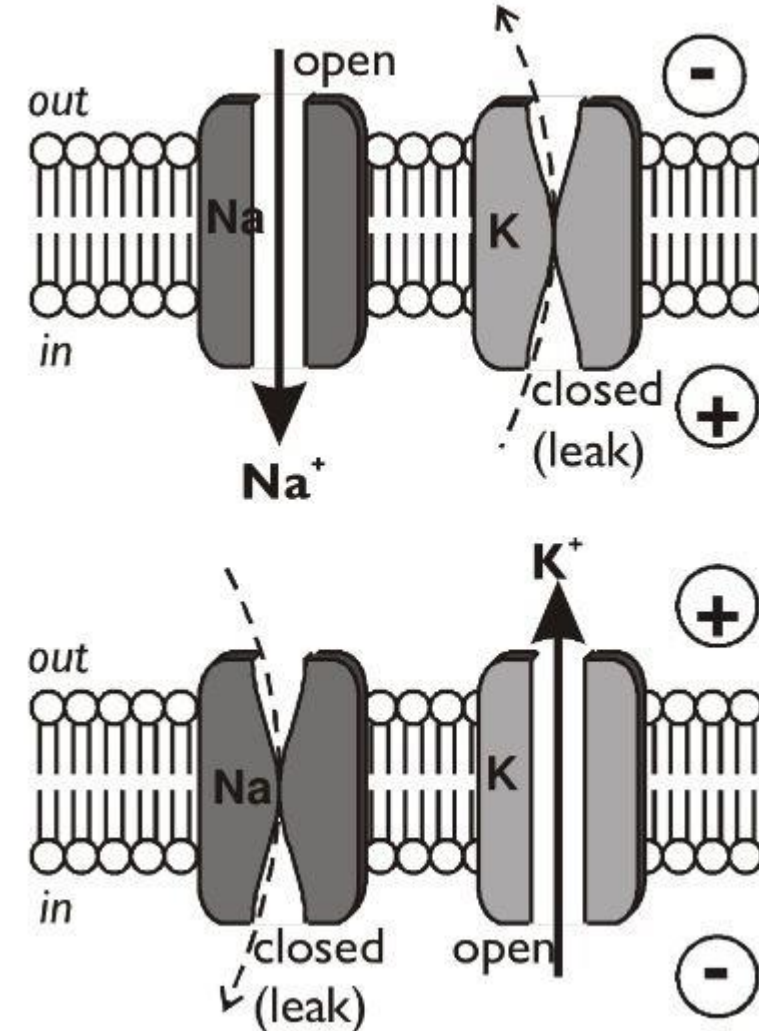


- Τα ηλεκτρόνια του πυρήνα θωρακίζουν αποτελεσματικά τα ηλεκτρόνια στην εξώτατη κύρια ενεργειακή στάθμη από το πυρηνικό φορτίο, αλλά τα εξώτατα ηλεκτρόνια δεν θωρακίζουν αποτελεσματικά το ένα το άλλο από το πυρηνικό φορτίο.
- Η θωράκιση (S) που υφίσταται οποιοδήποτε από τα εξώτατα ηλεκτρόνια λόγω των ηλεκτρονίων του πυρήνα είναι σχεδόν 2, αλλά ότι η θωράκιση λόγω του άλλου εξώτατου ηλεκτρονίου είναι σχεδόν 0 ($Z_{eff}=2+$).
- Το αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο που δέχονται τα εξώτατα ηλεκτρόνια ενός ατόμου συνεχίζει να γίνεται πιο θετικό καθώς κινούμαστε προς τα δεξιά στην υπόλοιπη δεύτερη σειρά του περιοδικού πίνακα, με αποτέλεσμα διαδοχικά μικρότερες ατομικές ακτίνες.

Ο ρόλος της ατομικής ακτίνας στην ιοντική εκλεκτικότητα των διαύλων

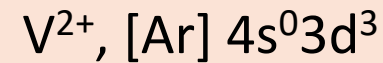
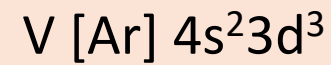
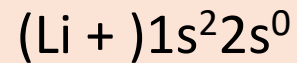
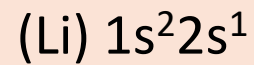
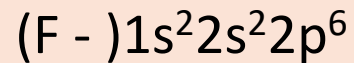
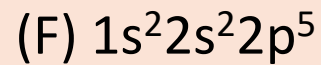
➤ Ιοντικοί δίαυλοι

- ✓ Ρυθμίζουν την εισροή των ιόντων στα κύτταρα.
 - ✓ Καθιστούν δυνατή την ταχεία ηλεκτρική σηματοδότηση στους νευρώνες.
- ## ➤ Η ρύθμιση και η επιλεκτικότητα είναι ουσιώδεις.
- ✓ Οι δίαυλοι ιόντων νατρίου είναι επιλεκτικοί για το Na^+ παρουσία άλλων ιόντων όπως K^+ .
 - ✓ Οι δίαυλοι νατρίου περιλαμβάνουν ένα λεπτό πόρο (εύρους ~ 0.4 nm wide) που είναι αρκετά ευρύς μόνον για το ιόν νατρίου και το συνδεδεμένο μόριο νερού, και που είναι μικρός για το κάλιο!



Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ενός μονοατομικού ιόντος

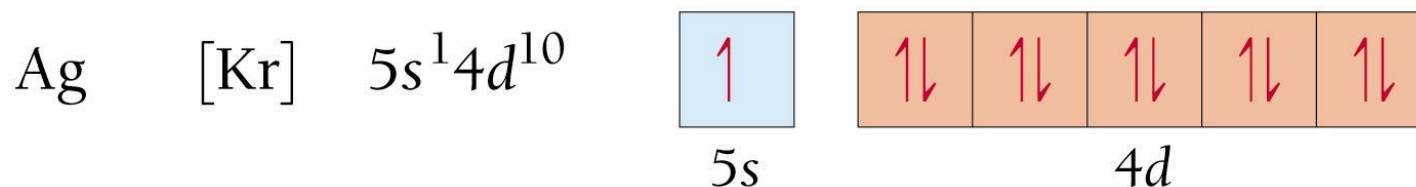
- Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ουδέτερου ατόμου και το φορτίο του ιόντος.



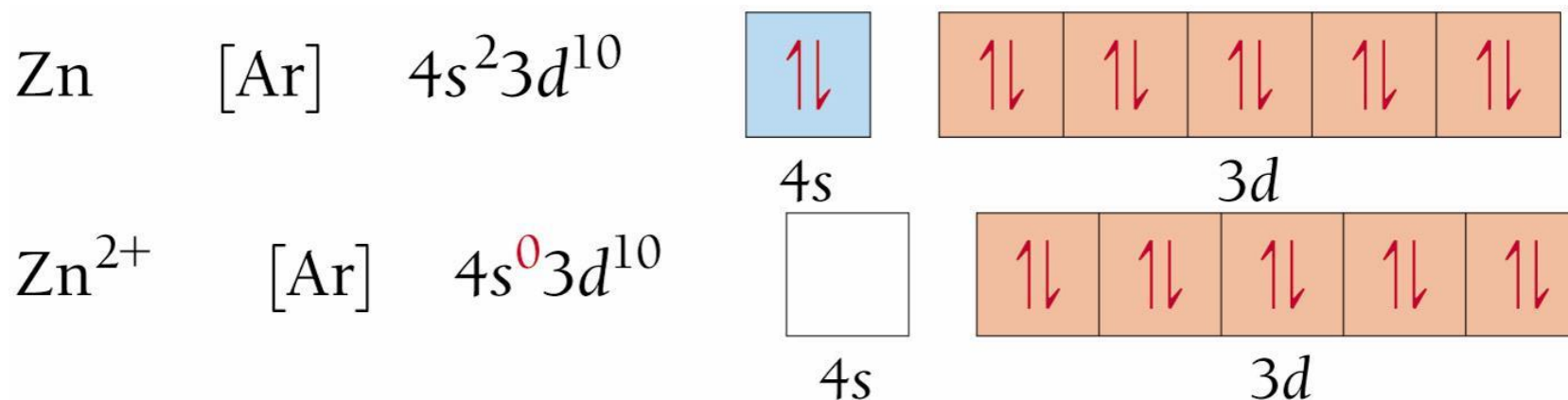
- Τα τροχιακά ns και $(n-1)d$ είναι εξαιρετικά κοντά σε ενέργεια και, ανάλογα με την ακριβή διαμόρφωση, μπορεί να διαφέρουν σε σχετική ενεργειακή διάταξη.
- Καθώς τα $(n-1)d$ τροχιακά αρχίζουν να γεμίζουν στην πρώτη σειρά μετάβασης, το αυξανόμενο πυρηνικό φορτίο σταθεροποιεί τα $(n-1)d$ τροχιακά σε σχέση με τα ns τροχιακά.

Μαγνητικές ιδιότητες ιόντων μετάλλων μετάπτωσης

- **Παραμαγνητικό ιόν:** Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο δημιουργεί μαγνητικό πεδίο λόγω του σπιν του

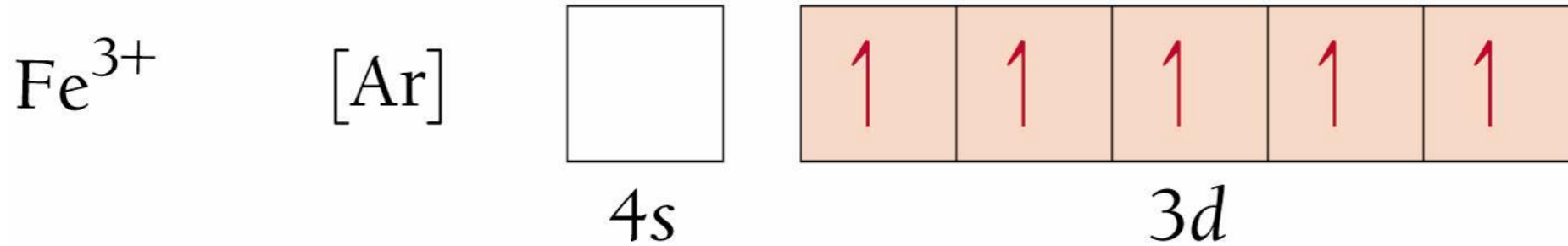
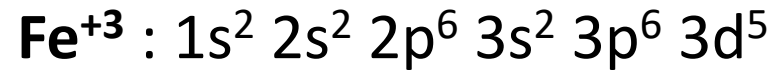


- **Διαμαγνητικό ιόν:** Ένα άτομο ή ιόν στο οποίο όλα τα ηλεκτρόνια είναι ζευγαρωμένα δεν έλκεται από ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.



- ✓ Τα ηλεκτρόνια 4s χάνονται πράγματι πριν από τα ηλεκτρόνια 3d κατά τον ιονισμό του ψευδαργύρου.

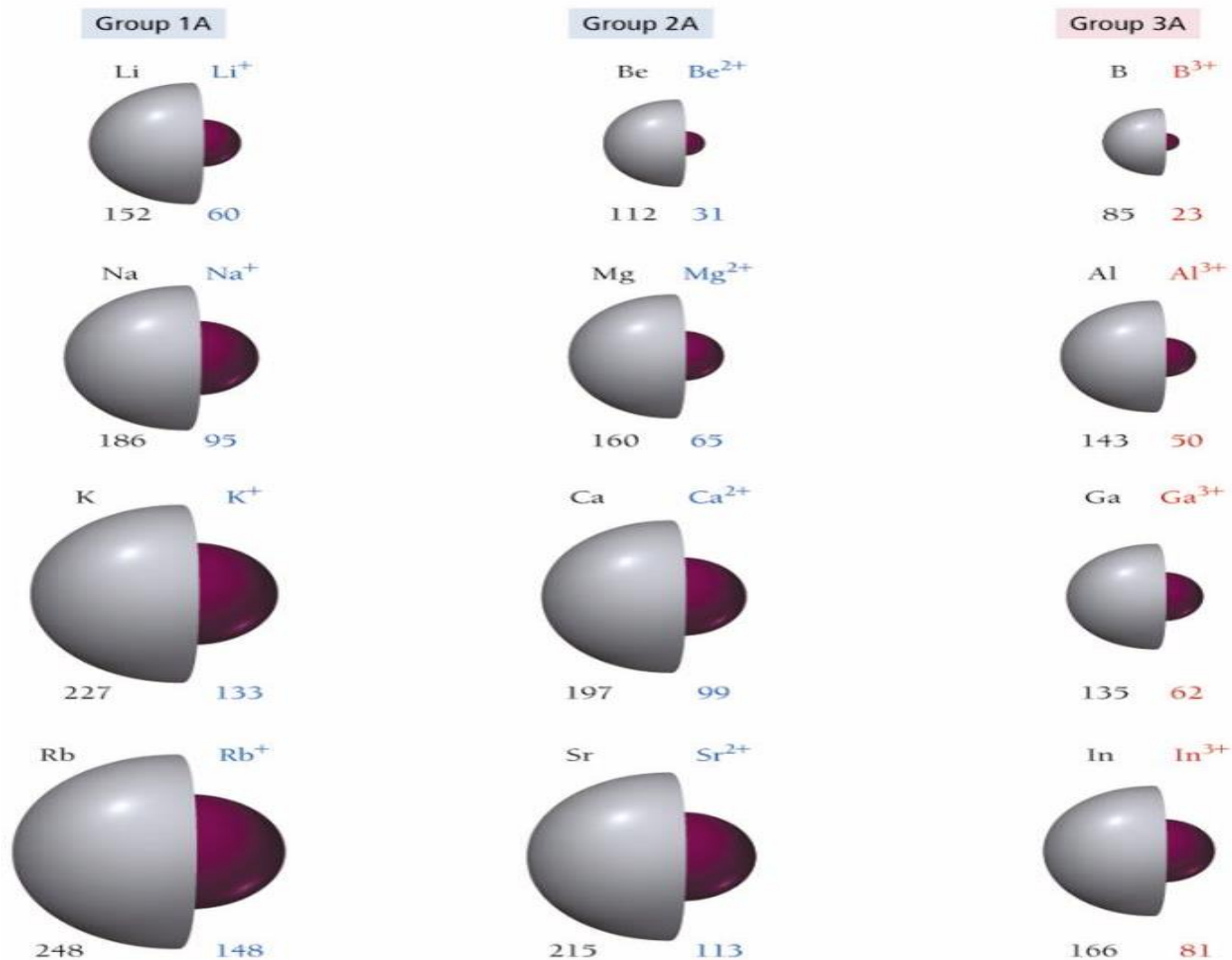
Το Fe^{3+} είναι παραμαγνητικό ή διαμαγνητικό?



Παραμαγνητικό

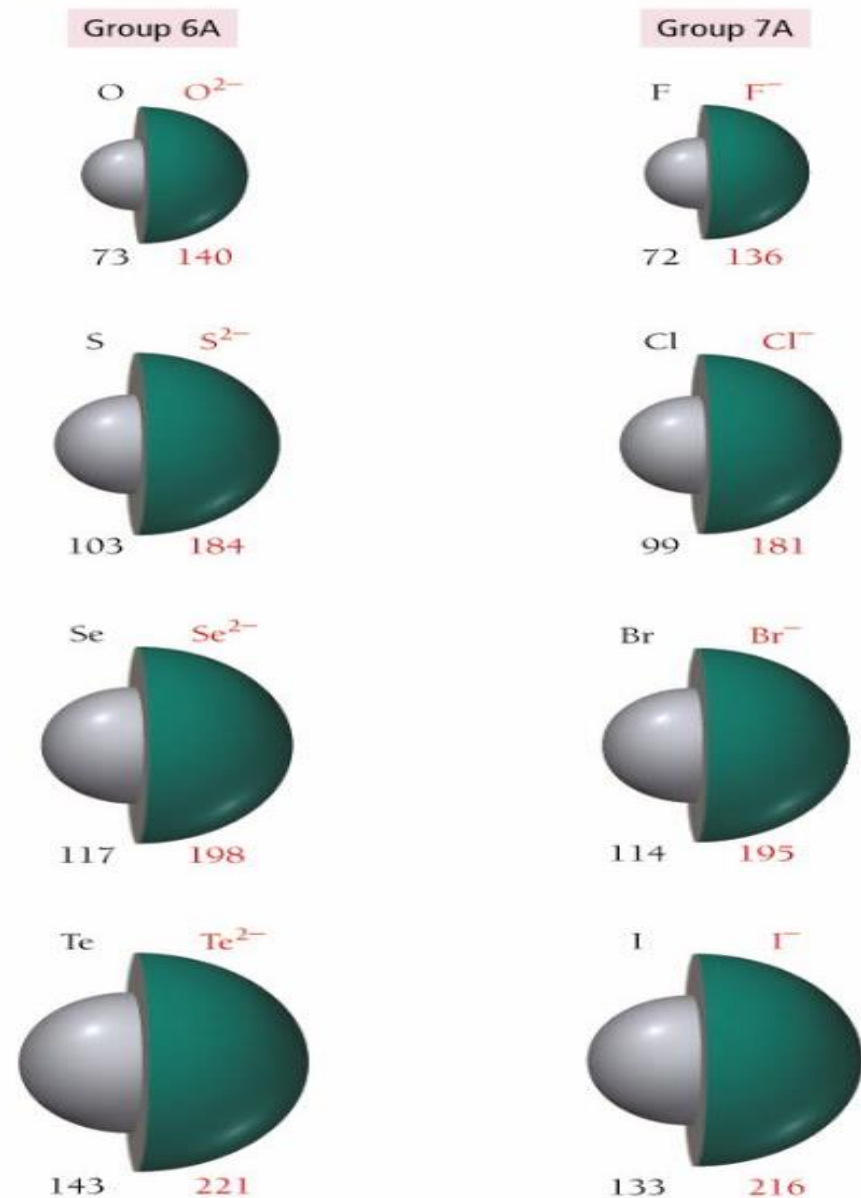
Ιοντική ακτίνα κατιόντων

- Η ιοντική ακτίνα είναι πάντα μικρότερη από την ατομική ακτίνα γιατί χάνονται τα εξωτερικά ηλεκτρόνια (μικρότερη προάσπιση)
- Όσο μεγαλύτερο θετικό φορτίο τόσο μικρότερο είναι το κατιόν



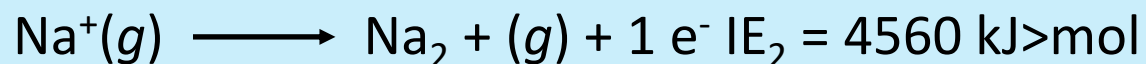
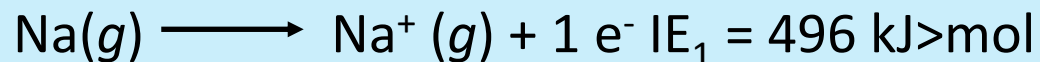
Ιοντική ακτίνα ανιόντων

- Τα επιπλέον ηλεκτρόνια αυξάνουν τις απώσεις μεταξύ των εξωτερικών ηλεκτρονίων
- Τα ανιόντα είναι πολύ μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα άτομά τους.
- Όσο μεγαλύτερο είναι το αρνητικό φορτίο τόσο μεγαλύτερο είναι το ανιόν



