

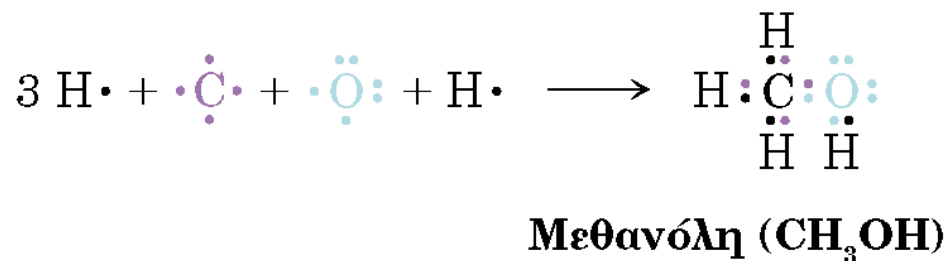
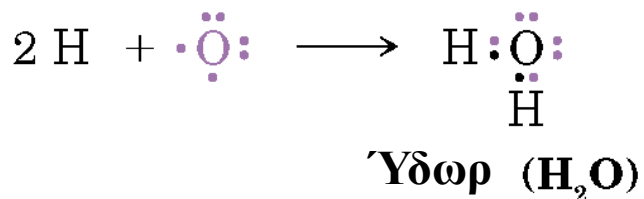
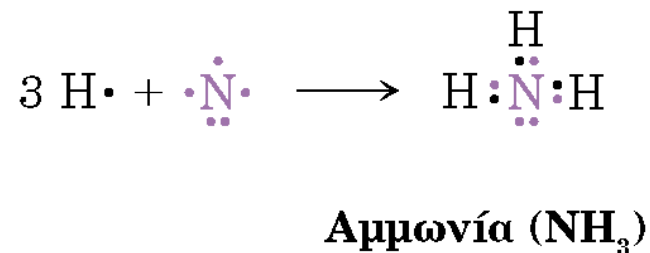
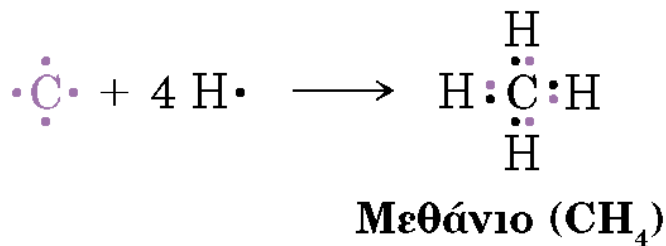
**ΠΟΛΙΚΟΤΗΤΑ &
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΕΛΞΕΙΣ**

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ

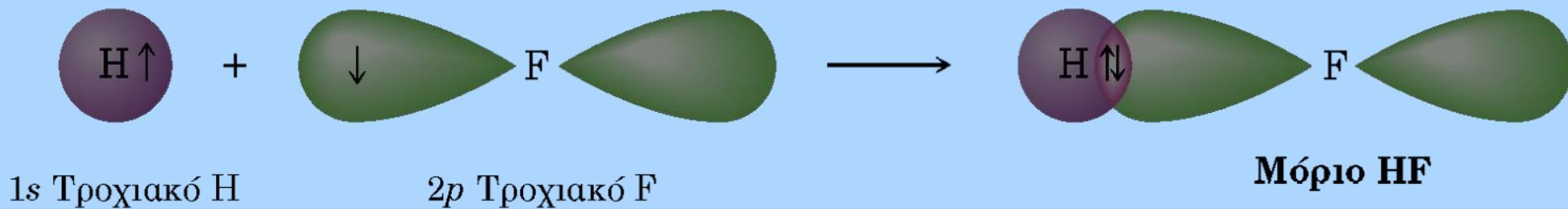
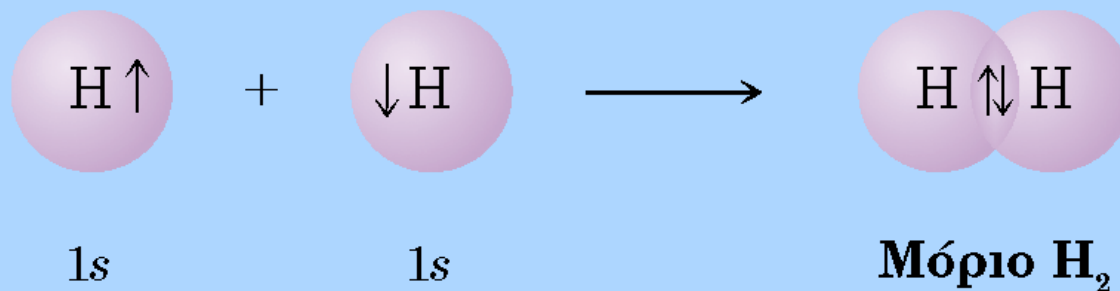
**Πολικότητα
&
Διαμοριακές Έλξεις**

Ομοιοπολικός δεσμός - Δομές Lewis

Ο ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μεταξύ των ατόμων με **αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων**.



Ομοιοπολικός δεσμός - Θεωρία δεσμού σθένους



από s ατομικά τροχιακά σχηματίζονται **σ μοριακά τροχιακά / σ-δεσμοί**

Πολικότητα – Ομοιοπολικός δεσμός

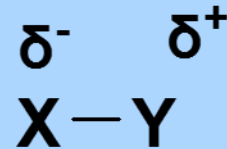
Ιδανικός ομοιοπολικός δεσμός είναι ο δεσμός μεταξύ ομοίων ατόμων.

Αποκλίσεις συναντώνται στους δεσμούς μεταξύ ανομοίων ατόμων.

Ηλεκτραρνητικότητα είναι η ικανότητα ενός ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια από έναν ομοιοπολικό δεσμό.

Στους δεσμούς μεταξύ ανομοίων ατόμων, όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα τόσο πιο πολωμένος είναι ο δεσμός.

Υπάρχει **ασύμμετρα κατανεμημένη ηλεκτρονική πυκνότητα**:



$$\text{H} = 2.1$$

$$\text{C} = 2.5$$

$$\text{Cl} = 3.0$$

$$\text{N} = 3.0$$

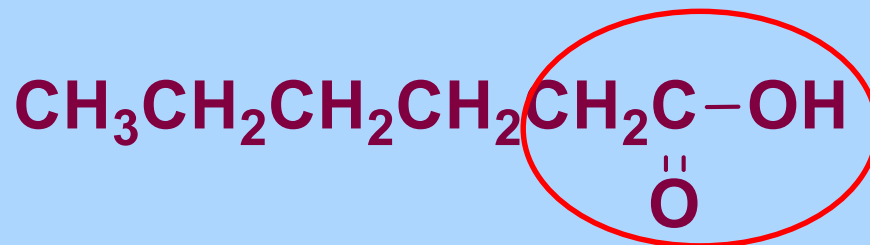
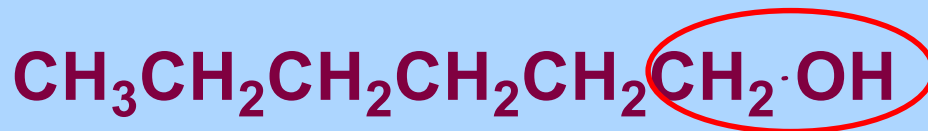
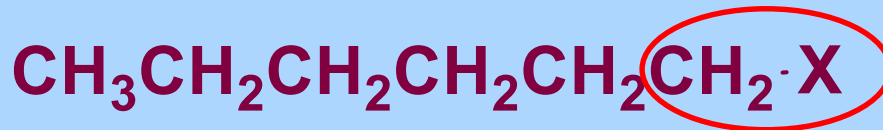
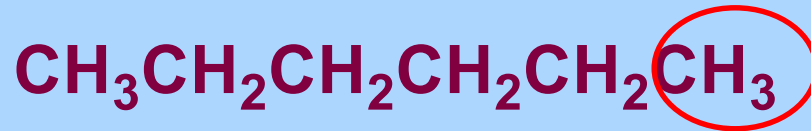
$$\text{O} = 3.5$$