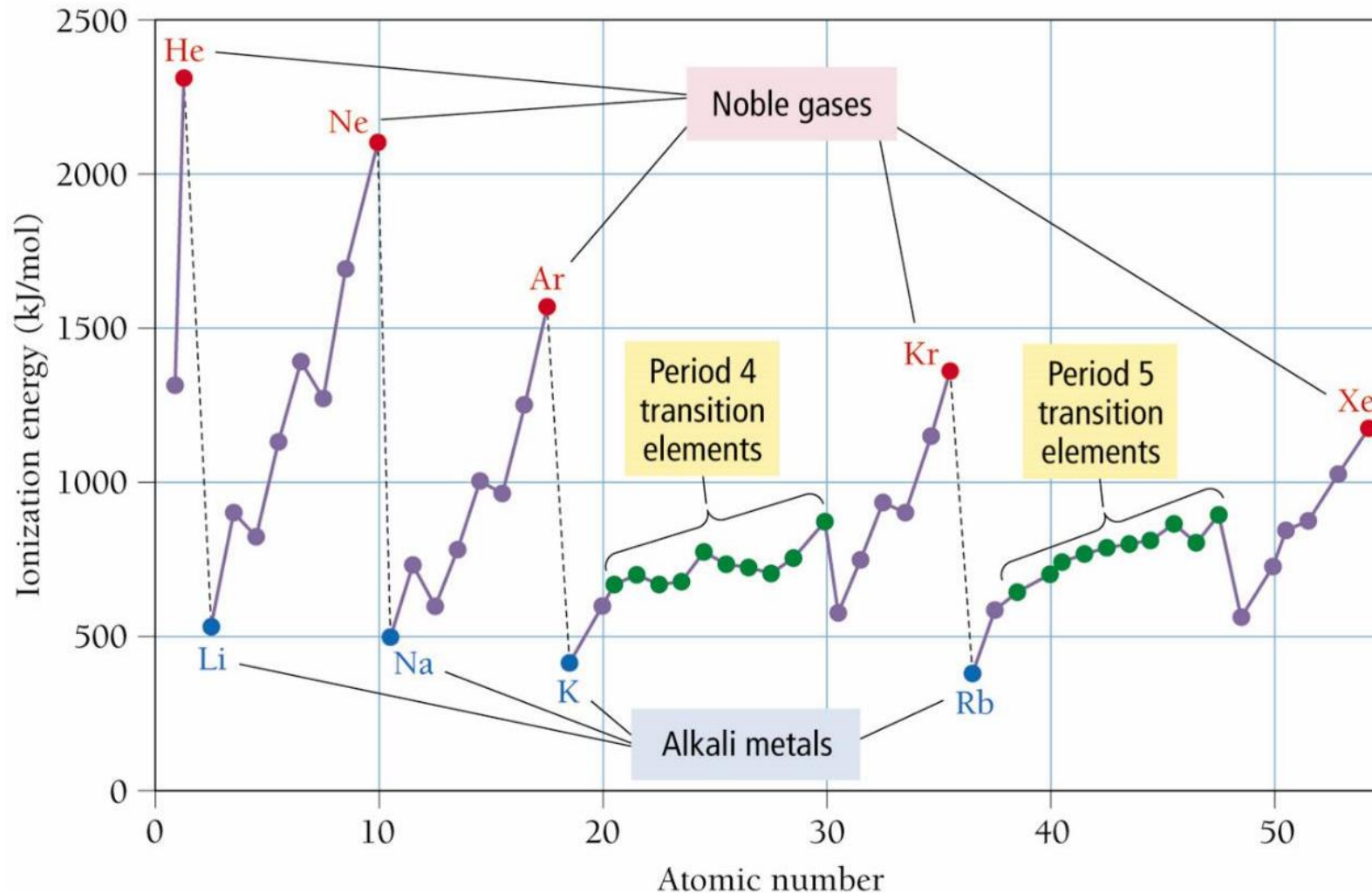
Ενέργεια ιονισμού

- Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από ένα άτομο ή το ιόν στην αέρια κατάσταση
- Ενδόθερμη διαδικασία
- Η ενέργεια ιονισμού είναι πάντα θετική
- Η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του πρώτου ηλεκτρονίου είναι η πρώτη ενέργεια ιονισμού (IE₁), η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του δεύτερου ηλεκτρονίου είναι η δεύτερη ενέργεια ιονισμού (IE₂) κ.ο.κ



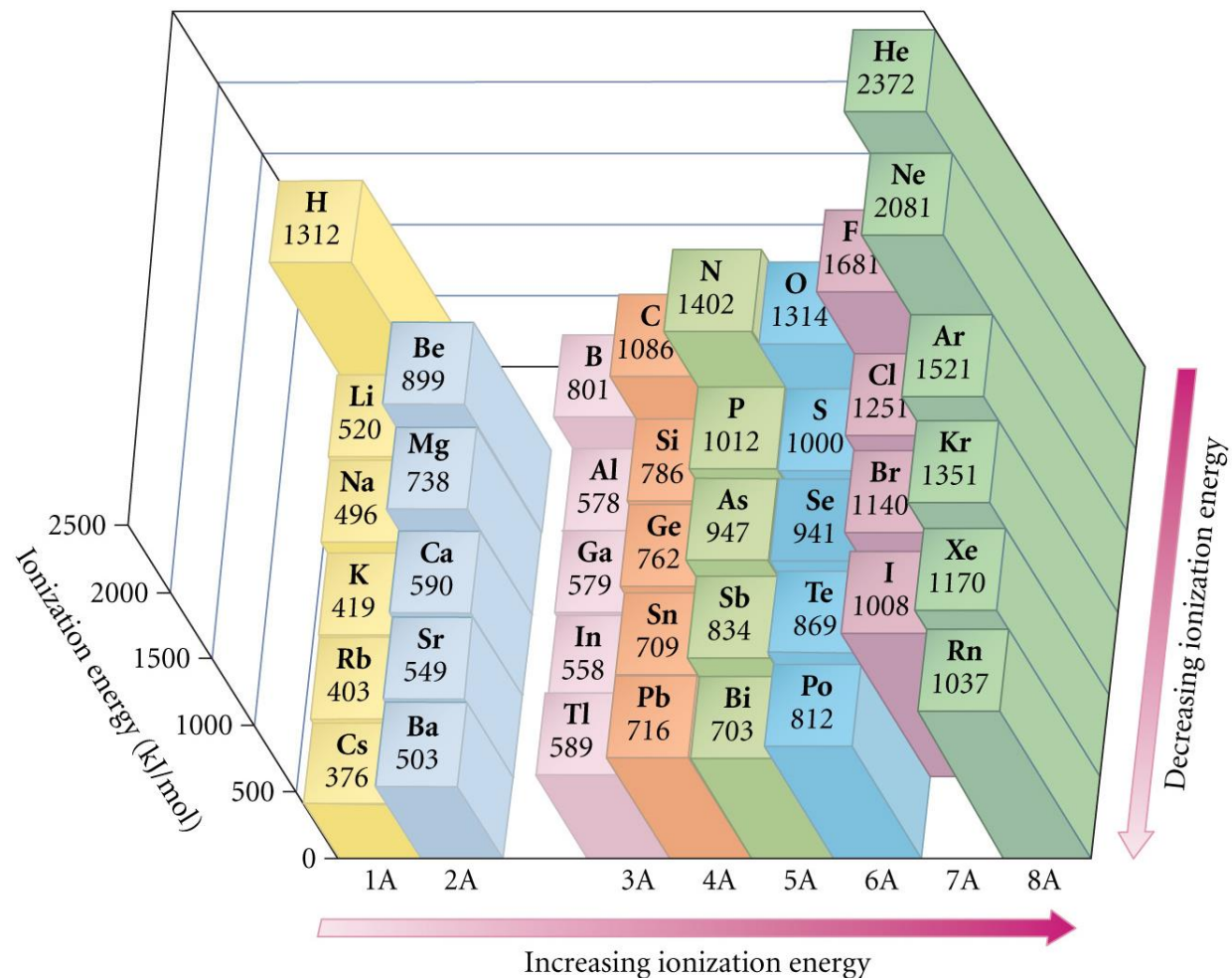
Πρώτη ενέργεια ιοντισμού (IE_1)

- Η IE_1 κορυφώνεται σε κάθε ευγενές αέριο και φτάνει στο κατώτατο σημείο σε κάθε αλκαλικό μέταλλο.



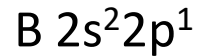
Τάσεις στην Ενέργεια Ιονισμού

- Η IE_1 γενικά μειώνεται καθώς κατεβαίνουμε προς τα κάτω σε μια στήλη (ή οικογένεια) του περιοδικού πίνακα.
 - ✓ τα ηλεκτρόνια στο εξώτατο κύριο επίπεδο απομακρύνονται όλο και περισσότερο από τον θετικά φορτισμένο πυρήνα και επομένως συγκρατούνται λιγότερο σφιχτά
- Η IE_1 γενικά αυξάνεται καθώς μετακινούμαστε προς τα δεξιά σε μια σειρά (ή περίοδο) του περιοδικού πίνακα.
 - ✓ τα ηλεκτρόνια στο εξώτατο κύριο ενεργειακό επίπεδο εμφανίζουν γενικά μεγαλύτερο αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο (Z_{eff}) και επομένως συγκρατούνται πιο σφιχτά.

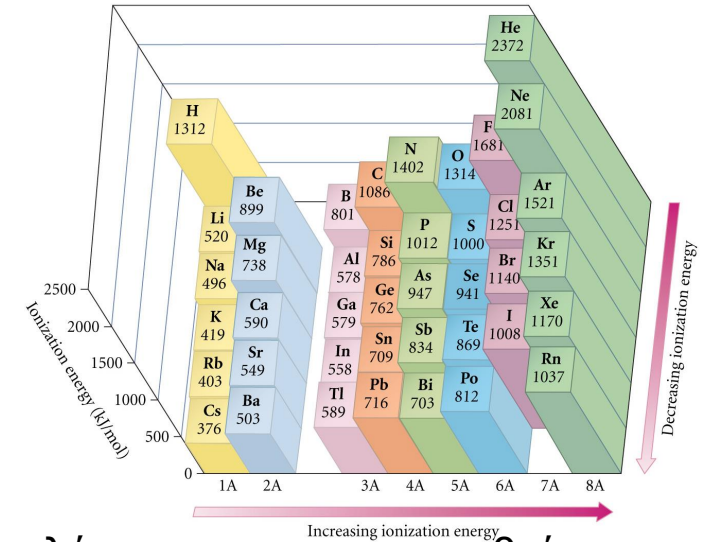


Εξαιρέσεις στις τάσεις της ενέργειας πρώτου ιονισμού

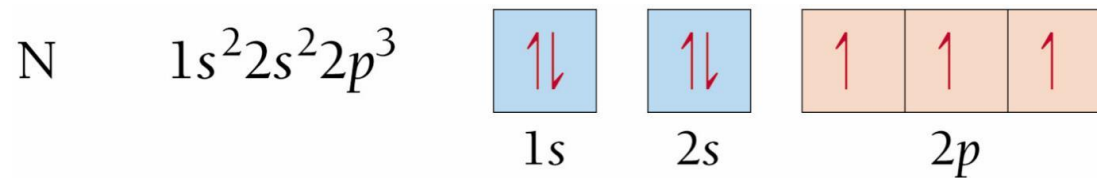
Το βόριο έχει μικρότερη ενέργεια ιοντισμού από το βηρύλλιο



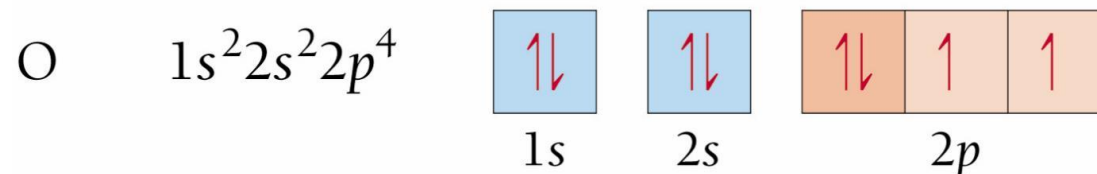
- Το τροχιακό 2p διεισδύει στην πυρηνική περιοχή λιγότερο από το τροχιακό 2s.
- Τα τροχιακά 2p έχουν υψηλότερη ενέργεια και επομένως το ηλεκτρόνιο είναι ευκολότερο να απομακρυνθεί (έχει μια χαμηλότερη πρώτη ενέργεια ιονισμού)



Το οξυγόνο έχει χαμηλότερη πρώτη ενέργεια ιονισμού από το άζωτο



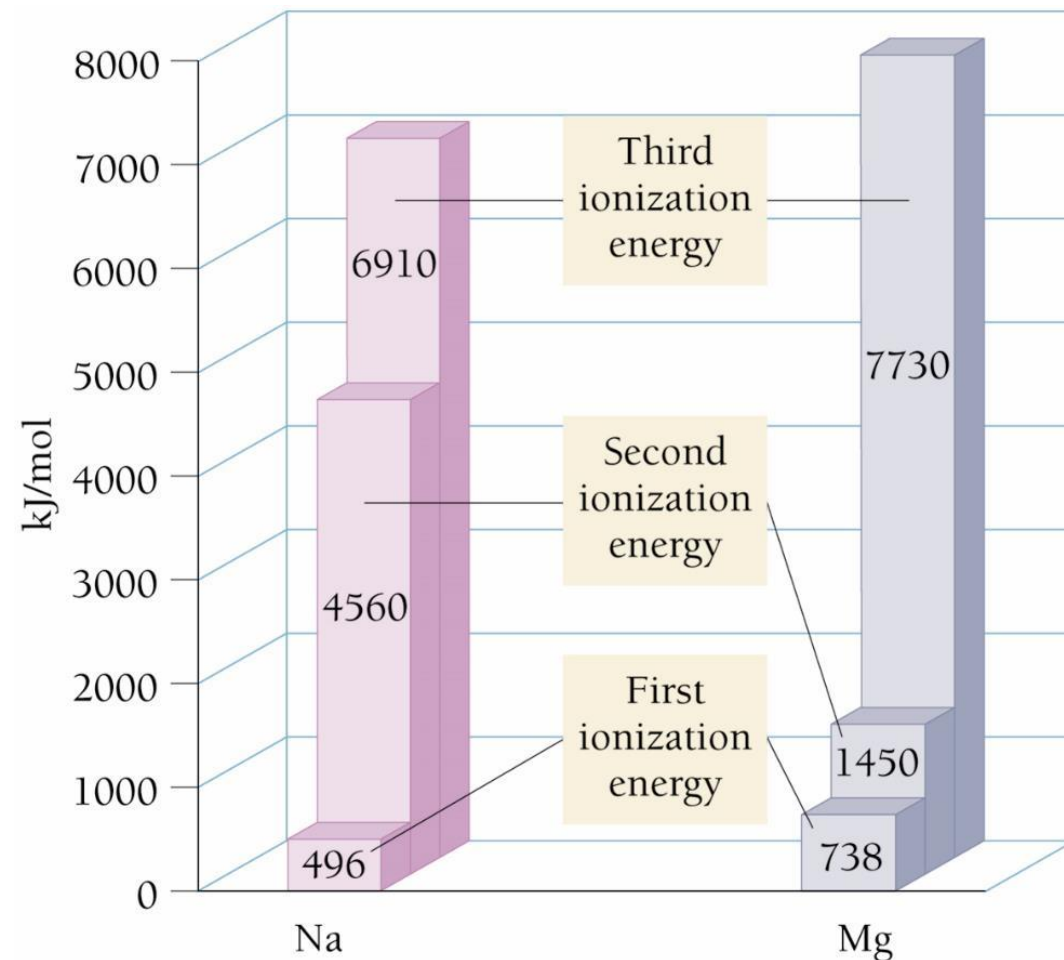
✓ Μισογεμάτα 2p τροχιακά, σταθερή διαμόρφωση.



✓ Ευκολότερη απομάκρυνσή του e⁻ που ζευαγρώνει με ένα δεύτερο e⁻ (λιγότερο σταθερή διαμόρφωση).

Τάσεις στις διαδοχικές ενέργειες ιονισμού

- Η απομάκρυνση περαιτέρω ηλεκτρονίων κοστίζει περισσότερη ενέργεια
 - ✓ Συρρίκνωση του μεγέθους λόγω περισσότερων πρωτονίων από ότι ηλεκτρονίων
 - ✓ Τα εξωτερικά ηλεκτρόνια βρίσκονται πιο κοντά στον πυρήνα, επομένως δυσκολότερη η απομάκρυνσή τους
- Ομαλή αύξηση της ενέργειας για κάθε διαδοχικό ηλεκτρόνιο σθένους
- Μεγάλη αύξηση της ενέργειας όταν αρχίζουν να απομακρύνονται τα εσωτερικά ηλεκτρόνια



Διαδοχικές ενέργειες ιονισμού για τα στοιχεία νάτριο έως αργό (kJ/mol)

Element	IE ₁	IE ₂	IE ₃	IE ₄	IE ₅	IE ₆	IE ₇
Na	496	4560					
Mg	738	1450	7730				
Al	578	1820	2750	11,600			
Si	786	1580	3230	4360	16,100		
P	1012	1900	2910	4960	6270	22,200	
S	1000	2250	3360	4560	7010	8500	27,100
Cl	1251	2300	3820	5160	6540	9460	11,000
Ar	1521	2670	3930	5770	7240	8780	12,000

Ηλεκτρονική συγγένεια

➤ Η ικανότητα ενός ατόμου (ή ιόντος) να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια στην αέρια κατάσταση



➤ Η κουλομπική έλξη μεταξύ του πυρήνα ενός ατόμου και του εισερχόμενου ηλεκτρονίου έχει συνήθως ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας καθώς το ηλεκτρόνιο κερδίζεται



➤ η EA μπορεί να είναι θετική ή αρνητική.



Τάσεις στην ηλεκτρονική συγγένεια

- **Μέταλλα της ομάδας 1A:** οι ΗΣ είναι πιο θετικές καθώς μετακινούμαστε προς τα κάτω στη στήλη (ε-μακριά από τον πυρήνα).
- **Στοιχεία κύριας ομάδας:** η ΗΣ γίνεται γενικά πιο αρνητική (πιο εξώθερμη) καθώς κινούμαστε προς τα δεξιά σε μια σειρά του περιοδικού πίνακα
 - ✓ τα εξωτερικά ηλεκτρόνια στο χλώριο παρουσιάζουν υψηλότερο Z_{eff} από ό,τι τα εξωτερικά ηλεκτρόνια στο νάτριο, το Cl έχει πιο αρνητική EA από το Na
- **Τα αλογόνα** (ομάδα 7A) έχουν την πιο αρνητική συγγένεια ηλεκτρονίων.
- **Στοιχεία της ομάδας 5A:** ns^2np^3 εξωτερικές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις
 - ✓ Προσθήκη e- σε ένα ήδη κατειλημμένο τροχιακό p.
 - ✓ Άπωσηθετική EA.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H -73							He >0
Li -60	Be >0	B -27	C -122	N >0	O -141	F -328	Ne >0
Na -53	Mg >0	Al -43	Si -134	P -72	S -200	Cl -349	Ar >0
K -48	Ca -2	Ga -30	Ge -119	As -78	Se -195	Br -325	Kr >0
Rb -47	Sr -5	In -30	Sn -107	Sb -103	Te -190	I -295	Xe >0

Μεταλλικός χαρακτήρας

- Τα μέταλλα βρίσκονται στην αριστερή πλευρά και προς το κέντρο και τα μη μέταλλα στην πάνω δεξιά πλευρά.
- Τα στοιχεία στην αριστερή πλευρά του περιοδικού πίνακα είναι πιο πιθανό να χάσουν ηλεκτρόνια από τα στοιχεία στη δεξιά πλευρά
- Καθώς κινούμαστε προς τα δεξιά σε μια σειρά (ή περίοδο) του περιοδικού πίνακα, ο μεταλλικός χαρακτήρας μειώνεται.
- Καθώς μετακινούμαστε προς τα κάτω σε μια στήλη (ή οικογένεια) του περιοδικού πίνακα, ο μεταλλικός χαρακτήρας αυξάνεται.