$$\text{F} = 4.5$$

$$\text{Li} = 1.0$$

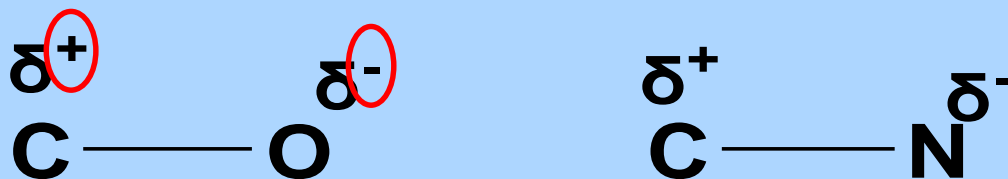
τιμές ηλεκτραρνητικότητας
(κλίμακα αυθαιρέτων αριθμών)

αύξηση πολικότητας



Η πολικότητα του δεσμού C-H είναι αμελητέα
(οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας είναι παρόμοιες: 2.5 και 2.1 αντίστοιχα).
Ο δεσμός θεωρείται ομοιοπολικός.

Σε δεσμούς με άτομα διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας
αναπτύσσονται **κλασματικά φορτία**:



Όταν στο **ίδιο** μόριο αναπτύσσονται τυπικά θετικά και αρνητικά φορτία, τότε συναντάται η μέγιστη δυνατή πόλωση.

Διπολική ροπή

Η συνολική πολικότητα ενός μορίου δίνεται από τη **διπολική ροπή**:

$$\mu = q \cdot r \text{ (Debye)}$$

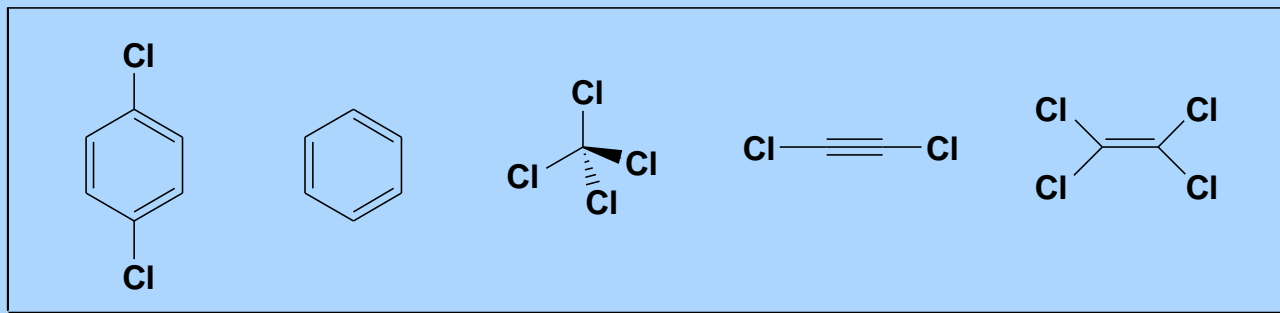
q = ηλεκτρικό φορτίο σε ηλεκτροστατικές μονάδες φορτίου esu

r = η απόσταση των δύο πόλων σε Å

Η διπολική ροπή είναι **διανυσματικό μέγεθος**.

Είναι μετρήσιμο μέγεθος στα πολικά μόρια που έχουν δεσμούς μεταξύ ατόμων διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας.

Είναι αμελητέο μέγεθος στα **άπολα** μόρια και σε **πλήρως συμμετρικά** πολικά μόρια, π.χ.