Metallic character decreases








Metals
 Metalloids
 Nonmetals

	1A 1	2A 2												3A 13	4A 14	5A 15	6A 16	7A 17	8A 18
1	1 H	2 He																	
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	3B 3	4B 4	5B 5	6B 6	7B 7	8B 8 9 10		1B 11	2B 12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cm	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og	

Metallic character increases

Lanthanides	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinides	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Περίληψη περιοδικών τάσεων

Property	Trend Moving Down a Column	Reason for Trend Moving Down	Trend Moving Across a Row	Reason for Trend Moving Across
Atomic Radii	Increasing 	Size of outermost occupied orbital increases	Decreasing 	Effective nuclear charge increases
First Ionization Energy	Decreasing 	Outermost electrons further away from nucleus (and therefore easier to remove)	Increasing 	Effective nuclear charge increases
Electron Affinity	No definite trend		Decreasing (more negative) 	Effective nuclear charge increases
Metallic Character	Increasing 	Ionization energy decreases	Decreasing 	Ionization energy increases

Τα μέταλλά στην Ιατρική

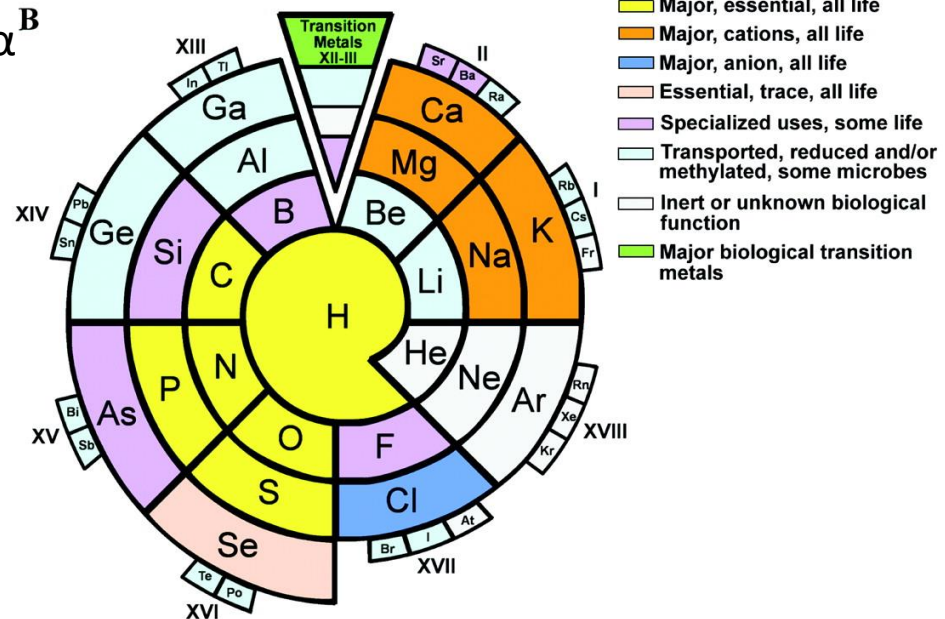
- Τα μεταλλικά ιόντα απαιτούνται για πολλές κρίσιμες λειτουργίες στον άνθρωπο.
- Η έλλειψη ορισμένων μεταλλικών ιόντων μπορεί να οδηγήσει σε ασθένειες π.χ παθολογική αναιμία λόγω έλλειψης σιδήρου, η καθυστέρηση της ανάπτυξης λόγω ανεπαρκούς διαιτητικού ψευδαργύρου και η καρδιοπάθεια στα βρέφη λόγω έλλειψης χαλκού.
- Η ικανότητα αναγνώρισης, κατανόησης σε μοριακό επίπεδο και θεραπείας ασθενειών που προκαλούνται από ανεπαρκή λειτουργία ιόντων μετάλλων αποτελεί σημαντική πτυχή της φαρμακευτικής βιοανόργανης χημείας.
- Μπορούν να προκαλέσουν τοξικότητα στον άνθρωπο π.χ δηλητήρια βαρέων μετάλλων όπως ο υδράργυρος και ο μόλυβδος, περίσσεια Fe

Βιο-περιοδικός πίνακας

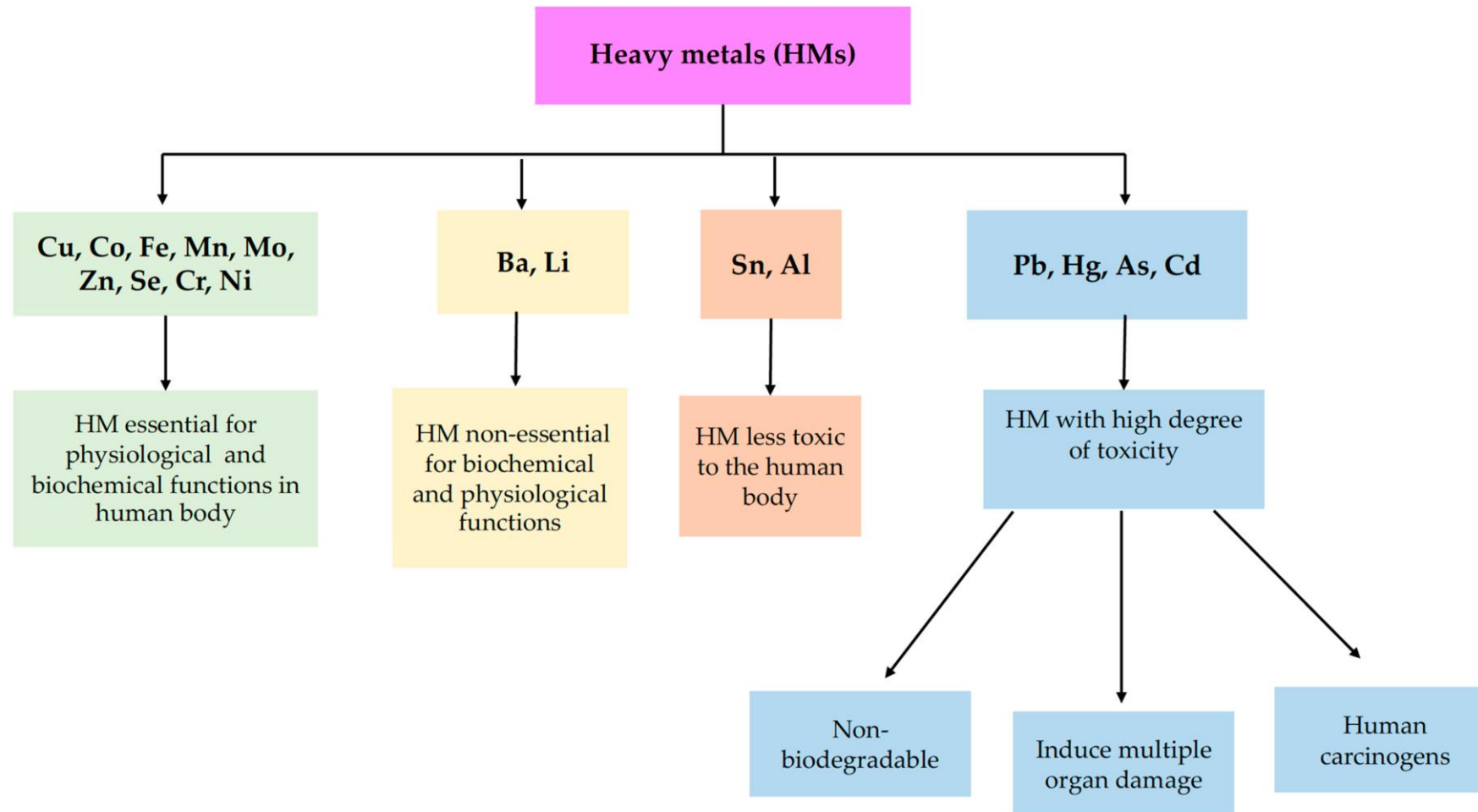
- Σπειροειδής αναπαράσταση των χημικών στοιχείων (1880)
- Απεικονίζει καλύτερα τους βιολογικούς ρόλους και τη σύνδεση των στοιχείων για τις λειτουργίες τους στους μικροοργανισμούς.
- αντιπαραθέτει το υδρογόνο με στοιχεία με τα οποία συνδέεται συνήθως στα βιολογικά συστήματα: άνθρακα, άζωτο, οξυγόνο, φώσφορο και θείο.
- Το υδρογόνο είναι κεντρικό στα μικροβιολογικά συστήματα επειδή το 60% της κυτταρικής μάζας είναι H₂O, ο δεσμός H είναι ζωτικής σημασίας για τη σταθερότητα των κύριων βιομακρομορίων.
- C, O, N, S και P: 97% ενός κυττάρου *Escherichia coli*
- Na⁺, K⁺, Mg²⁺ και Ca²⁺: είναι όλα σημαντικά για τη λειτουργία του κυττάρου.
- Μεταξύ των μονοσθενών κατιόντων, το K⁺ είναι το πιο διαδεδομένο είδος

A

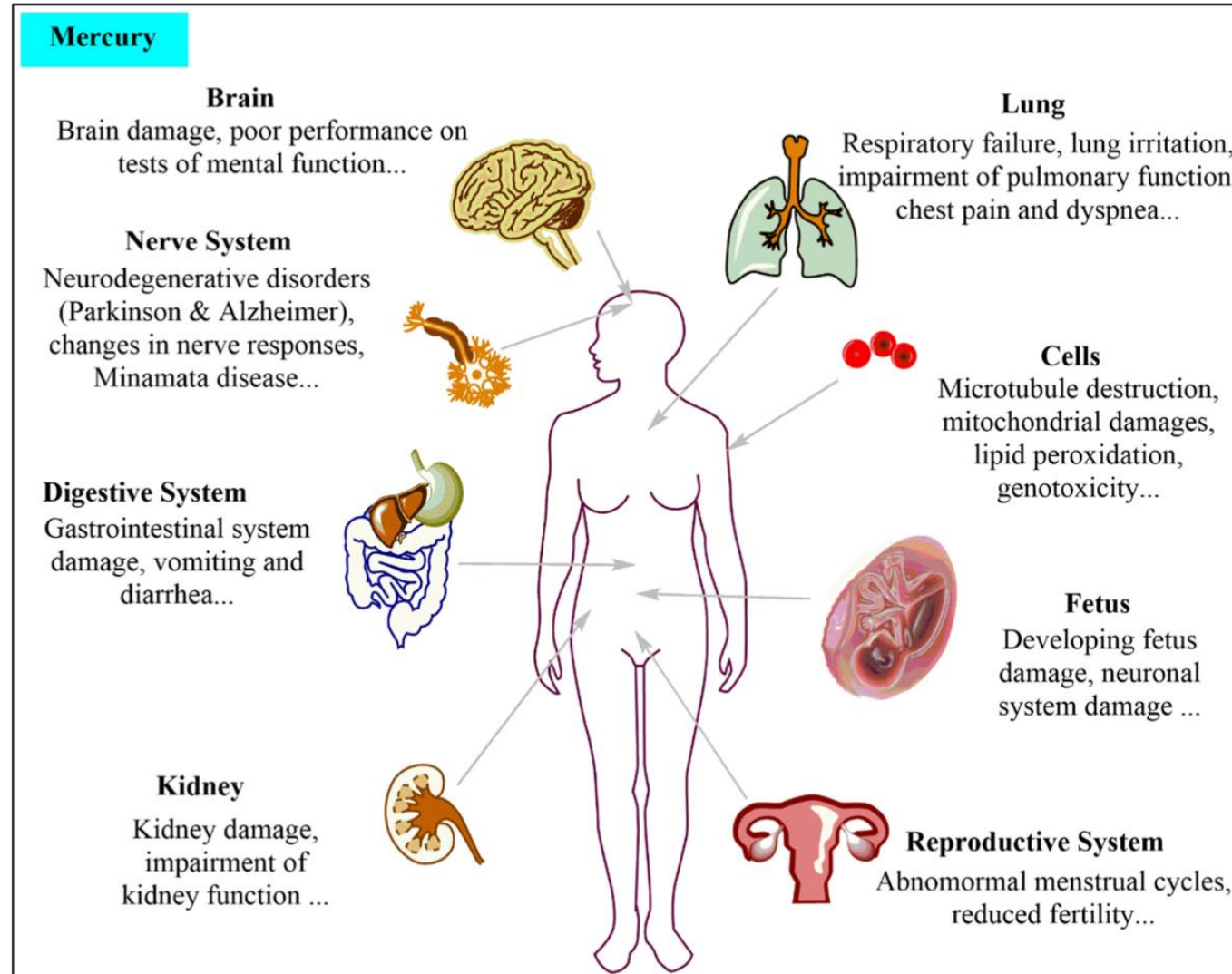
Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Period 1	H																	He
Period 2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Period 3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
Period 4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Period 5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Period 6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn







Ταξινόμηση των βαρέων μετάλλων με βάση το ρόλο τους στον ανθρώπινο οργανισμό.

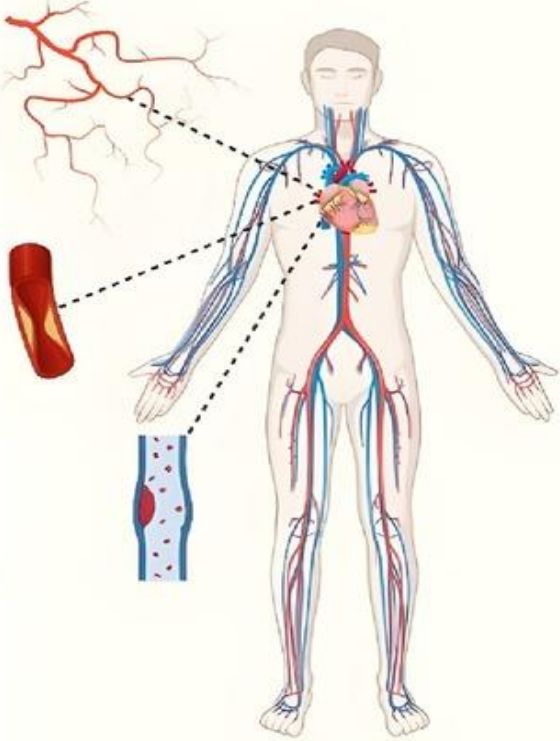


Τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία

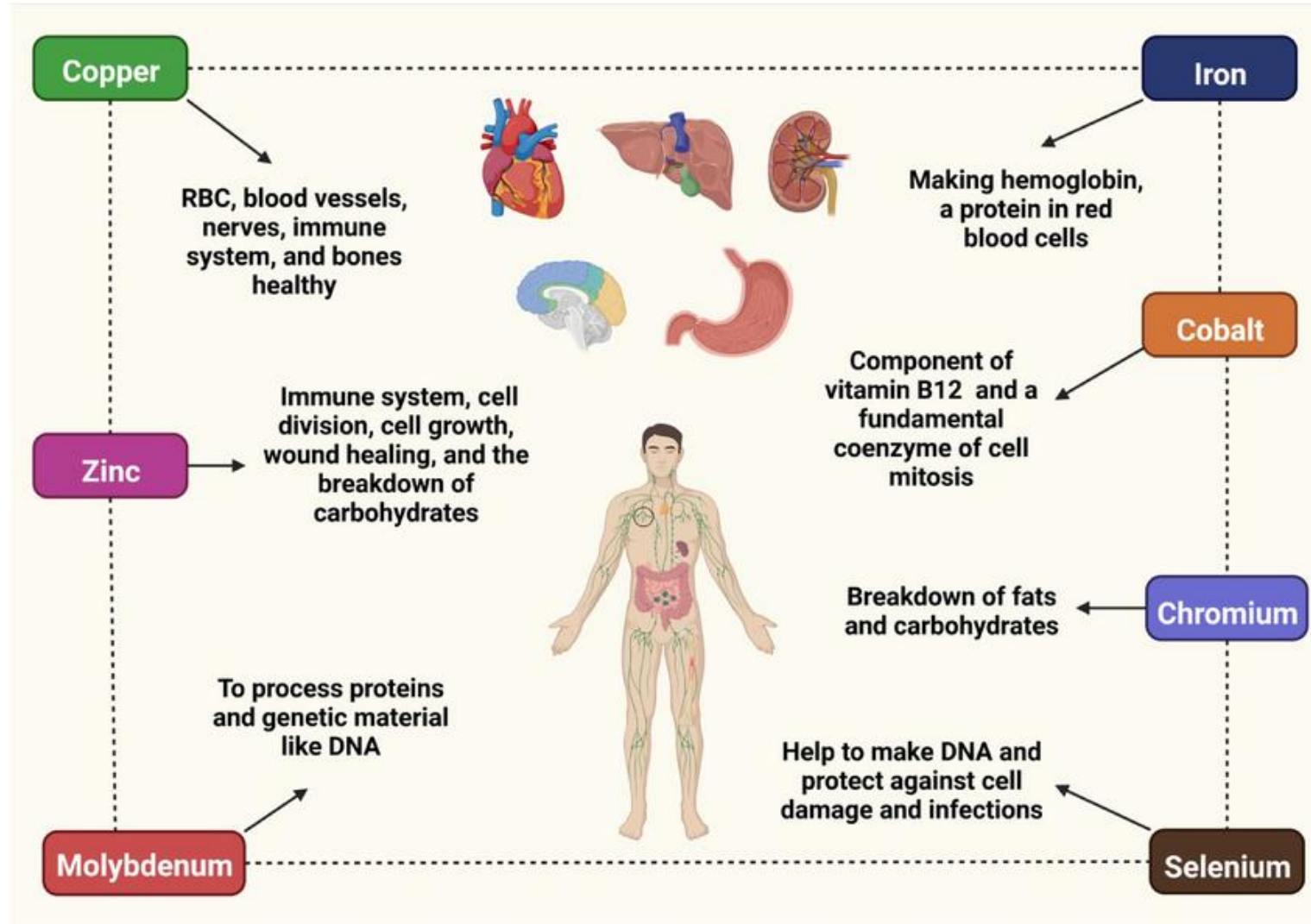


Συσχέτιση βαρέων μετάλλων με την ανάπτυξη καρδιαγγειακών νοσημάτων

Metal	Disease
Cd 	<ul style="list-style-type: none">• Atherosclerosis• Ischemic heart disease (IHD)• Coronary heart disease (CAD)• Dilated cardiomyopathy (DCM)• Heart failure (HF)• Hypertension• Stroke
Hg 	<ul style="list-style-type: none">• Atherosclerosis• Ischemic heart disease (IHD)• Myocardial infarction• Endothelial dysfunction• Thrombosis• Hypertension• Stroke
As 	<ul style="list-style-type: none">• Atherosclerosis• Coronary heart disease (CAD)• Peripheral arterial disease (PAD)• Myocardial infarction• Endothelial dysfunction• Thrombosis• Hypertension• Stroke
Pb 	<ul style="list-style-type: none">• Atherosclerosis• Coronary heart disease (CAD)• Peripheral arterial disease (PAD)• Endothelial dysfunction• Heart failure (HF)• Hypertension• Stroke



Ο ρόλος των ιχνοστοιχείων στην ανθρώπινη υγεία.



Βασικά μέταλλα και ιατρικές συνέπειες που προκύπτουν από την ανεπάρκειά τους

Metal	Abundance		Diseases Resulting from Metal Deficiency
	Sea Water mg/l (ppm)	Earth's Crust mg/l (ppm)	
Na	1.05×10^4	2.83×10^4	
K	380	2.59×10^4	
Mg	1.35×10^4	2.09×10^4	
Ca	400	3.63×10^4	bone deterioration
V	2×10^{-3}	135	
Cr	5×10^{-3}	100	glucose tolerance (?)
Mn	2×10^{-5}	950	
Fe	1×10^{-2}	5.00×10^4	anemia
Co	1×10^{-4}	25	anemia
Ni	2×10^{-4}	75	
Cu	3×10^{-3}	55	brain disease, anemia, heart disease
Zn	1×10^{-2}	70	growth retardation, skin changes
Mo	1×10^{-2}	1.5	
Cd	1.1×10^{-4}	0.2	

Σίδηρος

Ο σίδηρος (Fe) είναι απαραίτητο στοιχείο:

- την ερυθροποίηση,
- την κυτταρική αναπνοή,
- τον κυτταρικό πολλαπλασιασμό και τη διαφοροποίηση,
- τη ρύθμιση της γονιδιακής έκφρασης,
- την κυτταρική σηματοδότηση,
- ανοσολογικές λειτουργίες.

Ανάγκες σε σιδηρο

Πρόσληψη σιδήρου

- Η μέση διατροφή έχει 10-15 mg/μέρα και απορροφάται το 10%
- Σε φυσιολογικές συνθήκες, η ημερήσια πρόσληψη είναι περίπου 1 mg και είναι ίση με τις ημερήσιες απώλειες.

Απώλειες σιδήρου

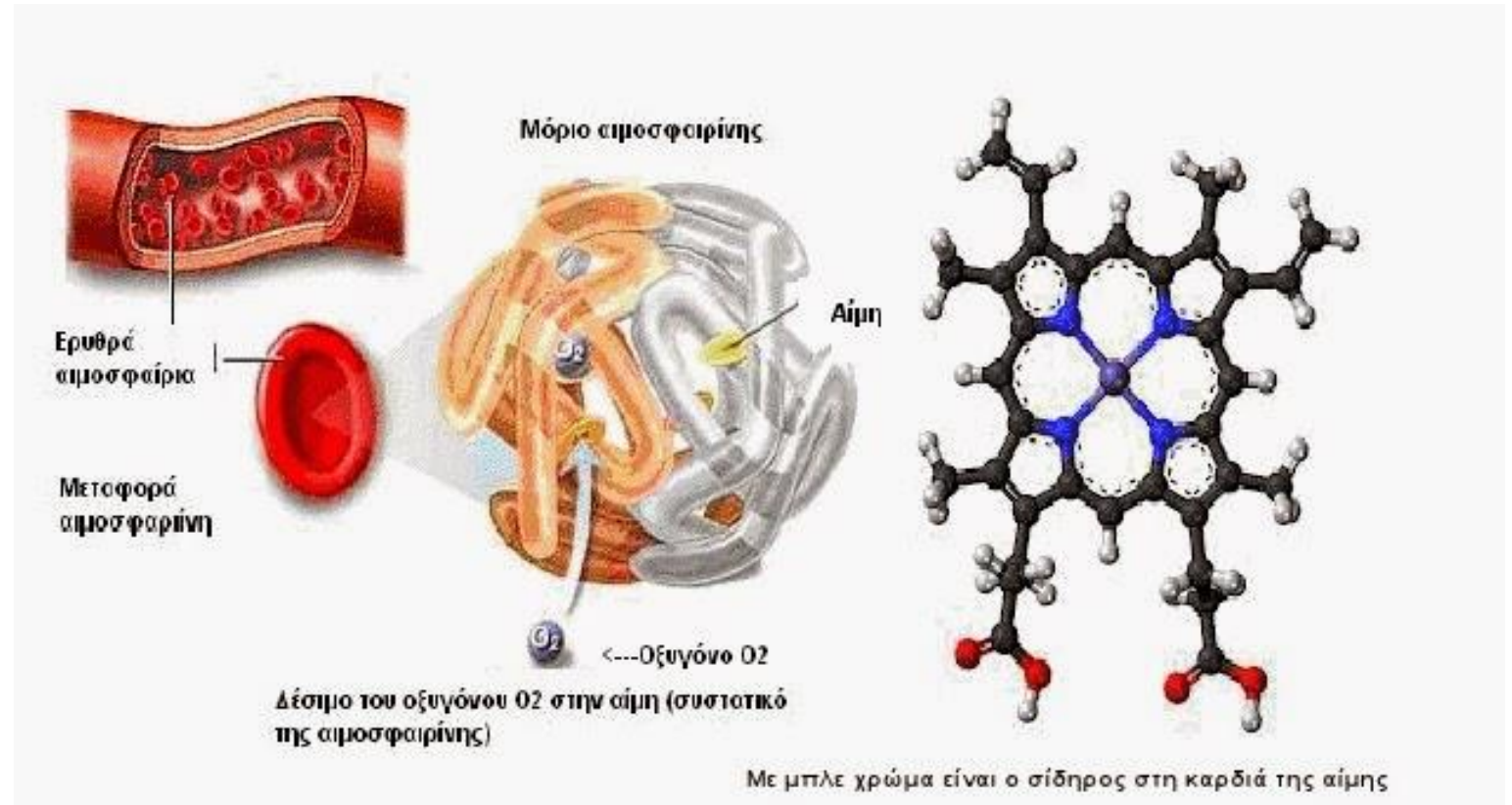
- Ημερήσιες απώλειες οφείλονται στην καθημερινή απόπτωση (θάνατο) κυττάρων του εντερικού βλεννογόνου και του δέρματος.
- Απώλειες: Οι άνδρες χάνουν 1 mg/μέρα
οι γυναίκες χάνουν 1,5-2 mg/μέρα

Διαταραχή ισοζυγίου Fe

- Η έλλειψη σιδήρου, ιδίως κατά τα δύο πρώτα έτη της ζωής, επηρεάζει την πνευματική και σωματική ανάπτυξη των παιδιών και μπορεί να θέσει σε κίνδυνο τις γνωστικές και κινητικές λειτουργίες.
- Στους ηλικιωμένους, η έλλειψη σιδήρου μπορεί να οδηγήσει σε κακή σωματική απόδοση και ανεπιθύμητες επιπλοκές στην εγκυμοσύνη.
- Η περίσσεια σιδήρου μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα παρεγχυματικά όργανα, ιδίως στο ήπαρ, την καρδιά και το πάγκρεας.

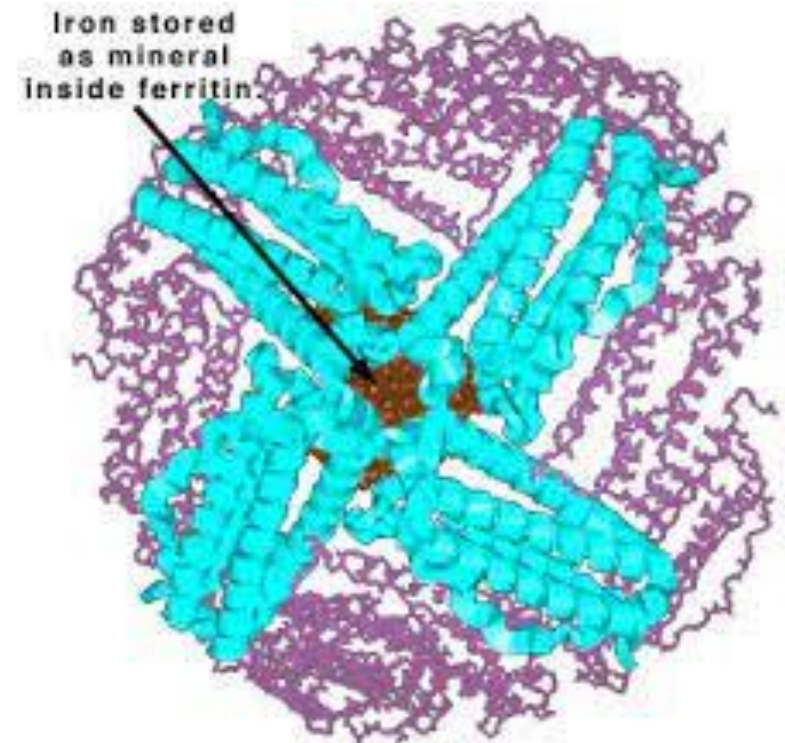
Λειτουργική μορφή Fe

➤ Η λειτουργική μορφή είναι κυρίως η αίμη που δεσμεύει το σίδηρο στην αιμοσφαιρίνη (περίπου 75% του συνολικού Fe). Ένα μικρότερο μέρος του αιμικού σιδήρου βρίσκεται στη μυοσφαιρίνη των μυών, στα ένζυμα που περιέχουν Fe (π.χ. καταλάση) και στα κυτοχρώματα.



Αποθηκευτική μορφή Fe

- Η **αποθηκευτική μορφή** (περίπου 25% του συνολικού σιδήρου) αποτελείται από τη φερριτίνη και την αιμοσιδηρίνη της πρωτεΐνης, που βρίσκονται σε κάθε κύτταρο, αλλά κυρίως στα μακροφάγα του ήπατος, του σπλήνα και του μυελού των οστών, καθώς και στα εντεροκύτταρα.
- Η φερριτίνη είναι μια ασφαλής μορφή ενδοκυτταρικών αποθηκών σιδήρου στη διαλυτή και άμεσα διαθέσιμη μορφή. Ένα μόριο φερριτίνης συγκρατεί έως και 4 000 άτομα Fe^{3+} .
- Η φερριτίνη αποθηκεύεται στο κυτταρόπλασμα των κυττάρων, οπότε η απελευθέρωση του σιδήρου είναι ευκολότερη από ό,τι από την αιμοσιδηρίνη που βρίσκεται στα λυσοσώματα.



Κατανομή στον οργανισμό

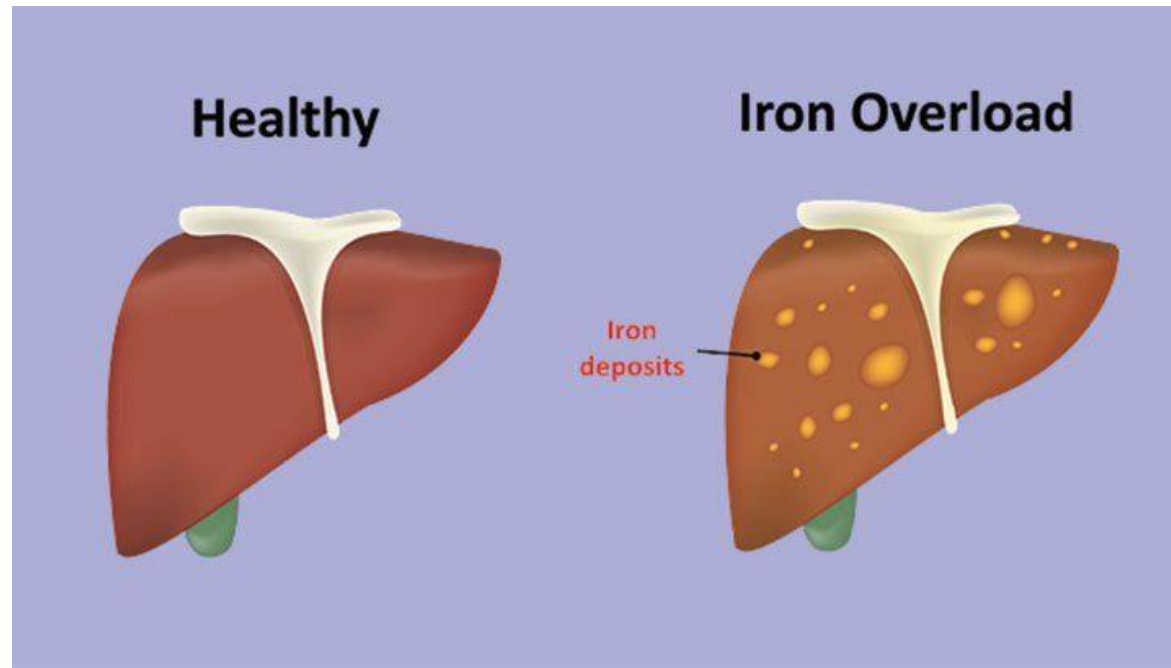
- **75-90% στα ερυθρά**: Το μεγαλύτερο μέρος, περίπου 75-90% του συνολικού, βρίσκεται στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Σε 1 ml συμπυκνωμένων ερυθρών υπάρχει περίπου 1 mg σίδηρος.
- **6% στη μυοσφαιρίνη**: Περίπου 6% του συνόλου βρίσκεται στη μυοσφαιρίνη και σε ορισμένα άλλα ένζυμα (καταλάση, κυτόχρωμα κλπ)
- **Το υπόλοιπο** βρίσκεται αποθηκευμένο στο μυελό των οστών, στα ηπατοκύτταρα και τα μακροφάγα, με μορφή φεριτίνης και αιμοσιδηρίνης.
- **Στο πλάσμα** βρίσκεται το 0,1% συνδεδεμένο με τρανσφερίνη

Ανεπάρκεια σιδήρου

- Η ανεπάρκεια σιδήρου (σιδεροπενία) είναι η πιο διαδεδομένη μορφή διατροφικής ανεπάρκειας παγκοσμίως και προκαλεί το 50% όλων των αναιμιών.
- Η σιδεροπενία εμφανίζεται ως αποτέλεσμα:
 - ανεπαρκούς διαιτητικής πρόσληψης σιδήρου,
 - συμπεριλαμβανομένης της χαμηλής βιοδιαθεσιμότητάς του με υψηλή περιεκτικότητα σε φυτικές ίνες και φυτικά άλατα στα τρόφιμα,
 - διαταραχές απορρόφησης (σύνδρομο δυσαπορρόφησης και καταστάσεις μετά από χειρουργική επέμβαση στο έντερο),
 - αυξημένες απώλειες σιδήρου.

Περίσσεια σιδήρου

- Η περίσσεια σιδήρου δεν είναι τόσο συχνή όσο η έλλειψη σιδήρου.
- Οι πιο συχνές αιτίες είναι η χρόνια αυξημένη πρόσληψη από το στόμα ή παρεντερικά και η αυξημένη απορρόφηση στα εντεροκύτταρα σε γενετικά καθορισμένη αιμοχρωμάτωση.
- Εάν ο κορεσμός της τρανσφερίνης αυξηθεί πάνω από 35 - 40%, ένα μέρος του κυκλοφορούντος σιδήρου υπάρχει σε δυνητικά τοξική μορφή - σε σύμπλοκα με κιτρικό άλας ή αλβουμίνη.
- Ο σίδηρος μπορεί να προκαλέσει βλάβη ή ακόμη και οργανική ανεπάρκεια.

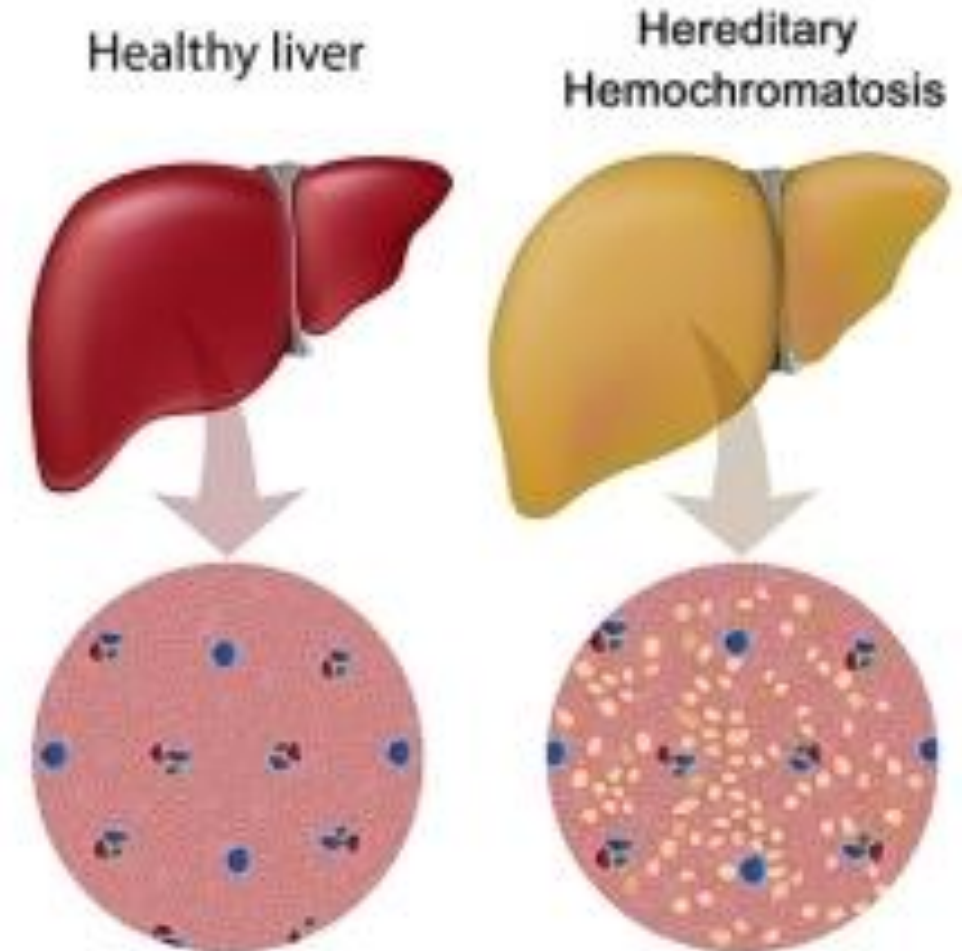


Αιμοσιδήρωση - Αιμοχρωμάτωση

- Η αύξηση της ποσότητας του σιδήρου που είναι αποθηκευμένος στο σώμα ονομάζεται αιμοσιδήρωση. Το πλεόνασμα είναι ορατό στο μικροσκόπιο, ως αιμοσιδηρίνη.
- Μπορεί να είναι πρωτοπαθής (κληρονομική αιμοχρωμάτωση) ή δευτεροπαθής.

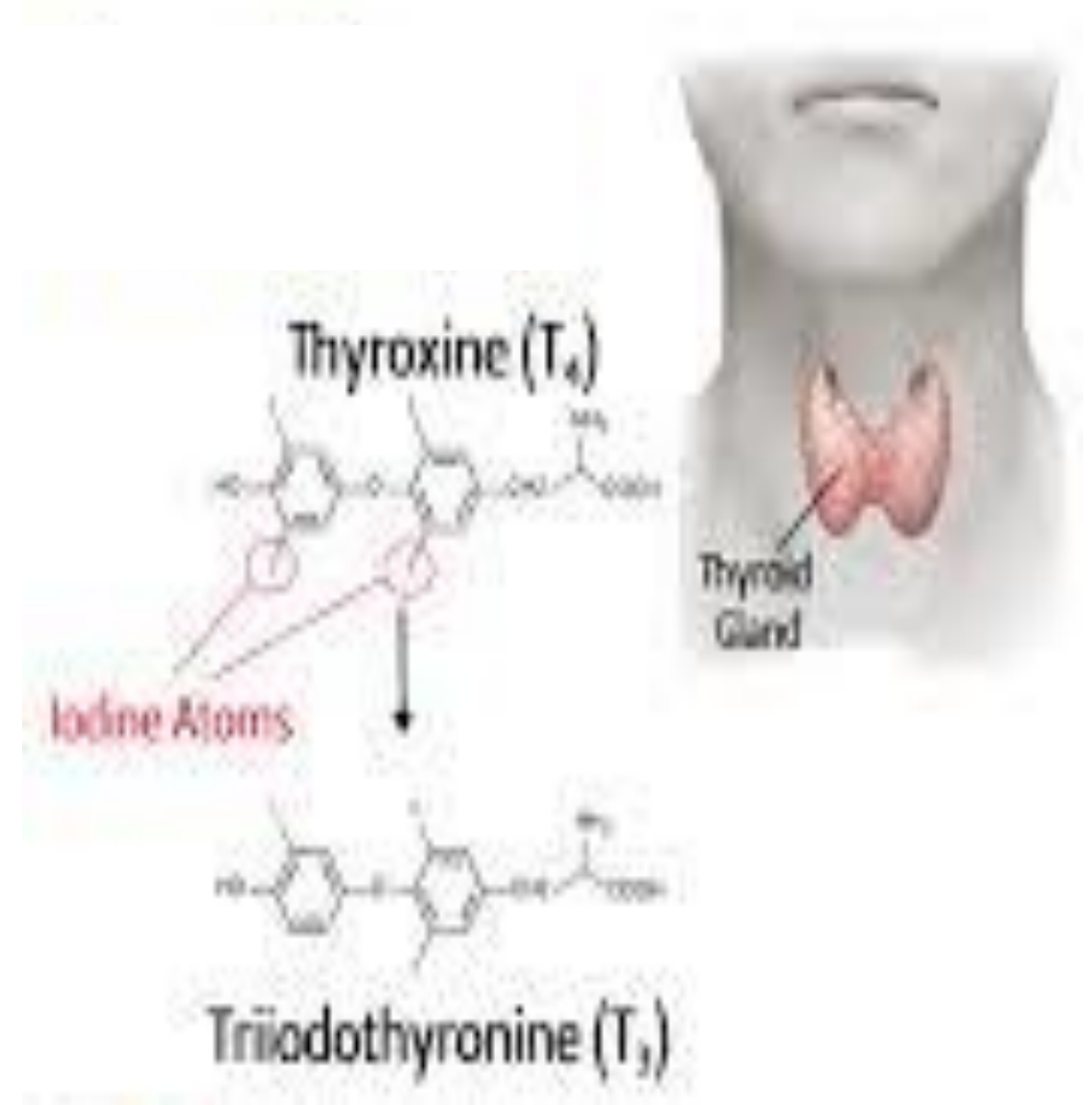
Κληρονομική αιμοχρωμάτωση

- Είναι η συχνότερη αυτοσωμική υπολειπόμενη νόσος στους λευκούς, με συχνότητα εμφάνισης 1 στα 300 έως 500 άτομα.
- Προκαλείται από διάφορες γονιδιακές μεταλλάξεις (τουλάχιστον 5). Η πιο συχνή αιμοχρωμάτωση τύπου 1 παρατηρείται κυρίως σε άτομα βορειοευρωπαϊκής καταγωγής.
- Η μορφή τύπου 1 προκύπτει από μετάλλαξη στο γονίδιο HFE που κωδικοποιεί τη σύνθεση πρωτεΐνης που συνδέεται με τους υποδοχείς τρανσφερίνης και ρυθμίζει τη δραστηριότητά τους.
- Οι μεταλλάξεις σε οποιοδήποτε από αυτά τα γονίδια επηρεάζουν τον έλεγχο της απορρόφησης του σιδήρου από το έντερο και μεταβάλλουν την κατανομή του σιδήρου σε άλλα μέρη του σώματος.
- Τα όργανα που επηρεάζονται από την αιμοχρωμάτωση περιλαμβάνουν το ήπαρ (κίρρωση), το πάγκρεας ("χάλκινο" DM), την καρδιά (μυοκαρδιοπάθεια), τις αρθρώσεις (χονδροασβεστίωση), το δέρμα, τα ενδοκρινικά όργανα (ατροφία των όρχεων, του θυρεοειδούς και της υπόφυσης).