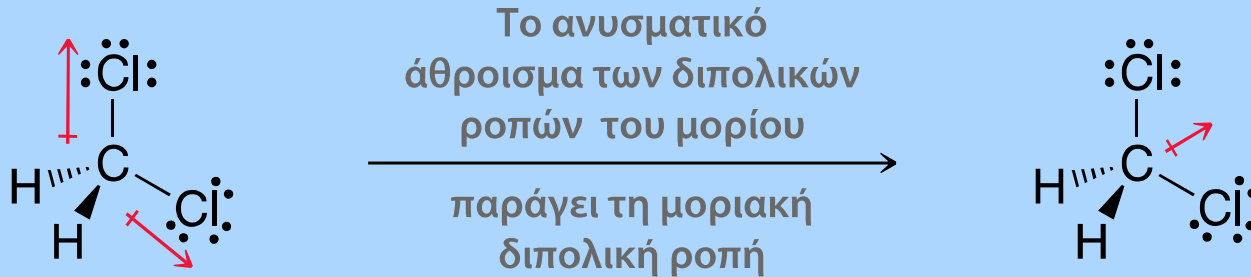


Διπολική Ροπή και Μοριακή Πολικότητα

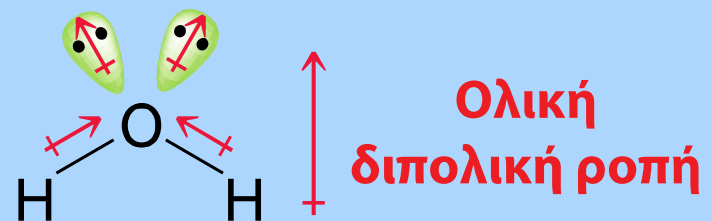
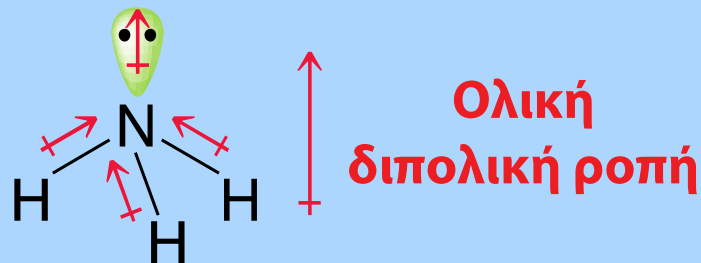
- Η Διαφορά Ηλεκτρικότητας προκαλεί επαγωγή
- Η επαγωγή (μετατόπιση των ηλεκτρονίων ΕΝΤΟΣ των τροχιακών τους) έχει ως αποτέλεσμα μία διπολική ροπή.
- Διπολική ροπή = (ποσότητα του μερικού φορτίου) x (απόσταση μεταξύ των $\delta+$ και $\delta-$) **$\mu = q \times d$**
- Οι διπολικές ροπές αναφέρονται σε μονάδες debye (D)
- **1 debye = 10^{-18} esu · cm**
 - Το esu είναι μονάδα φορτίου. 1 e έχει φορτίο 4.80×10^{-10} esu
 - Τα cm περιλαμβάνονται στη μονάδα, επειδή η απόσταση μεταξύ των κέντρων των + και - φορτίων επηρεάζει το δίπολο

P. Debye, Nobel 1936.

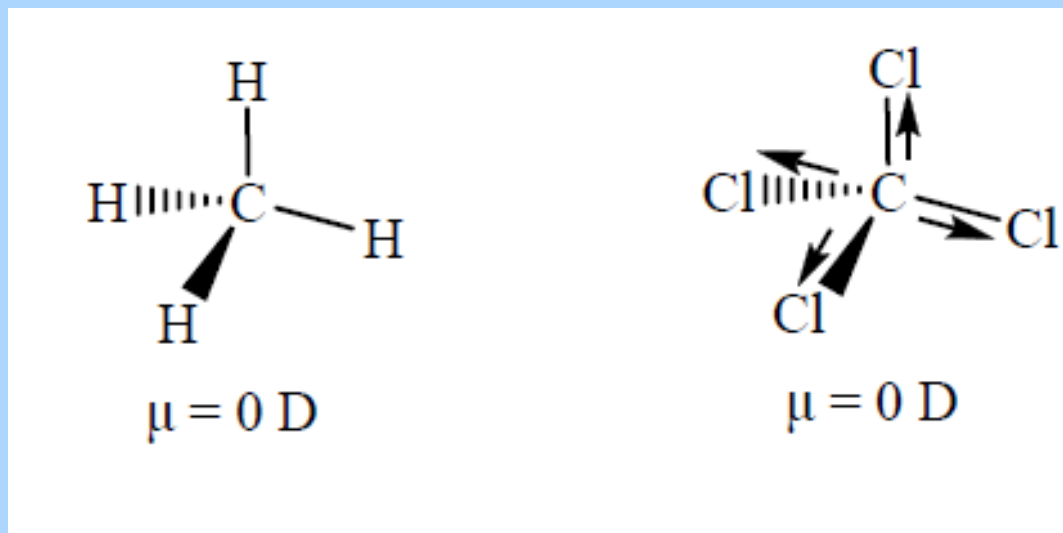
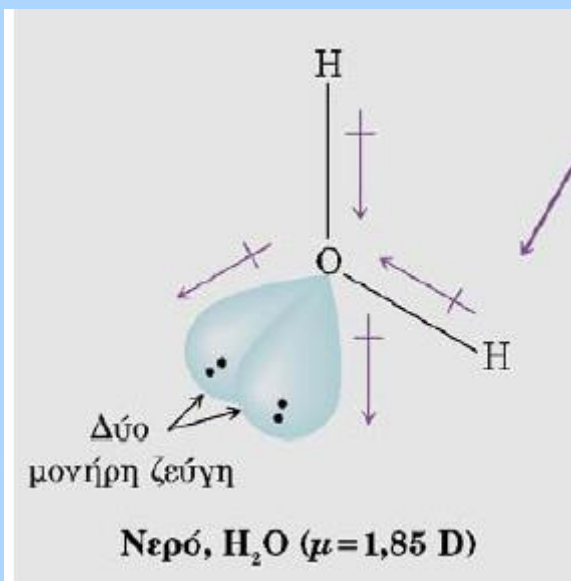
- Για μόρια με πολλαπλούς πολικούς δεσμούς, η μοριακή διπολική ροπή είναι το διανυσματικό άθροισμα όλων των μεμονωμένων διπόλων των δεσμών.



Μοριακή διπολική ροπή



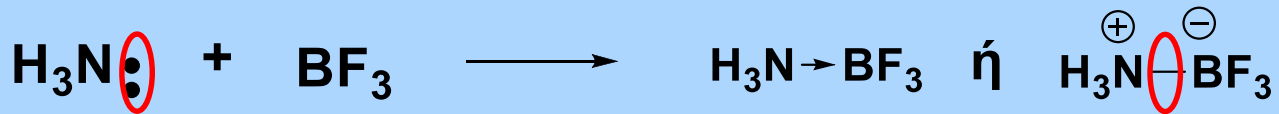
- ΠΡΩΤΑ προσδιορίζεται η γεωμετρία ενός μορίου προτού αναλυθεί η πολικότητά του.
- Εάν δεν σχεδιαστεί το μόριο με τη σωστή γεωμετρία, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένη εκτίμηση της πολικότητας.
- Το δίπολο του νερού θα ήταν διαφορετικό εάν το νερό ήταν γραμμικό αντί για γωνιακό.



Ημιπολικός δεσμός

Χημικός δεσμός που σχηματίζεται όταν δύο ομάδες ατόμων συνδεθούν όχι με ισότιμη συνεισφορά ηλεκτρονίων, αλλά με συνεισφορά ηλεκτρονίων **από το ένα μόνο άτομο**.

Εμφανίζεται σχέση **δότη-δέκτη ηλεκτρονίων**.



Διαμοριακές έλξεις

Διαμοριακές έλξεις είναι οι **ασθενείς** ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων.

Πολικά μόρια:

Διαμοριακές έλξεις αναπτύσσονται λόγω ανισοκατανομής του ηλεκτρονικού νέφους των δεσμών, εξ αιτίας της διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας.