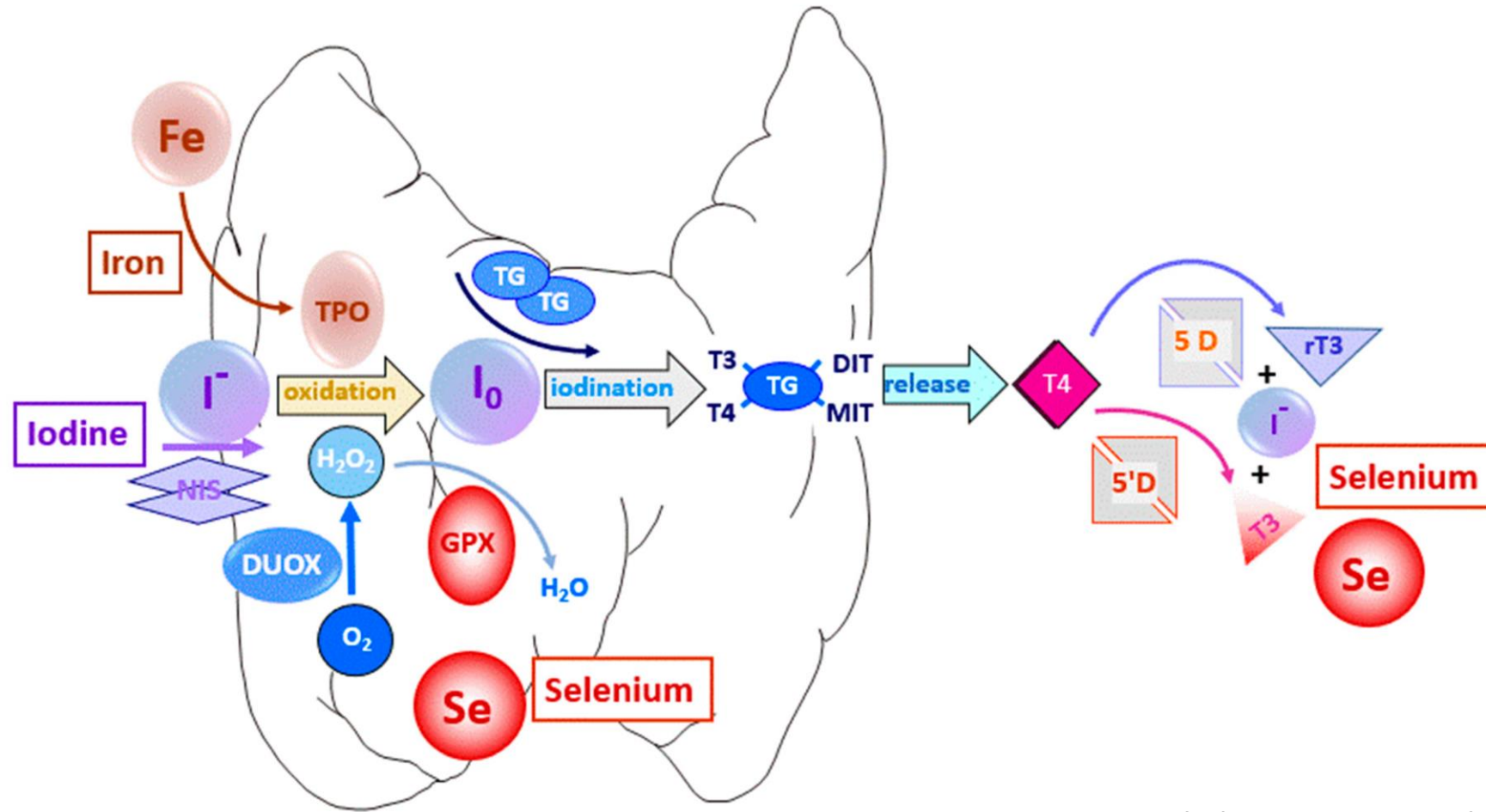


Το ιώδιο

- Το ιώδιο ανήκει στα ιχνοστοιχεία και το λαμβάνουμε από τη διατροφή μας.
- Το ιώδιο είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία του θυρεοειδούς αδένα
- Απορροφάται και μεταφέρεται στο θυρεοειδή αδένα
- Σύνθεση θυρεοειδών ορμονών, τριιωδοθυρονίνη και θυροξίνη
- Ρύθμιση βασικών μεταβολικού ρυθμού ενηλίκων και ανάπτυξη παιδιών
- Το ένα τρίτου του πληθυσμού παγκοσμίως, αντιμετωπίζει έλλειψη ιωδίου

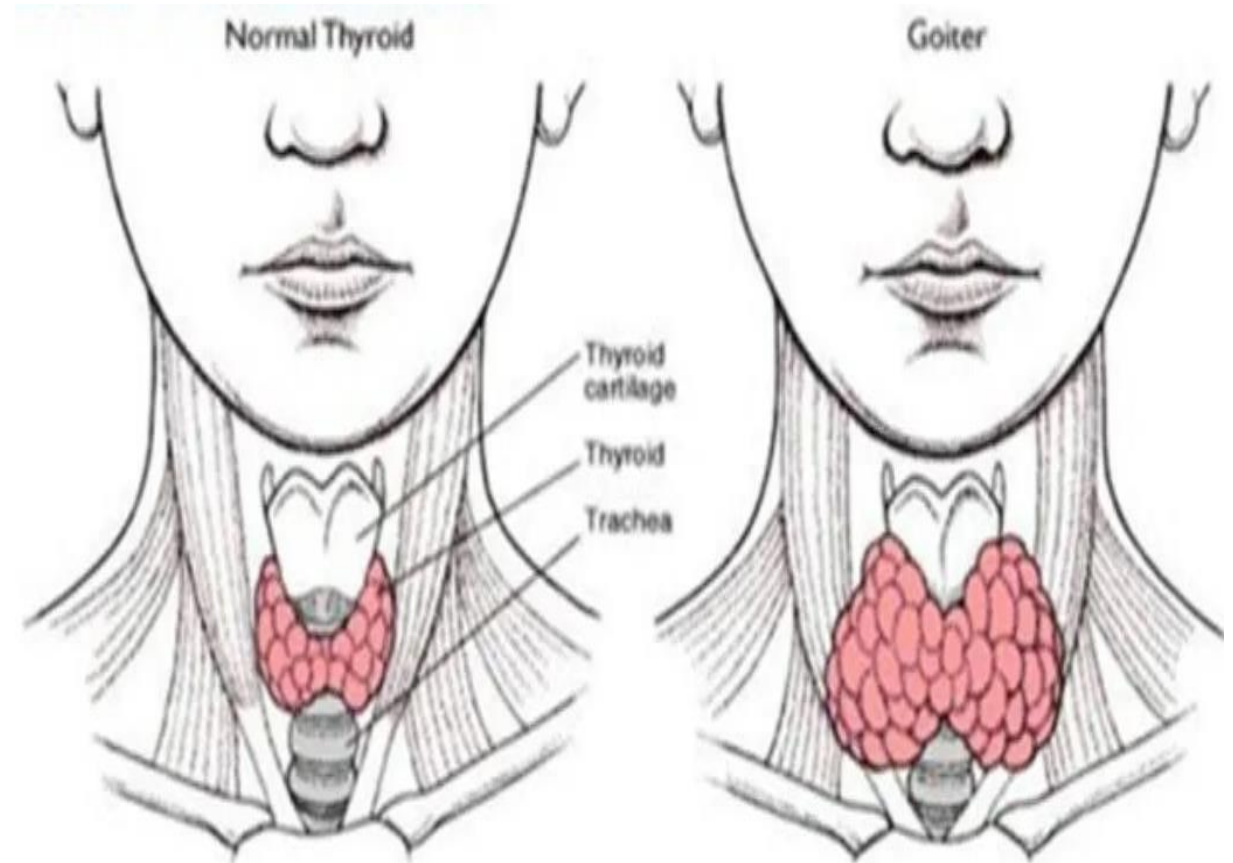


Ρόλος των τριών ιχνοστοιχείων ιώδιο, σελήνιο και σίδηρος στη βιοσύνθεση και ενεργοποίηση της θυρεοειδικής ορμόνης



Βρογχοκήλη

- Η ανεπάρκεια ιωδίου μπορεί επίσης να οδηγήσει σε διόγκωση του θυρεοειδούς αδένου, γνωστή ως βρογχοκήλη.
- Ο θυρεοειδής αδένος προσπαθεί να αντισταθμίσει την έλλειψη ιωδίου αυξάνοντας το μέγεθός του.
- Η βρογχοκήλη μπορεί να προκαλέσει πρήξιμο στο λαιμό, δυσκολία στην κατάποση ή την αναπνοή και ένα ορατό εξόγκωμα.



Ψευδάργυρος (Zn)

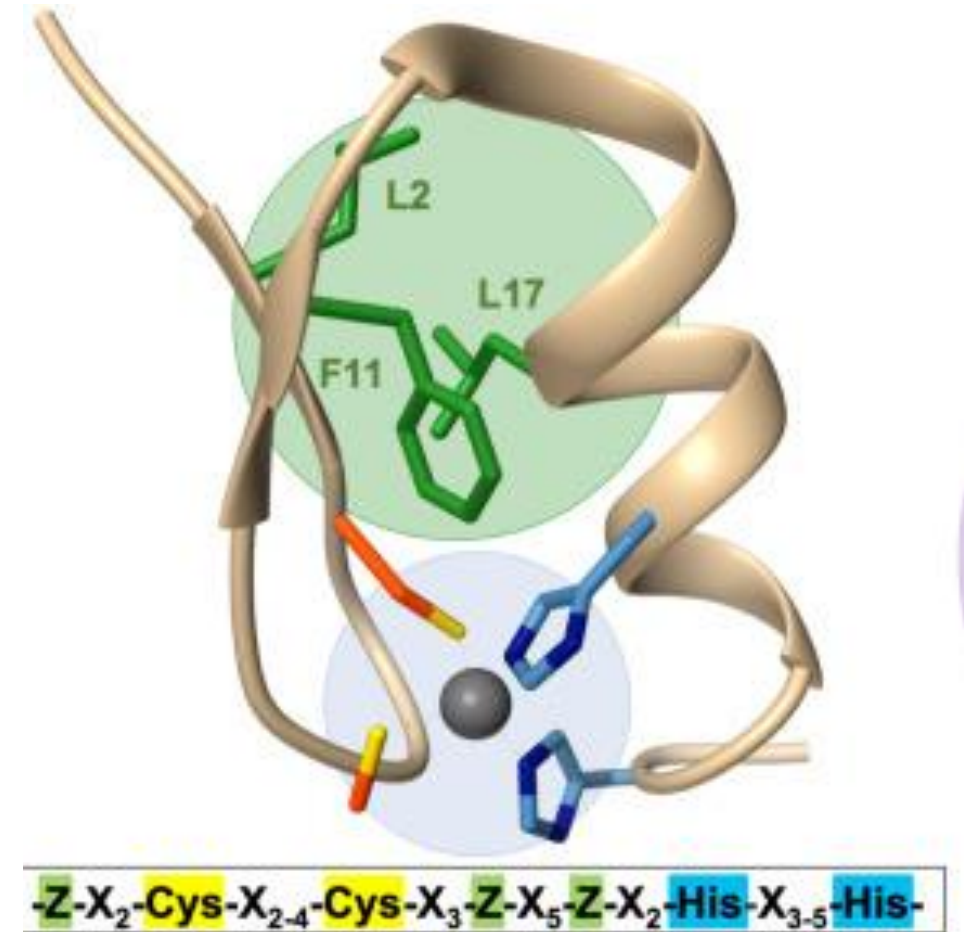
- Ένεργό κέντρο >300 μεταλλοένζυμα π.χ RNA/DNA πολυμεράσες, αλκαλική φωσφατάση, καρβονική ανυδράση
- Δακτύλιοι Zn, δομική σταθερότητα σε μεγάλο αριθμό πρωτεϊνών
- Διαδραματίζει βασικό ρόλο στην υγεία του δέρματος, τη λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος και την ανάπτυξη των κυττάρων και μπορεί να προστατεύει από την ακμή, τη φλεγμονή και άλλες παθήσεις.
- Σημαντικός για την επούλωση των πληγών και την αίσθηση της γεύσης και της όσφρησης.
- Το σώμα σας δεν παράγει φυσικά ψευδάργυρο και θα πρέπει να λαμβάνεται μέσω των τροφίμων ή των συμπληρωμάτων.
- Η συνιστώμενη ημερήσια ποσότητα ψευδαργύρου είναι 8 χιλιοστόγραμμα (mg) για τις γυναίκες και 11 mg για τους ενήλικες άνδρες.

Ψευδάργυρος (Zn)

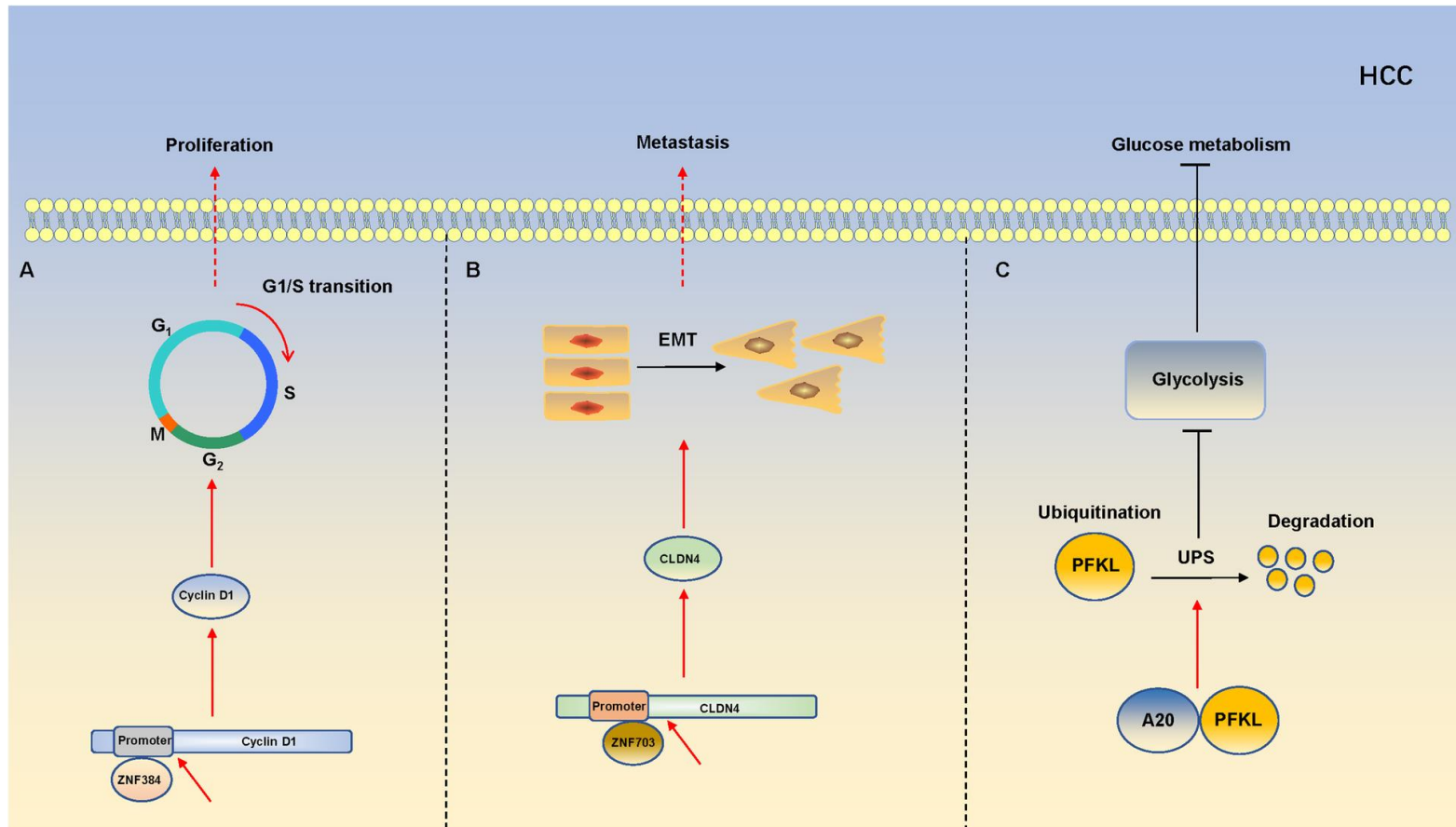
- 1,4 – 2,3 g σε όλους τους ιστούς του ανθρώπινου σώματος (κυρίως σε οστά, δόντια πάγκρεας)
- Λειτουργίες του Zn
 - ✓ Συστατικό της καρβονικής ανυδράσης (βοηθά στην απελευθέρωση CO₂ από τα πνευμόνια)
 - ✓ Συστατικό της αλκαλικής φωσφατάσης (βοηθά στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών)
 - ✓ Συστατικό της ινσουλίνης (ορμόνη παραγόμενη στο πάγκρεας, που βοηθά στην πρόσληψη της γλυκόζης)
- Έλλειψη Zn από τα κύτταρα)
 - ✓ 10-15mg/day (απαιτούμενη ποσότητα για ενήλικες), το 30% απορροφάται
 - ✓ Έλλειψη Zn οδηγεί σε καθυστέρηση φυσικής και πνευματικής ανάπτυξης
- Πηγές Zn !
 - ✓ Αυγά, κρέας, προϊόντα κρέατος, γάλα, ψωμί, δημητριακά

Δομή και λειτουργία των κλασικών δακτυλίων ψευδαργύρου

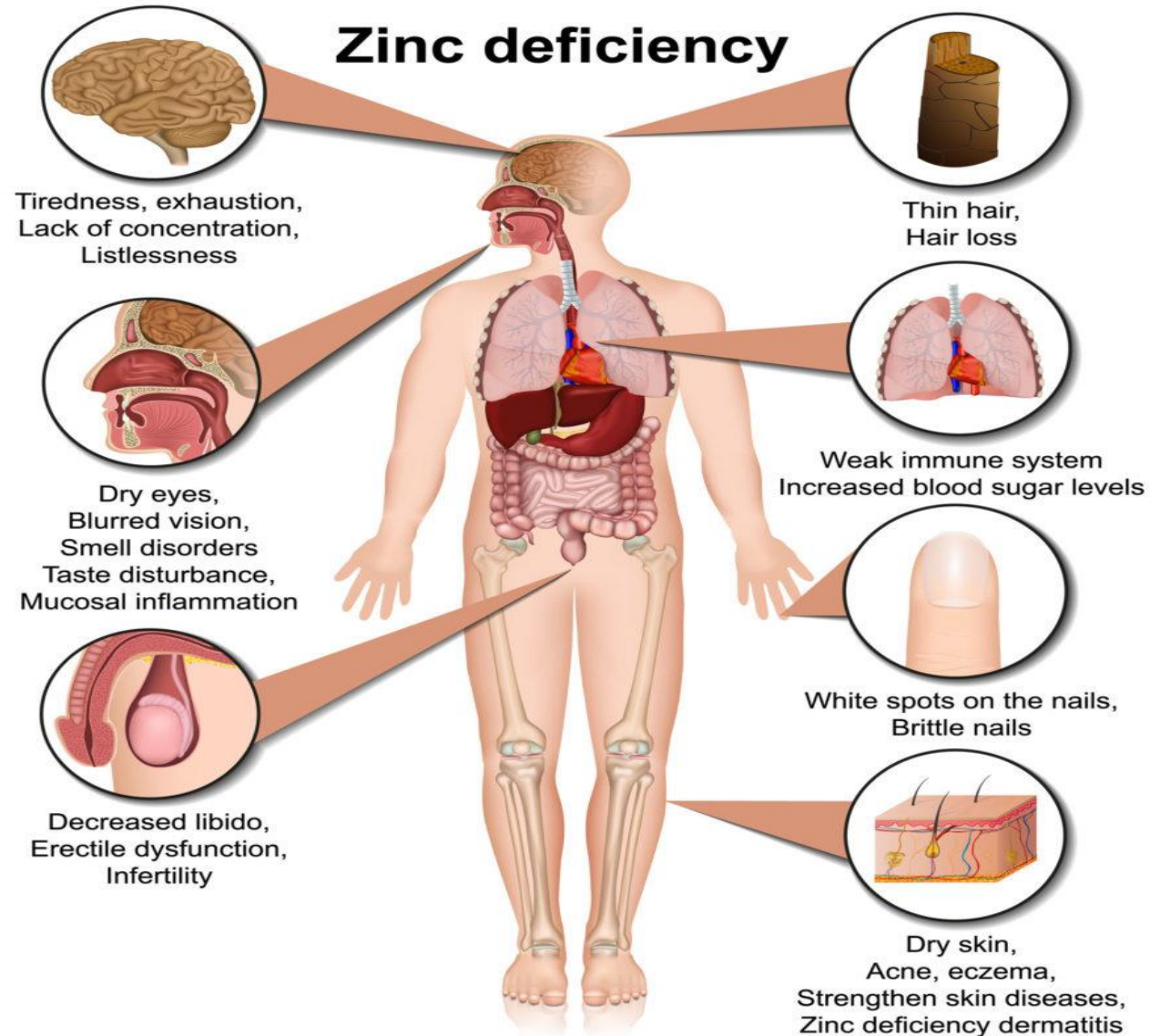
- Αποτελούνται από ένα αντιπαράλληλο β-φύλλο κοντά στο N-τελικό άκρο, ακολουθούμενο από μια α-έλικα κοντά στην C-τελική ουρά, που συγκρατούνται από Zn(II)
- Οι κλασικοί ZFs μπορούν να βρεθούν σε πολλούς μεταγραφικούς παράγοντες (TFs) και παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλομορφία όσον αφορά τη συγγένεια δέσμευσης Zn(II), τον τύπο συντονισμού και την πρωτεϊνική δομή που υιοθετείται μετά τη δέσμευση Zn(II)



Οι πρωτεΐνες δακτύλων ψευδαργύρου επηρεάζουν την ηπατοκαρκινογένεση με διαφορετικούς τρόπους



Ανεπάρκεια ψευδαργύρου



Χαλκός

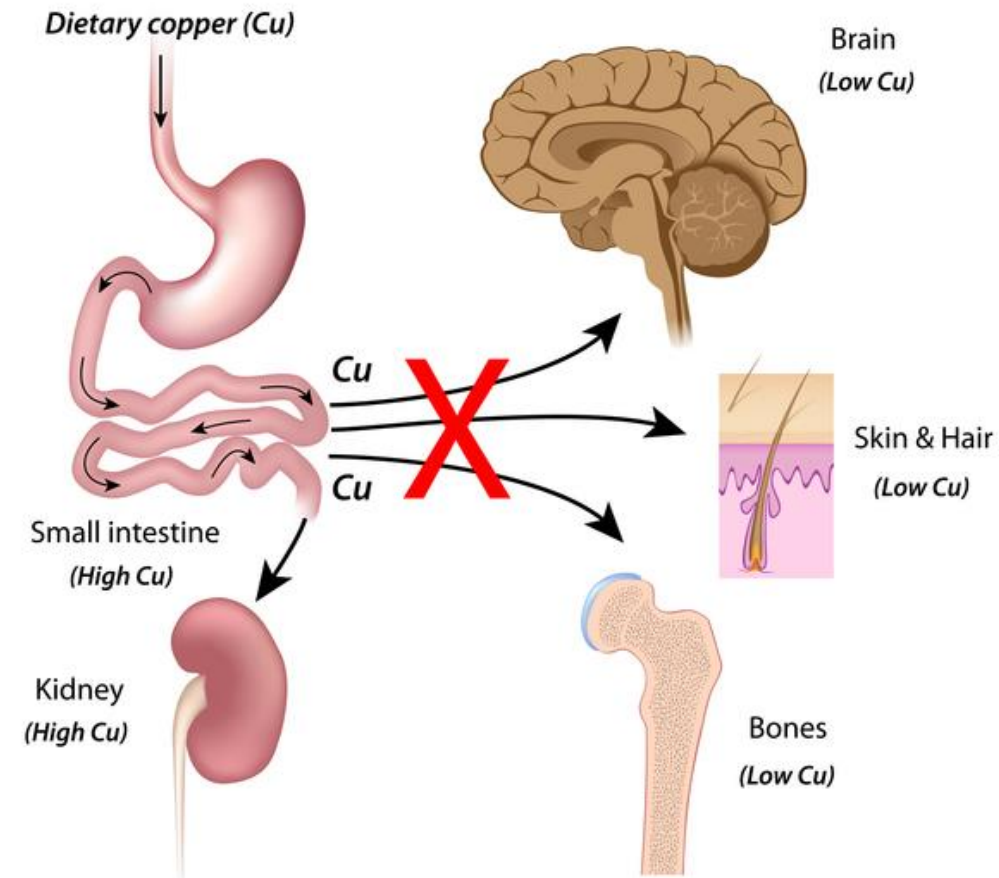
- Πολλά ένζυμα περιλαμβάνουν χαλκό
- ✓ Σερουλοπλασμίνη: οξειδώνει το σίδηρο για να επιτρέψει την πρόσδεση του στην τρανσφερίνη
- ✓ Οξειδάση του κυτοχρώματος C: μεταφορά e-
- ✓ Β-υδροξυλάση ντοπαμίνης: σύνθεση νορεπινεφρίνης
- ✓ Οξειδάση της λυσίνης: σταυροσύνδεση κολλαγόνου
- ✓ Δισμουτάση υπεροξειδίου: αυτοοξειδοαναγωγή του υπεροξειδίου
- ✓ C18, Δ^9 -αποκορεστικότητα: προσθήκη διπλών δεσμών στα λιπαρά οξέα με μακριές αλυσίδες