Άπολα μόρια:

Διαμοριακές έλξεις αναπτύσσονται λόγω **στιγμαΐας** πόλωσης, εξ αιτίας της ανομοιόμορφης κίνησης του ηλεκτρικού φορτίου κατά την επαγωγική επίδραση άλλων γειτονικών μορίων.

Είδη διαμοριακών έλξεων:

- Δυνάμεις διπόλου-διπόλου.
- Δυνάμεις διπόλου-παροδικού διπόλου.
- Δυνάμεις παροδικού διπόλου-παροδικού διπόλου.

TABLE 2.5 Attractive electric forces

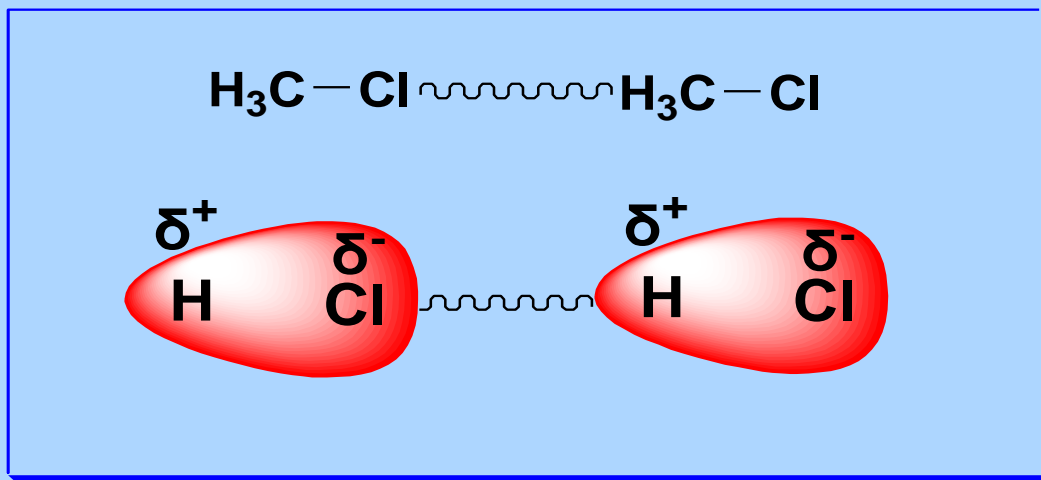
SOLOMONS "ORGANIC CHEMISTRY"

ELECTRIC FORCE	RELATIVE STRENGTH	TYPE	EXAMPLE
Cation-anion (in a crystal)	Very strong	$\ominus \ominus$	Lithium fluoride crystal lattice
Covalent bonds	Strong (36-125 kcal/mole)	Shared electron pairs	H-H (104 kcal/mole) CH ₃ -CH ₃ (88 kcal/mole) I-I (36 kcal/mole)
Ion-dipole	Moderate		Na ⁺ in water (see Fig. 2.18)
Dipole-dipole (including hydrogen bonds)	Moderate-weak (1-9 kcal/mole)	$\overset{\delta-}{Z} : \cdots \overset{\delta+}{H}$ and 	 and
van der Waals	Variable	Fluctuating dipole	Interactions between methane molecules

Δυνάμεις διπόλου-διπόλου

Δυνάμεις μεταξύ πολικών μορίων.

Τα δίπολα των μορίων προσανατολίζονται με προσέγγιση του θετικού πόλου του ενός με τον αρνητικό πόλο του άλλου.

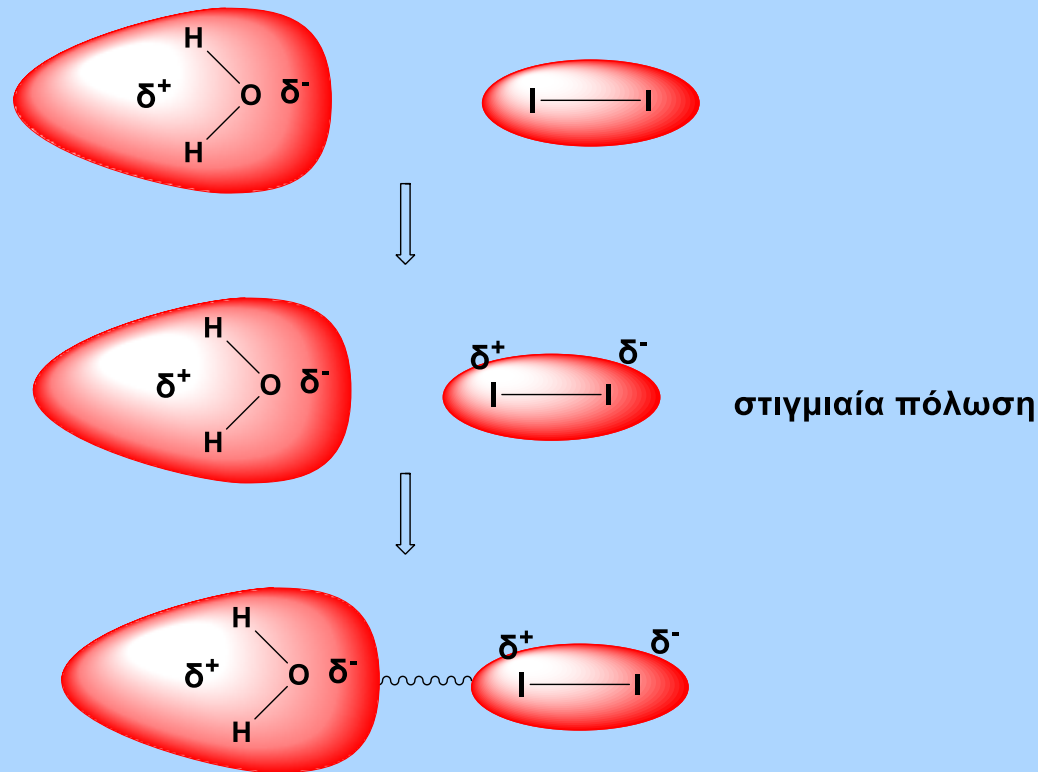


Δυνάμεις διπόλου-παροδικού διπόλου

Δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ πολικών και άπολων μορίων.

Το πολικό μόριο πολώνει επαγωγικά και παροδικά το άπολο μόριο.

Είναι ασθενέστερες από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου.



Δυνάμεις παροδικού διπόλου-παροδικού διπόλου (Δυνάμεις διασποράς / Δυνάμεις London) (Δυνάμεις van der Waals)

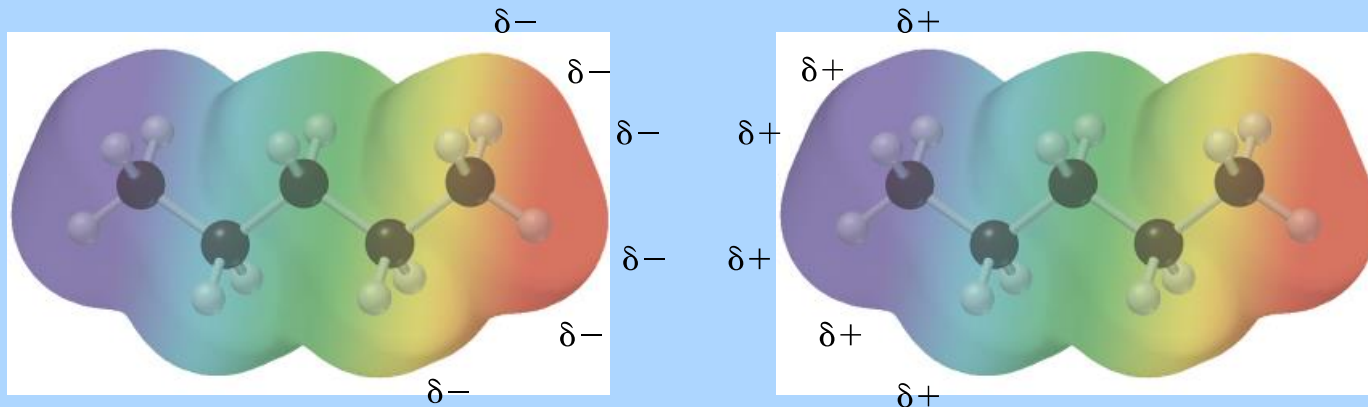
Διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ άπολων μορίων.