Ανεπάρκεια χαλκού

- Υπερχοληστερολαιμία
- Απομεταλλοποίηση οστών
- Λευκοπενία
- Αναιμία
- Ευθραστότητα μεγάλων αρτηρίων
- Απομυελίνωση νευρικού ιστού

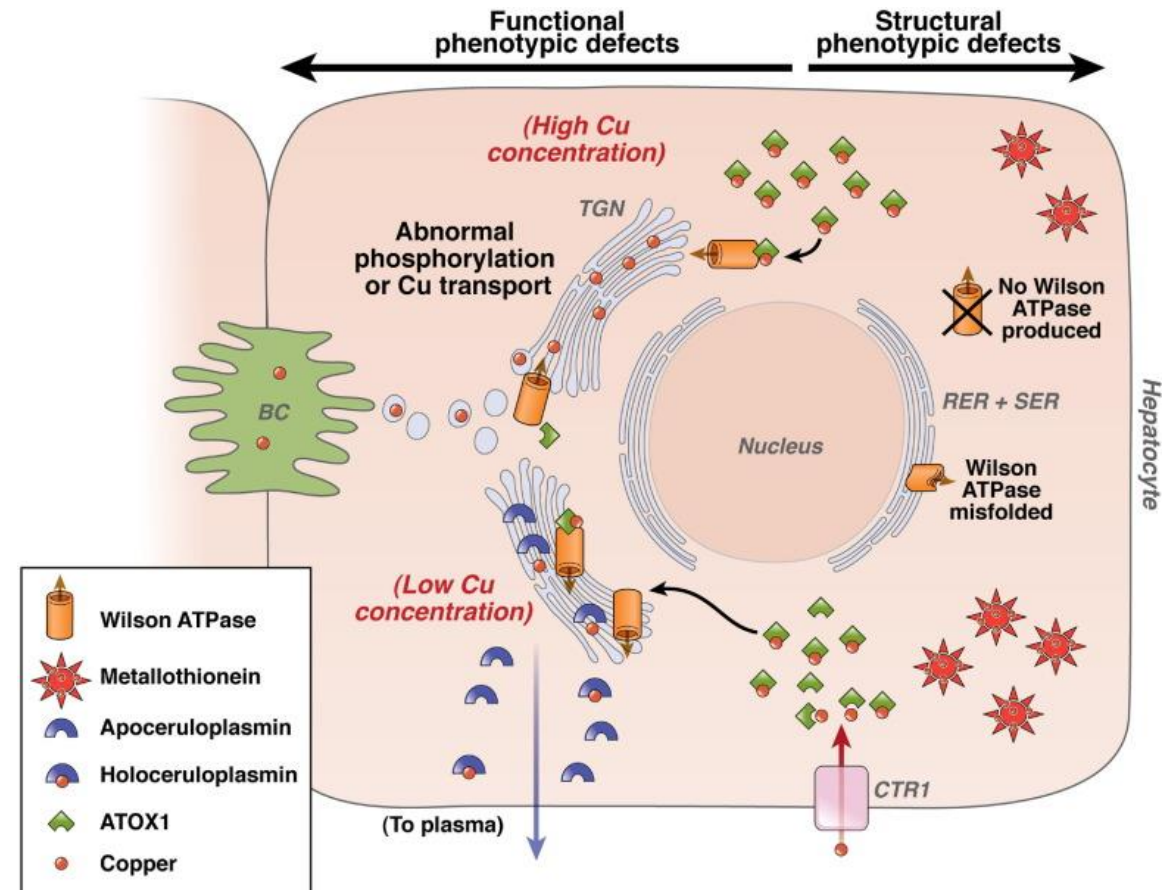
Σύνδρομο Menkes

- Το σύνδρομο **Menkes** είναι ένα X-φυλοσύνδετο υπολειπόμενο προοδευτικό νευροεκφυλιστικό νόσημα του μεταβολισμού του χαλκού
- Εκφύλιση της φαιάς ουσίας του εγκεφάλου, ιδιόμορφο προσωπείο, ανωμαλίες των τριχών της κεφαλής και νευρολογικές διαταραχές.
- Ο χαλκός προσλαμβάνεται κανονικά από τα εντερικά κύτταρα, αλλά η μεταφορά του σε άλλους ιστούς είναι μειωμένη, επηρεάζοντας τις δραστηριότητες ορισμένων μεταλλοενζύμων εξαρτώμενων από τον χαλκό.
- Μετάλλαξη στο γονίδιο ATP7A που βρίσκεται στο Xq13.3, το οποίο έχει 23 εξόνια.
- 357 διαφορετικές μεταλλάξεις έχουν εντοπιστεί στο γονίδιο ATP7A.
- 1/35.000 γεννήσεις ζώντων ανδρών.



Ασθένεια Wilson

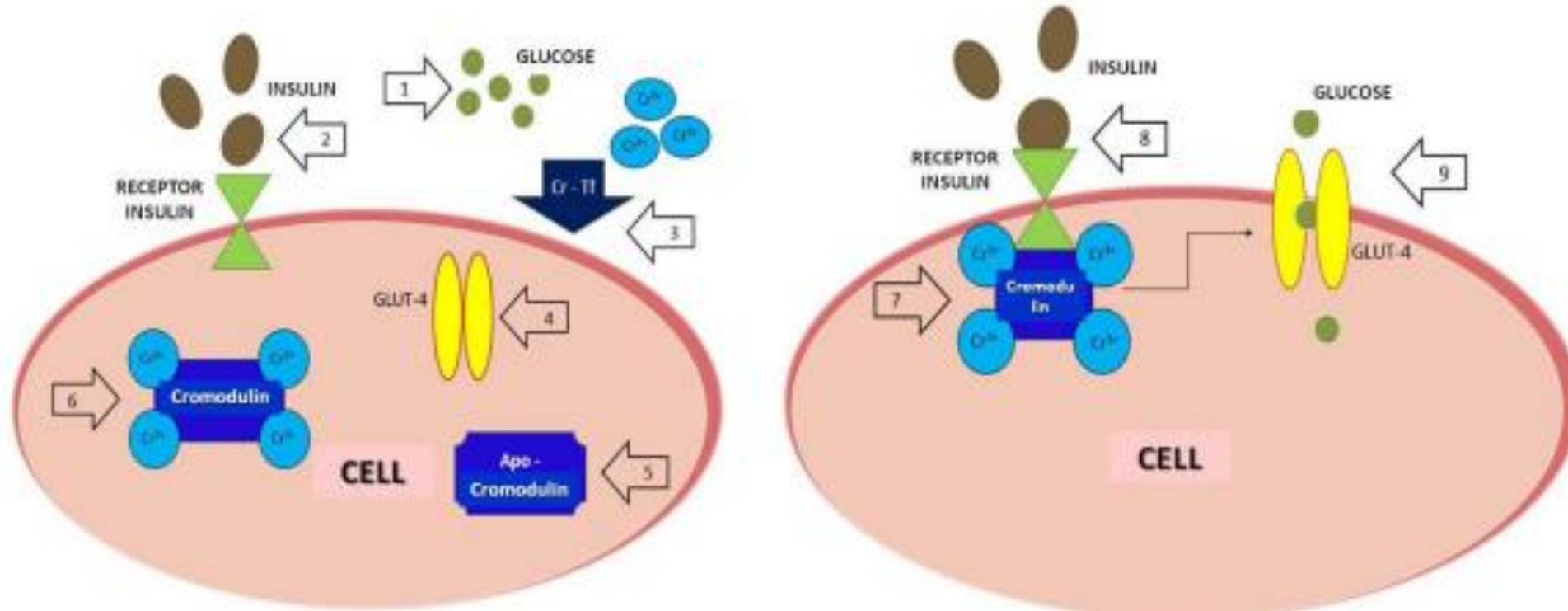
- Η νόσος του Wilson ή ηπατοφακοειδής εκφύλιση είναι μία κληρονομική αυτοσωματική υπολειπόμενη γενετική διαταραχή η οποία χαρακτηρίζεται από την αδυναμία του οργανισμού να αποβάλλει το χαλκό, με αποτέλεσμα την προοδευτική συσσώρευσή του στους ιστούς.
- Η εναπόθεση χαλκού μπορεί να ασκήσει τοξικές δράσεις σε πολλά όργανα, κυρίως όμως προσβάλλονται το ήπαρ (συκώτι) και το νευρικό σύστημα.
- Το υπεύθυνο γονίδιο για τη νόσο Wilson ονομάζεται ATP7B. Κωδικοποιεί μια πρωτεΐνη, ο ρόλος της οποίας συνίσταται στη μεταφορά χαλκού και στην απέκκρισή του από τα ηπατικά κύτταρα στα χοληφόρα (από όπου αποβάλλεται τελικά από τον οργανισμό μέσω της χολής).



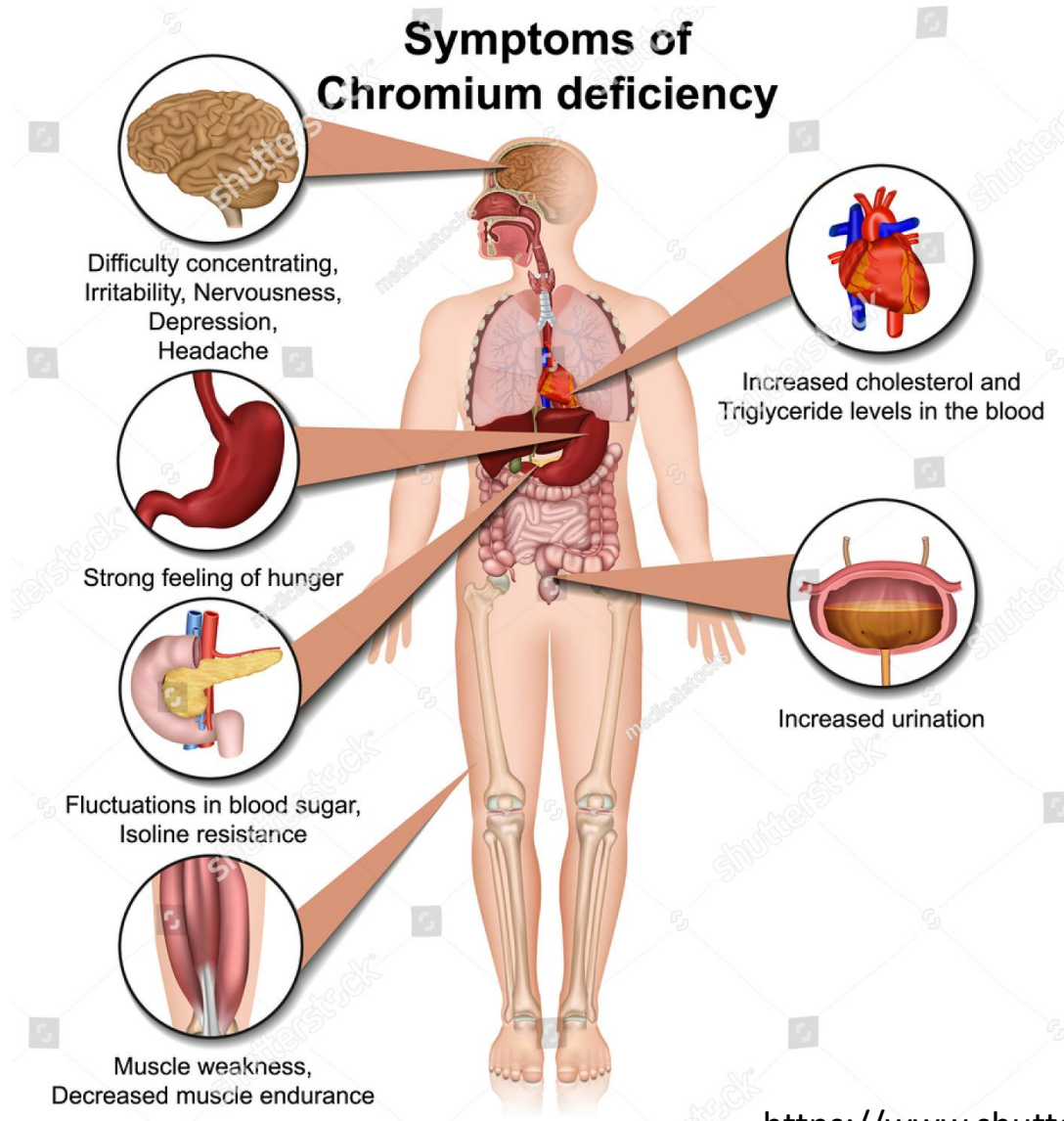
Χρώμιο

- Το χρώμιο, ως τρισθενές (+3), είναι ένα ιχνοστοιχείο που βρίσκεται φυσικά σε πολλά τρόφιμα και διατίθεται ως συμπλήρωμα διατροφής.
- Υπάρχει επίσης ως εξασθενές (+6) και σε αυτή την κατάσταση είναι ένα τοξικό παραπροϊόν του ανοξειδωτού χάλυβα και άλλων βιομηχανικών διεργασιών.
- Το τρισθενές χρώμιο θεωρείται ότι βελτιώνει την ευαισθησία στην ινσουλίνη και ενισχύει τον μεταβολισμό των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων. Συνδέεται με ένα ολιγοπεπτίδιο, σχηματίζοντας μια ουσία που ονομάζεται χρωμοδουλίνη, η οποία θεωρείται ότι ενεργοποιεί τον υποδοχέα ινσουλίνης στα κύτταρα.
- Μπορεί επίσης να έχει αντιοξειδωτικές επιδράσεις.
- Το χρώμιο συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ, τον σπλήνα, τους μαλακούς ιστούς και τα οστά

Μηχανισμός για την απόδοση του χρωμίου στο κύτταρο



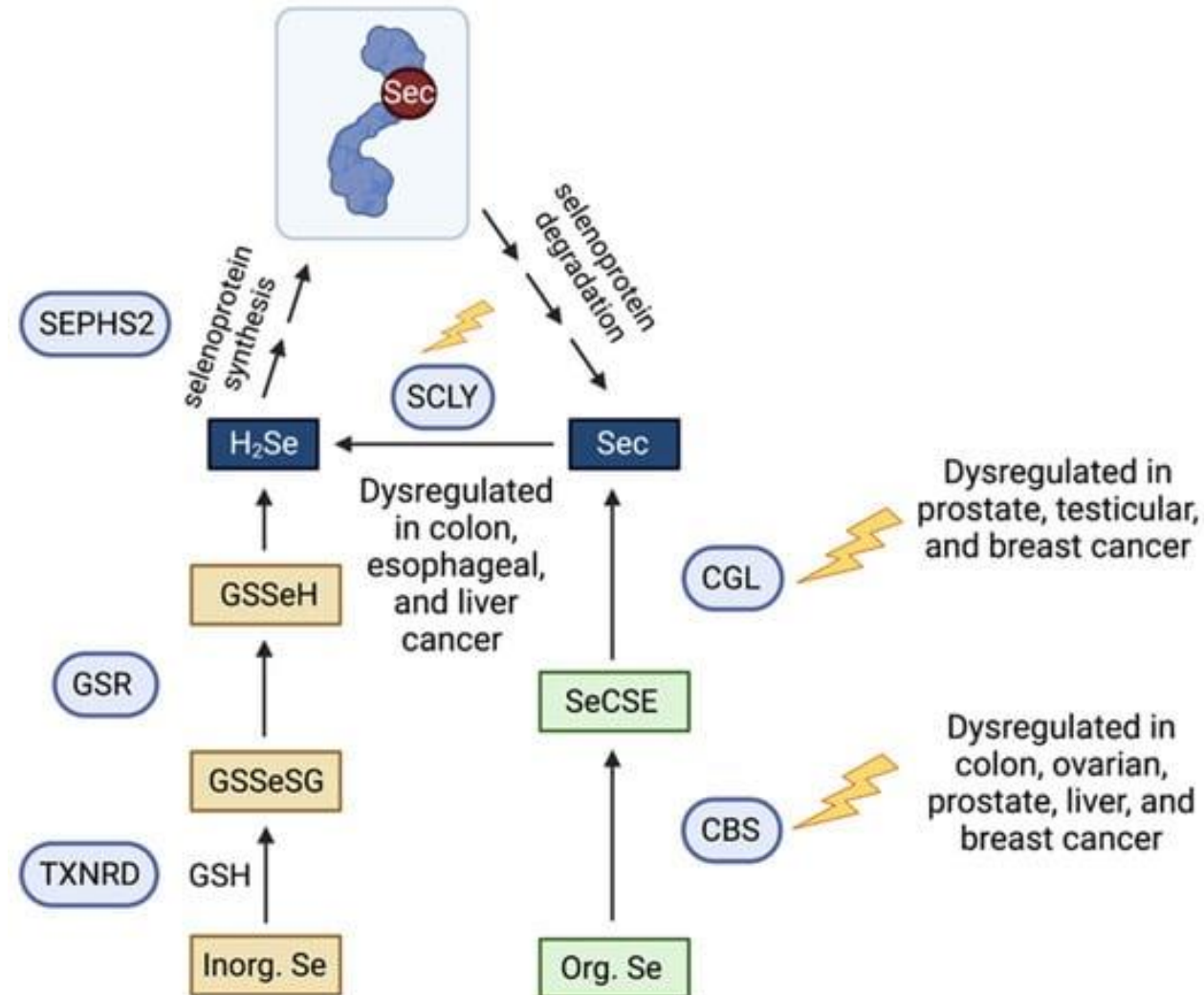
Ανεπάρκεια χρωμίου



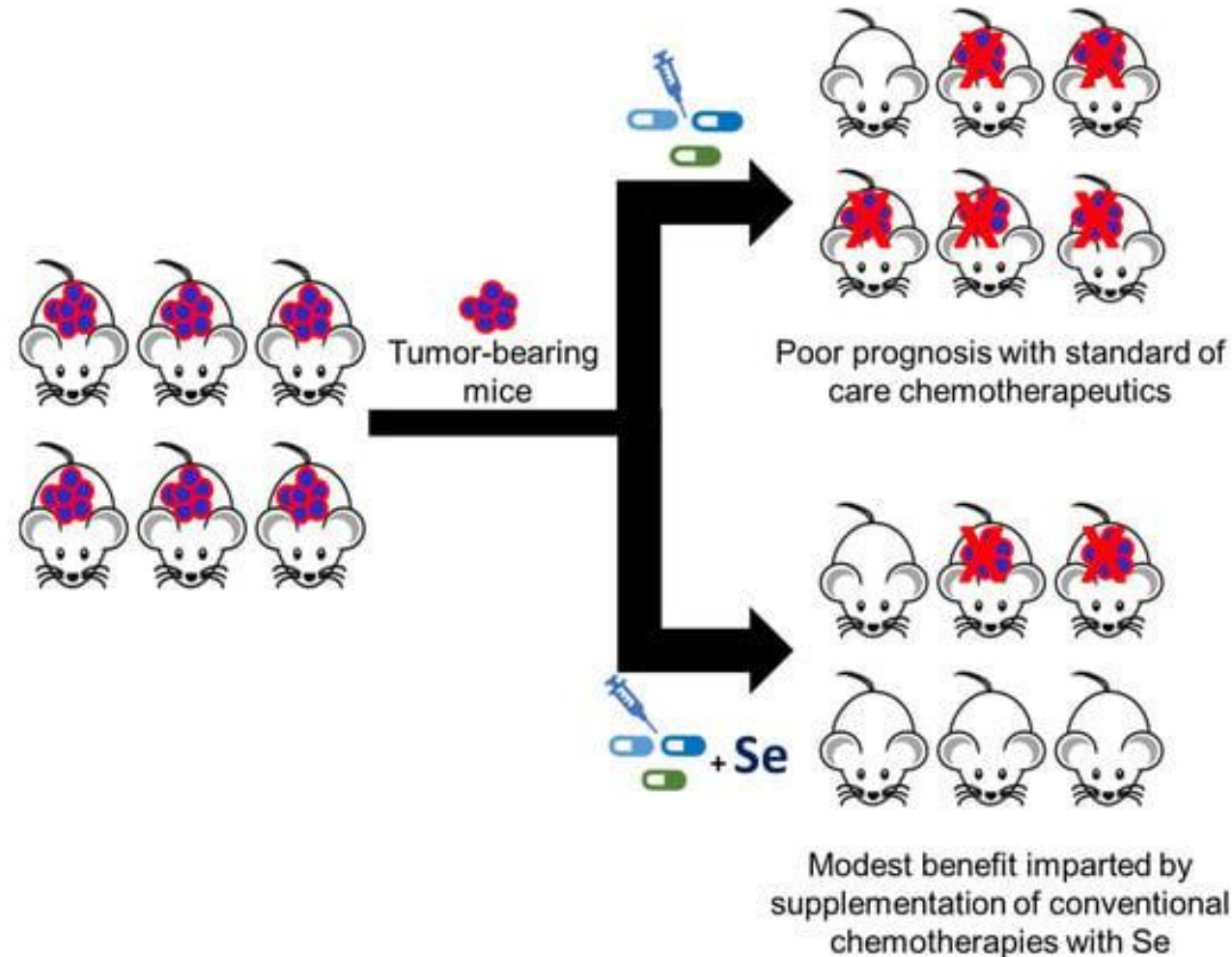
Σελήνιο

- Εμφανίζεται με τη μορφή του αμινοξέους σεληνοκυστεΐνη και αποτελεί αναπόσπαστο τμήμα των σεληνοπρωτεϊνών
- Οι σεληνοπρωτεΐνες εμπλέκονται στις διαδικασίες οξειδοαναγωγής και είναι αποτελεσματικές ως αντιοξειδωτικές ουσίες
- ✓ η υπεροξειδάση της γλουταθειόνης (GPx) και η ρεδοκτάσης της θειορεδοξίνης (TRx), αντιοξειδωτική δράση, προστατεύοντας τα κύτταρα από οξειδωτική βλάβη.
- ✓ τα ένζυμα της ιωδοθυρονίνης (DIO), τα οποία καταλύουν τη μετατροπή της θυροξίνης (T4) σε τριιωδοθυρονίνη (T3), συμβάλλοντας στον συντονισμένο μεταβολισμό των θυρεοειδικών ορμονών.
- Έντονη αντιοξειδωτική δράση
- Αντιφλεγμονώδη ιδιότητα,
- Ασκεύει αντική και χημειοπροφυλακτική δράση
- Ενισχύει το ανοσοποιητικό, την καλύτερη λειτουργία του θυρεοειδούς, τα μαλλιά και τα νύχια και έχει θετικές επιδράσεις στον εγκέφαλο, βοηθάει στην εύρυθμη λειτουργία του θυρεοειδούς.
- Βρίσκεται σε επαρκείς ποσότητες στη διατροφή
- Τα επίπεδα του σεληνίου είναι πολύ χαμηλά στο έδαφος σε ορισμένες περιοχές της χώρας οπότε και τα διατροφικά στοιχεία που καλλιεργούνται θα έχουν επίσης χαμηλά επίπεδα σεληνίου

Σχηματική αναπαράσταση των μεταβολικών οδών του οργανικού και ανόργανου Se



Τυπική θεραπεία του καρκίνου που χορηγείται σε συνδυασμό με σελήνιο



Μεταλλικά σύμπλοκα

- Μεταλλικό σύμπλοκο: Ένα χημικό σύστημα στο οποίο ένα κεντρικό άτομο ή συχνότερα ένα ιόν (συνήθως κατιόν μετάλλου) συνδέεται με ορισμένο αριθμό μορίων ή ιόντων

Παραδείγματα: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$

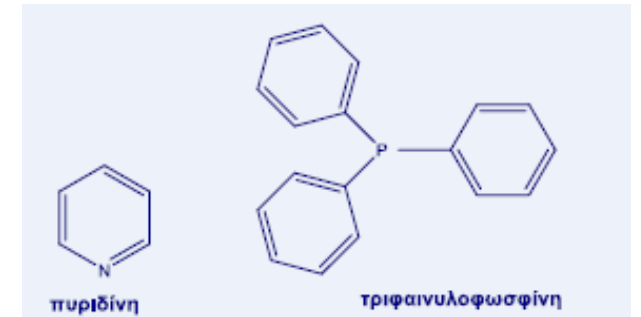
- Κεντρικά άτομα ή ιόντα (Μεταλλικά κέντρα) Πρόκειται για τυπικά οξέα Lewis, και επομένως για δέκτες μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων. Ο αριθμός οξείδωσης ή η κατάσταση οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου συμβολίζεται με λατινικούς αριθμούς : (I), (II), (III), (IV).
- Περιφερειακοί υποκαταστάτες ή ligands: είναι μια βάση Lewis (δότης ζεύγους e) που συνδέονται με το κεντρικό άτομο ή ιόν
- Αριθμός συναρμογής: Ο αριθμός των ligands που συνδέονται με το κεντρικό άτομο ή ιόν

Ligands

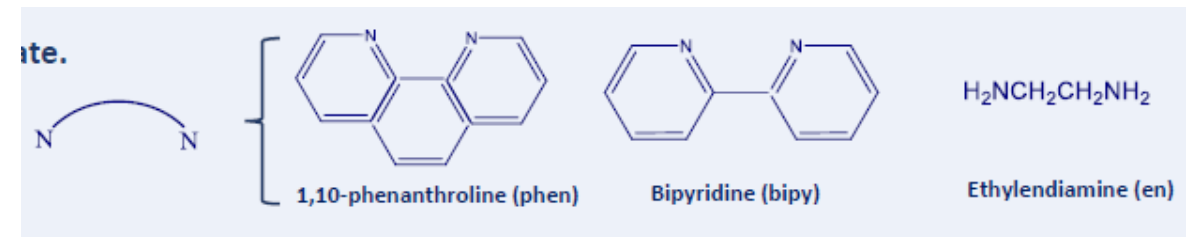
➤ Μονοδραστικοί (**Monodentate**)

✓ *Ιόντα*: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , OH^- , NO^+ , NO_2^- ,

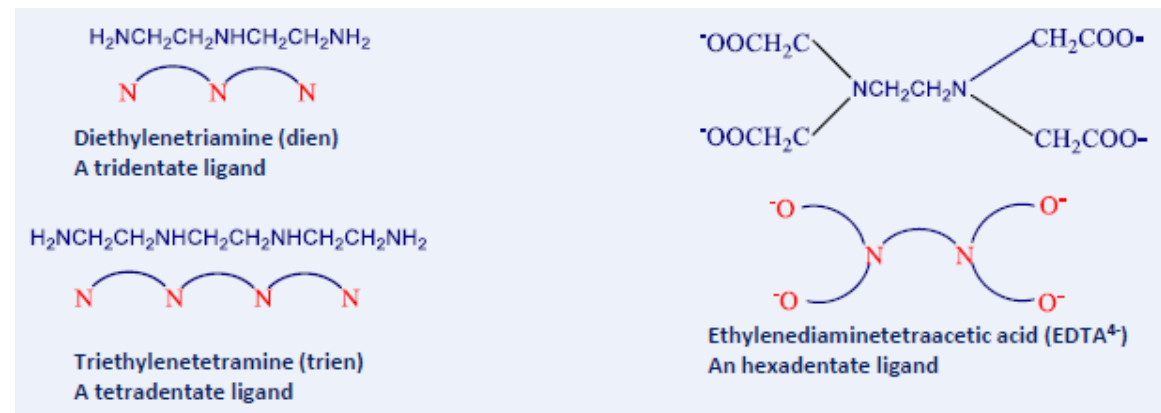
✓ *Μόρια*: PPh_3 (triphenylphosphine), py (pyridine), H_2O , NH_3 , CO , RNH_2 , CH_3CN , ...



➤ Διδραστικοί (**Bidentate**)

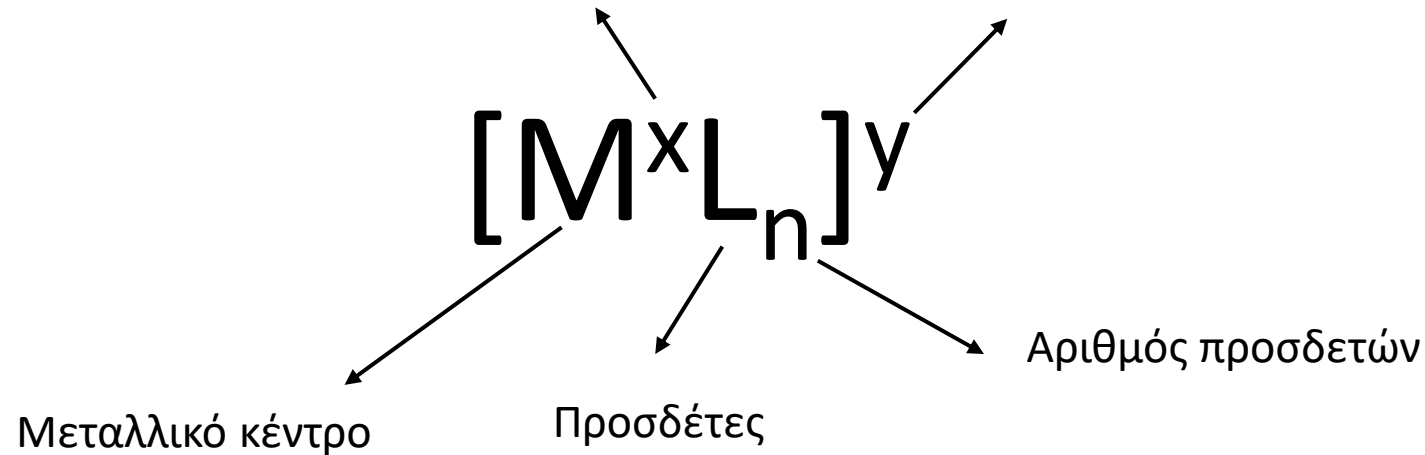


➤ Πολυδραστικοί (**Multidentate**)



Συμβολισμός μεταλλικών συμπλόκων

Αριθμός οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου Φορτίο του μεταλλικού συμπλόκου

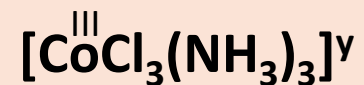


- Φορτίο του μεταλλικού συμπλόκου (y) = αριθμός οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου + φορτία των προσδετών
- Αριθμός συναρμογής = (αριθμός μονοδραστικών προσδετών) $\times 1$ + (αριθμός διδραστικών προσδετών) $\times 2$ + (αριθμός τριδραστικών προσδετών) $\times 3$ +.....

Παραδείγματα μεταλλικών συμπλόκων



1. Μεταλλικό κέντρο: Co^x
2. Προσδέτες: $6x(\text{NH}_3)$
 NH_3 : μονοδραστικός προσδέτης
3. Αριθμός προσδετών: 6
4. Φορτίο του μεταλλικού συμπλόκου
 $3 = x + 6 \cdot (0) \quad x = +3$
5. Αριθμός οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου: (III)
6. Αριθμός συναρμογής: $6x(1) = 6$



1. Μεταλλικό κέντρο: Co^{III}
2. Αριθμός οξείδωσης του μεταλλικού κέντρου: (III)
3. Προσδέτες: $3x(\text{NH}_3)$, $3x\text{Cl}^-$
 NH_3 , Cl^- : μονοδραστικοί προσδέτες
4. Αριθμός προσδετών: 6
5. Φορτίο του μεταλλικού συμπλόκου
 $y = 3 + 3x(0) + 3x(-1) \longrightarrow y = 0$
6. Αριθμός συναρμογής: $6x(1) = 6$

Ονοματολογία

1. Πρώτα το κατιόν και μετά το ανιόν, όπως στα άλατα



2. Η πρώτη σφαίρα συναρμογής τίθεται σε παρένθεση

3. Ο αριθμός των ίδιων προσδετών συμβολίζεται με δι, τρι, τετρα κ.λπ.

4. Τα ονόματα των προσδετών συμβολίζονται με αλφαβητική σειρά

5. Οι ουδέτεροι προσδέτες διατηρούν τα ονόματά τους Εξαιρέσεις H₂O (ύδατο) CO (καρβόνυλο), NH₃ (άμινο), NO (Νιτρόζυλο)

6. Συνήθη ανιοντικοί προσδέτες: χλώρο Cl⁻, βρώμο Br⁻, υδρίδο H, όξο O²⁻, θείο S²⁻

7. Πρώτα ονομάζουμε τους προσδέτες και στη συνέχεια το μεταλλικό κέντρο, δηλώνοντας τον αριθμό οξειδώσής του με έναν λατινικό αριθμό

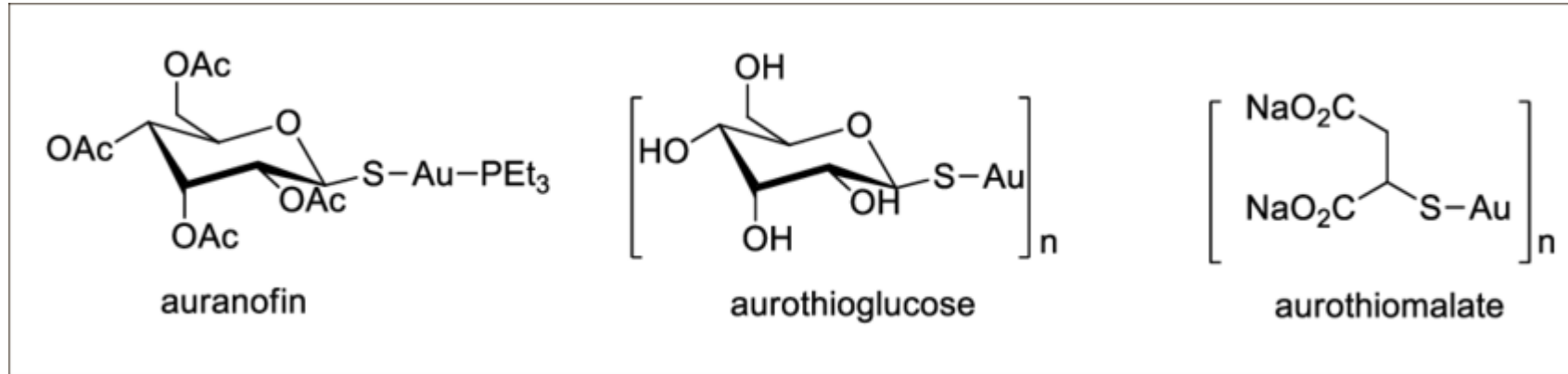
8. Διάφορα προθέματα, όπως cis και trans, υποδηλώνουν ορισμένες πτυχές της ισομέρειας.

9. Το κεντρικό άτομο ή ιόν αναφέρεται τελευταίο και αν είναι ανιόν παίρνει την κατάληξη -ικό

Ονόματα-Παραδείγματα

- $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$ τριχλωριούχος πεντάμινο-χλώρο-λευκόχρυσος (IV)
- $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ εξακύανο-σιδηρικό(III) κάλιο
- $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]\text{Cl}_3$ τριχλωριούχο τρις (αιθυλενοδιάμινο) κοβάλτιο (III)

Δομές αντιρευματικών φαρμάκων Au.



- Οι ενώσεις του χρυσού έχουν βρει κλινική σημασία ως αντιρευματικά φάρμακα με τη μορφή auranofin, αουροθειογλυκόζης και αουροθειομαλικού άλατος.
- Το auranofin επαναχρησιμοποιήθηκε πρόσφατα για τις αντικαρκινικές του ιδιότητες, κυτταροτοξική έναντι καρκινικών κυττάρων *in vitro*
- Σταθερό λευκό κρυσταλλικό σύμπλοκο, ελάχιστα διαλυτό στο νερό αλλά διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες
- Το Au⁰ είναι το ενεργό φάρμακο και το Au⁺³ μπορεί να ευθύνεται για την τοξικότητα που παρατηρείται κατά τη θεραπεία της ΡΑ με μονοσθενή φάρμακα χρυσού

Ισομερισμός

- Χημικές ενώσεις με πανομοιότυπο τύπο (χημική σύνθεση), παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες, λόγω διαφορών στη δομή τους.

1. Δομική ισομέρεια

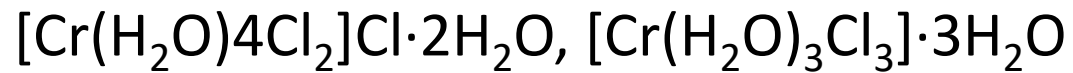
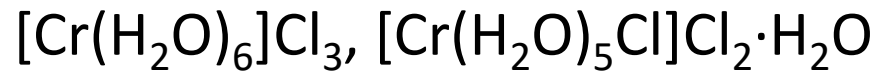
- (i) Ενουδάτωση
- (ii) Ιονισμός
- (iii) Σύνδεση
- (iv) Προσαρμογής

2. Στερεοϊσομέρεια

- (i) Γεωμετρική
- (ii) Οπτική

Δομική ισομέρεια

(1) Ενυδάτωση



(2) Ιονισμός



(3) Σύνδεση

Ο προσδέτης NO_2 : $\text{M}-\text{NO}_2$ (nitro) ή $\text{M}-\text{ONO}$ (nitrito)

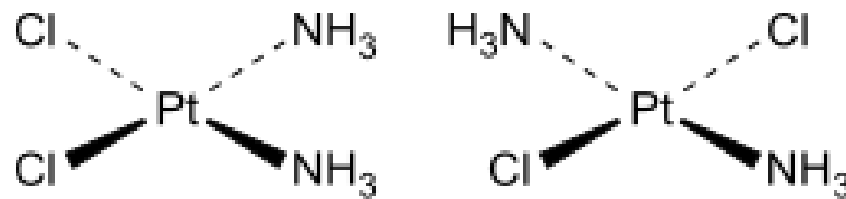
Ο προσδέτης NCS : $\text{M}-\text{SCN}$ (thiocyanato) ή $\text{M}-\text{NCS}$ (isothiocyanato)

(4) Προσαρμογής



Γεωμετρική ισομέρεια

- Αυτό το είδος ισομέρειας εμφανίζουν οι ακόρεστες ενώσεις που περιέχουν στο μόριό τους διπλό δεσμό μεταξύ ανθράκων. Αιτία της γεωμετρικής ισομέρειας είναι το γεγονός ότι η ύπαρξη του πολλαπλού δεσμού εμποδίζει την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του διπλού δεσμού. Έτσι οι υποκαταστάστες που είναι ενωμένοι με τα άτομα του άνθρακα του διπλού δεσμού μπορούν να έχουν διαφορετική διάταξη ως προς στον άξονα του διπλού δεσμού, και δεν εμφανίζουν σχέση ειδώλου-αντικειμένου).
- Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη γεωμετρικής ισομέρειας είναι το κάθε άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού να είναι ενωμένο με δύο διαφορετικούς υποκαταστάτες. Αναφερόμαστε σε cis και trans απεικονίσεις μιας ένωσης(διαστερεοίσομερή).

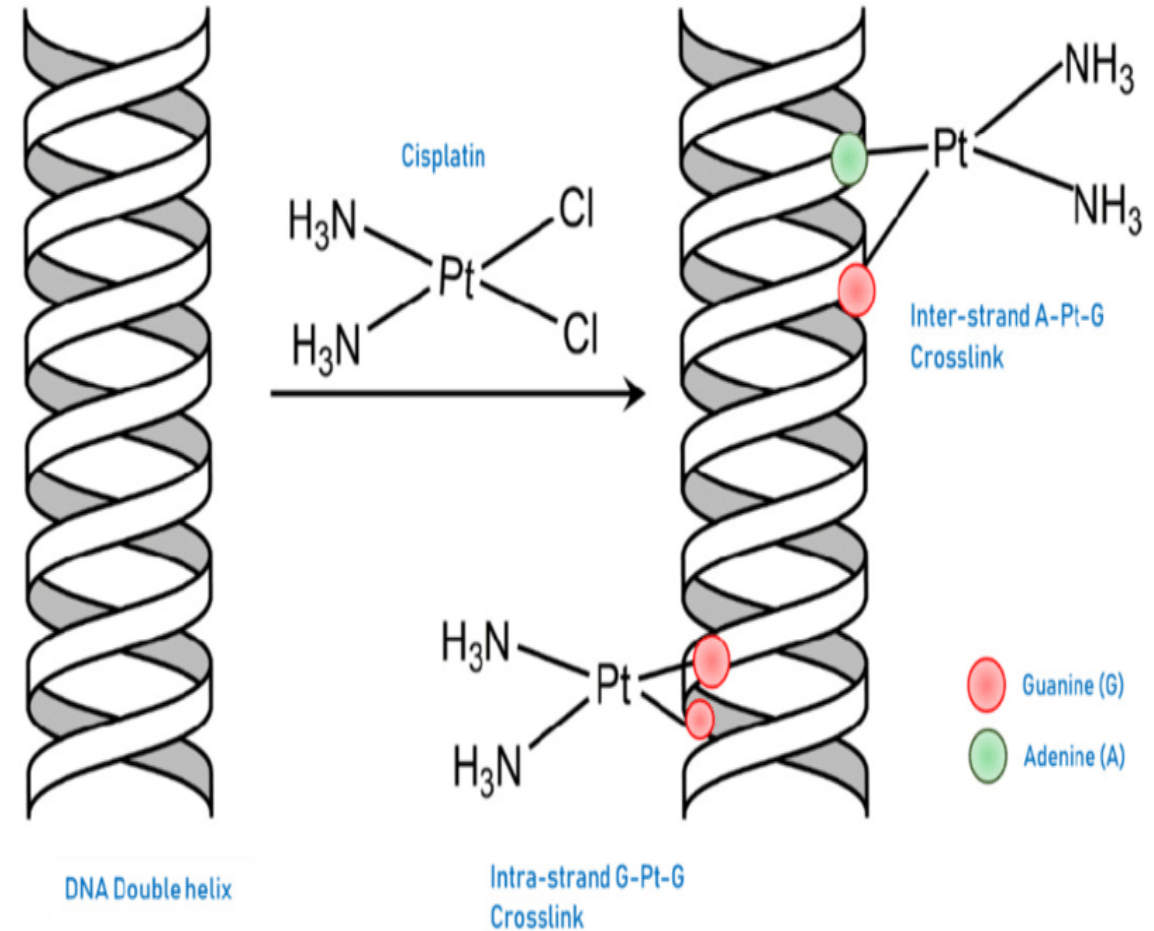


Cisplatin

Transplatin

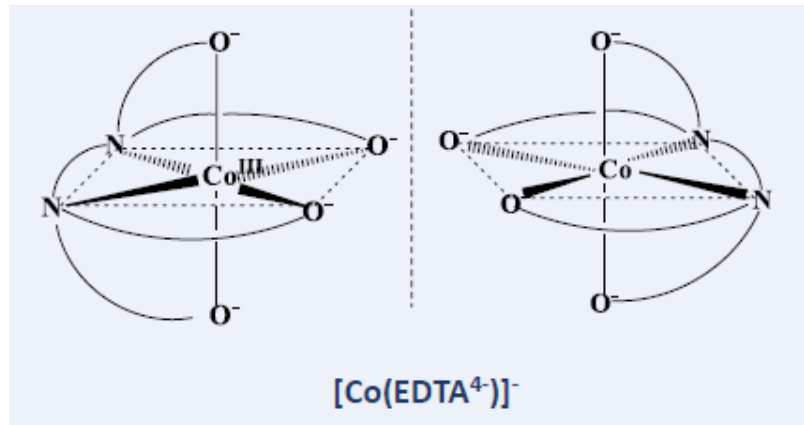
Ενεργοποίηση της σισπλατίνης και επαγωγή βλάβης του DNA.

- Η σισπλατίνη, cisplatinum ή cis-diamminedichloroplatinum(II) (CDDP) είναι ένα χημειοθεραπευτικό φάρμακο με βάση την πλατίνα που χρησιμοποιείται για τη θεραπεία διαφόρων τύπων καρκίνου.
- Η διαμόρφωση cis επιτρέπει στο σύμπλοκο προσαρμογής να συνδέεται ομοιοπολικά με μία ή δύο αλυσίδες DNA και έτσι να διασυνδέει τις αλυσίδες DNA, προκαλώντας τον προγραμματισμένο θάνατο των κυττάρων.
- Το εναλλακτικό ισομερές, η τρανσπλατίνη, δεν είναι χρήσιμο φάρμακο και υποτίθεται ότι απενεργοποιείται πριν φτάσει στο DNA



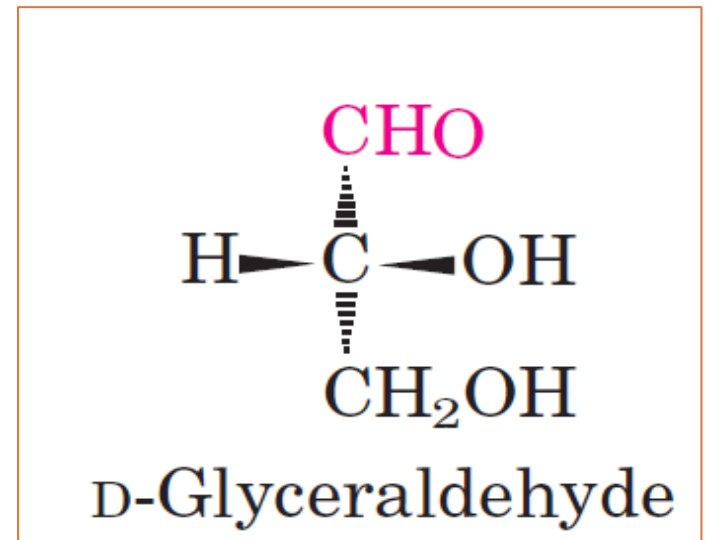
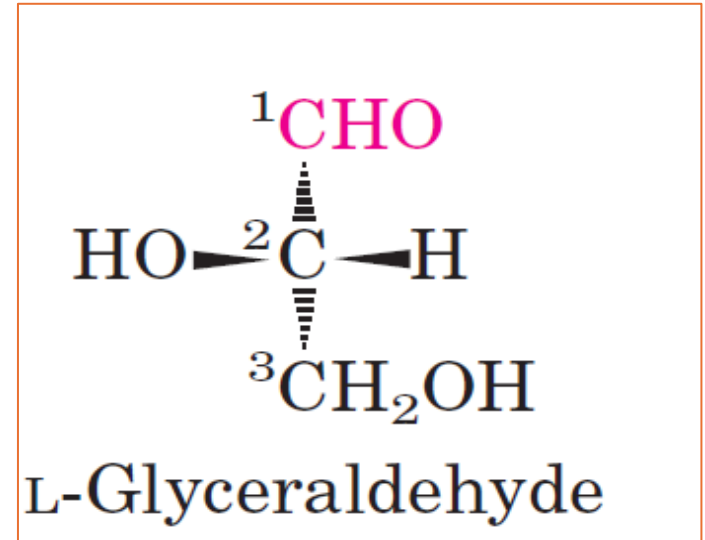
Οπτική ισομέρεια

- Εμφανίζεται σε ενώσεις που έχουν στο μόριό τους ένα τουλάχιστον ασύμμετρο άτομο άνθρακα, (ασύμμετρο άτομο άνθρακα είναι το άτομο του άνθρακα που είναι ενωμένο με τέσσερις διαφορετικούς υποκαταστάτες).
- Οι ενώσεις που παρουσιάζουν οπτική ισομέρεια ονομάζονται και οπτικοί αντίποδες ή εναντιομερή ή και εναντιοστερεοϊσομερή και η μόνη διαφορά που έχουν στις ιδιότητές τους είναι το γεγονός πως ο ένας οπτικός αντίποδας στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς μια γωνιά αριστερά ενώ ο άλλος στρέφει το επίπεδο διάδοσης του πολωμένου φωτός προς την ίδια γωνιά δεξιά (όλες οι άλλες φυσικές ιδιότητές τους είναι ίδιες).
- Οι οπτικοί αντίποδες έχουν σχέση αντικειμένου - ειδώλου ως προς επίπεδο κάτοπτρο και δεν ταυτίζονται επομένως όταν το ένα εναποτεθεί πάνω στο άλλο. Αναφερόμαστε σε (+)για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα δεξιά και σε (-)για τα ενεργά μόρια που στρέφουν το πολωμένο φως προς τα αριστερά.



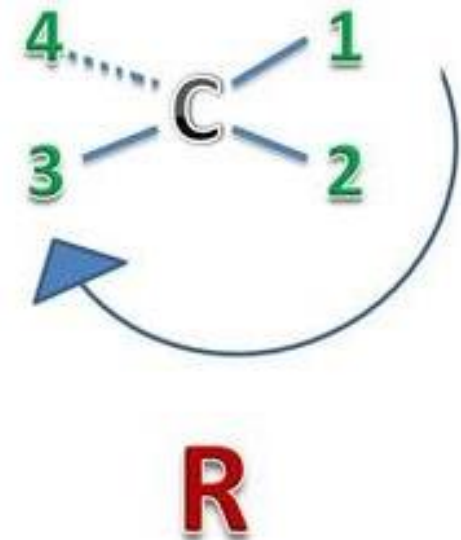
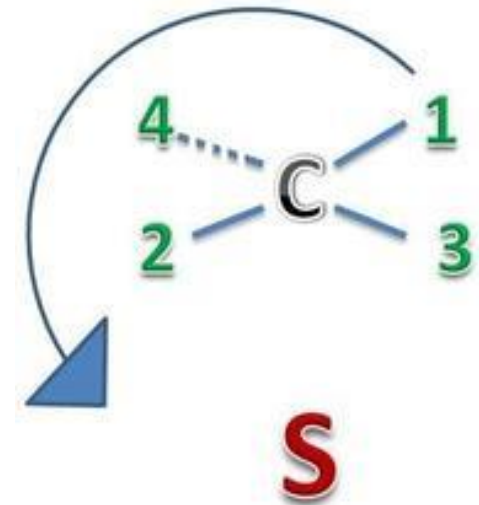
D-ΚΑΙ L-γλυκεριναλδεΰδη

- Ο Fischer όρισε σαν πρότυπες ενώσεις τους αντίποδες της γλυκεραλδεΰδης που ονομάστηκαν αυθαίρετα D- και L-.
- Τα στερεοϊσομερή που έχουν διαμόρφωση σχετική με εκείνη της L-γλυκεριναλδεΰδης χαρακτηρίζονται ως L, και τα στερεοϊσομερή που σχετίζονται με τη D-γλυκεριναλδεΰδη χαρακτηρίζονται ως D
- Μίγμα των δύο αντιπόδων σε ίσες ποσότητες είναι οπτικά ανενεργό (δεν στρέφει το επίπεδο πολωμένου φωτός) και ονομάζεται **ρακεμικό μίγμα**.

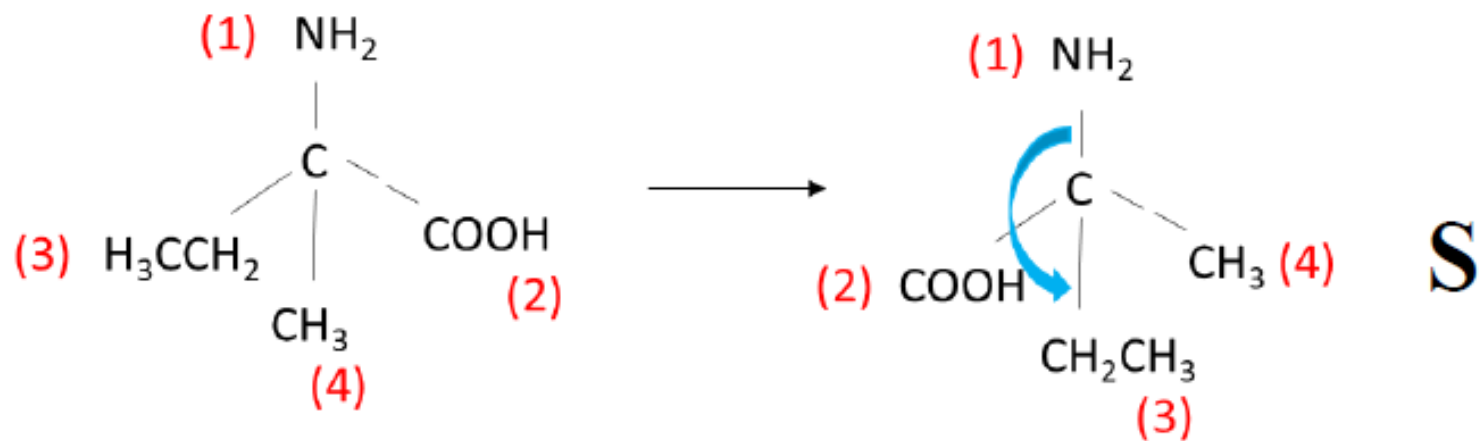
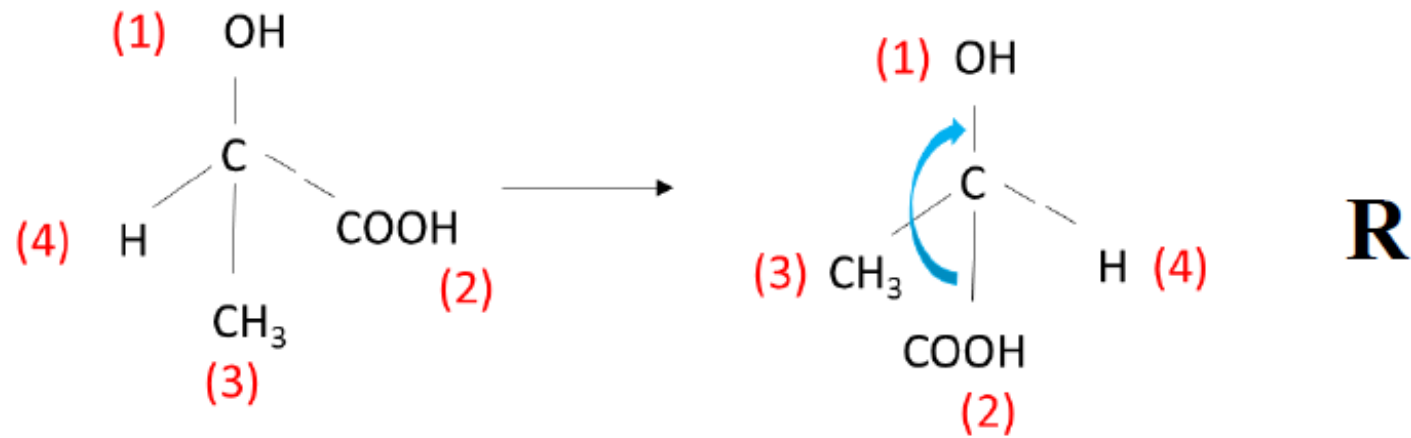


Κατάταξη ενώσεων σύμφωνα με το σύστημα R,S

- Μεγαλύτερη προτεραιότητα δίνεται στην ομάδα που είναι συνδεδεμένη στο χειρομορφικό κέντρο με το άτομο του μεγαλύτερου ατομικού αριθμού (π.χ. I, Br, Cl, SH, F, OH, NH₂, CH₃, H με αυτή την σειρά μειούμενης προτεραιότητας). Άρα το υδρογόνο έχει πάντα την μικρότερη προτεραιότητα.
- Αν δύο ομάδες έχουν ίδια άτομα συνδεδεμένα με το χειρομορφικό κέντρο τότε διακρίνουμε μεταξύ τους αυτές τις ομάδες συγκρίνοντας τους ατομικούς αριθμούς των ατόμων που βρίσκονται μια θέση πιο μακριά (π.χ. CH₂Cl > CH₂OH > CH₂CH₃ > CH₃).
- Αν υπάρχουν περισσότερα άτομα με μέγιστο ατομικό αριθμό τότε μεγαλύτερη προτεραιότητα έχει η ομάδα με τα περισσότερα τέτοια άτομα σε δεύτερη θέση (π.χ. C(CH₃)₃ > CH(CH₃)₂ > CH₂CH₃). Άτομα με διπλό δεσμό μετρούν δύο φορές -C=CH₂ > CH₂CH₃, και CO₂H > CHO > CH₂OH.

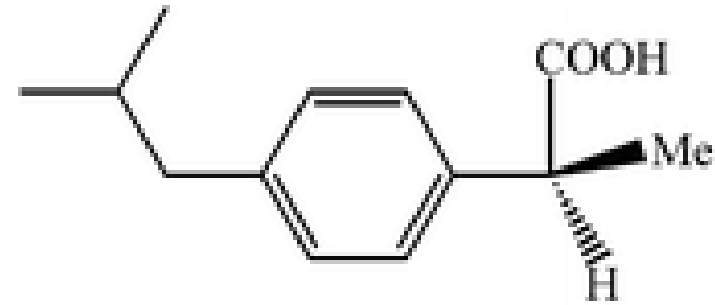


Κατάταξη ενώσεων σύμφωνα με το σύστημα R,S

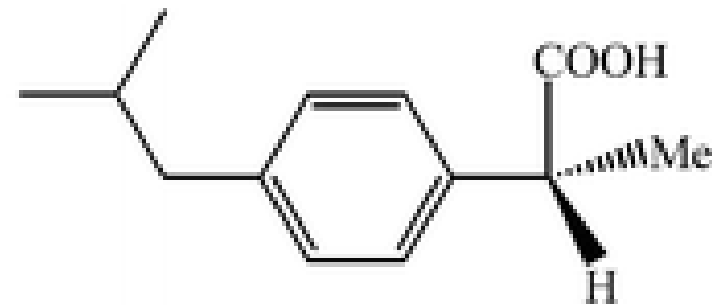


Ιβουπροφαίνη

Η ιβουπροφαίνη είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο . Το εγκεκριμένο φάρμακο είναι ένα ρακεμικό μείγμα των (R)- και (S)-στερεοϊσομερών. Το (S)-εναντιομερές είναι πιο δραστικό και το (R)-εναντιομερές μετατρέπεται στο σώμα σε (S)-εναντιομερές.



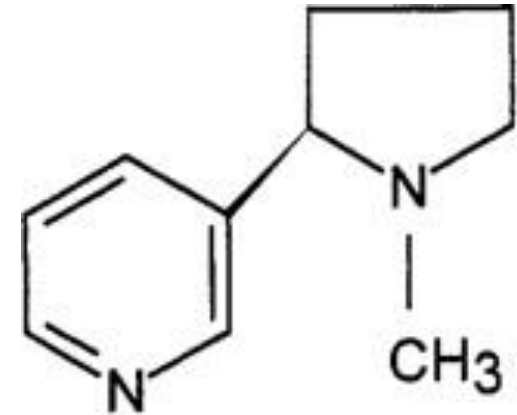
(S)-ibuprofen



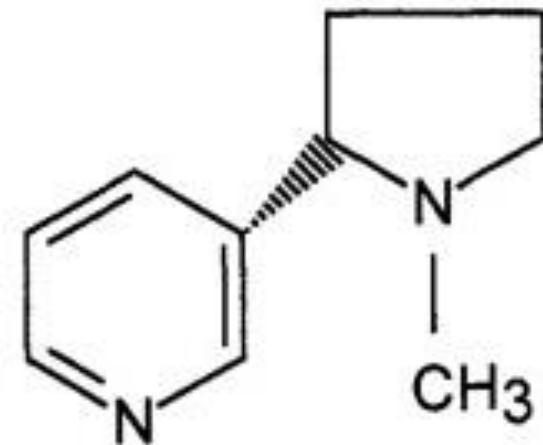
(R)-ibuprofen

Στερεοχημεία της νικοτίνης

- Το μόριο της νικοτίνης περιέχει ένα χειρογενές κέντρο στη θέση 2' του τμήματος πυρρολιδίνης. Έτσι, η νικοτίνη υπάρχει σε δύο εναντιομερή: R- και S-νικοτίνη.
- Η S-νικοτίνη αναφέρεται ότι είναι η μόνη φυσικά απαντώμενη εναντιομερής μορφή της νικοτίνης (98% νικοτίνη και 2% R-νικοτίνη.)
- Η νικοτίνη προκαλεί νευροτοξικές επιδράσεις επειδή διεισδύει γρήγορα στον αιματοεγκεφαλικό φραγμό μετά την είσοδό της στον ανθρώπινο οργανισμό.
- Η ακετυλοχολινεστεράση (AChE) είναι ένα βασικό ένζυμο στο κεντρικό και περιφερικό νευρικό σύστημα που σχετίζεται με τη νευροτοξικότητα.
- Η R-νικοτίνη είχε πολύ μεγαλύτερη επίδραση στη διαμόρφωση της AChE από την S-νικοτίνη.



R-(+)-Nicotine



S-(-)-Nicotine

Εκπαιδευτικοί στόχοι

- Συναρτήσεις ακτινικής κατανομής για τα τροχιακά
- Πώς να γράψετε μια διαμόρφωση ηλεκτρονίων για ένα στοιχείο
- Ποια η σύνδεση μεταξύ των ιδιοτήτων ενός στοιχείου και της ηλεκτρονιακής του διαμόρφωσης
- Πώς να γράψετε τη διαμόρφωση των ηλεκτρονίων ενός στοιχείου από τη θέση του στον Περιοδικό Πίνακα
- Ποιος είναι ο ρόλος της ατομικής ακτίνας στην ιοντική εκλεκτικότητα των διαύλων
- Πως διακρίνουμε ένα παραμαγνητικό από ένα διαμαγνητικό στοιχείο?
- Ποιες είναι οι τάσεις στην Ενέργεια Ιονισμού και στην ηλεκτρονική συγγένεια
- Ποια η διαφορά ηλεκτρονικής συγγένειας και ηλεκτραρνητικότητας?
- Ποιος είναι ο ρόλος των ιχνοστοιχείων στην ανθρώπινη υγεία?
- Ποιος είναι ο μηχανισμός δράσης της σισπλατίνης?

Προτεινόμενη βιβλιογραφία

1. Αρχές Χημείας-Μοριακή Προσέγγιση. Tro J. Nivaldo.
Κεφάλαια 8
2. Ιχνοστοιχεία Devlin

e-mail: a.strati@chem.uoa.gr