Αναπτύσσονται ακόμη και στα μόρια των ευγενών αερίων.

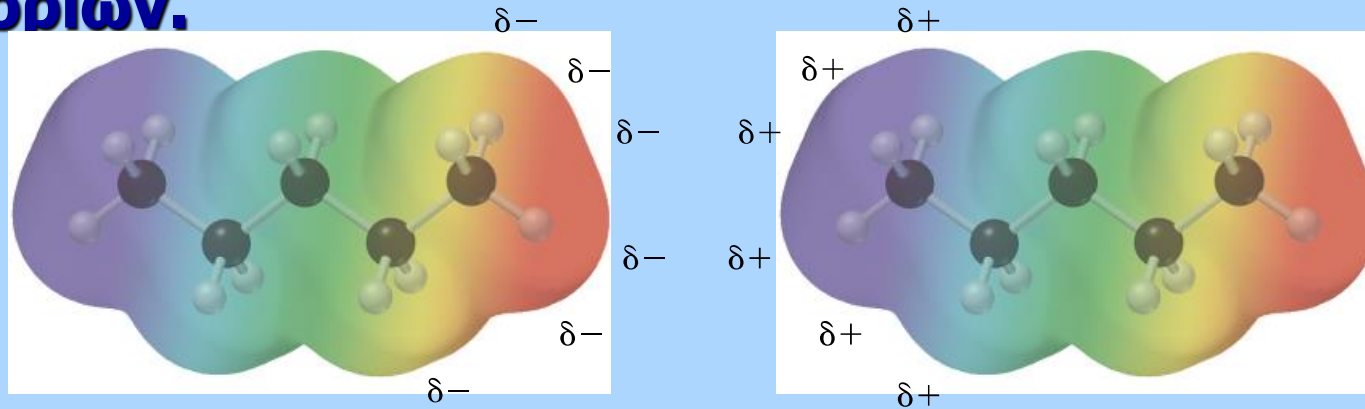
Είναι ασθενέστερες από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Δυνάμεις Διασποράς London

- Η συνεχής τυχαία κίνηση των ηλεκτρονίων στα άπολα μόρια παράγει μερικές φορές μία κατανομή ηλεκτρονίων η οποία ΔΕΝ είναι ομοιόμορφα ισορροπημένη με το θετικό φορτίο των πυρήνων.
- Μία τέτοια ακανόνιστη κατανομή παράγει ένα προσωρινό δίπολο, το οποίο μπορεί με τη σειρά του να επάγει ένα προσωρινό δίπολο σε ένα γειτονικό μόριο.



Το αποτέλεσμα είναι μία παροδική έλξη μεταξύ των δύο μορίων.



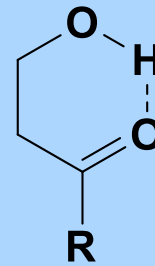
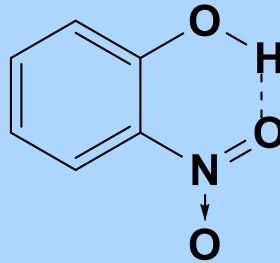
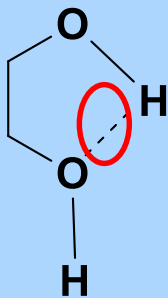
Τέτοιες παροδικές έλξεις είναι γενικά ασθενείς. Αλλά όπως κάθε ασθενής έλξη, εάν υπάρχουν σε ικανό αριθμό, μπορούν να αθροιστούν σε μία ισχυρή έλξη.

Όσο μεγαλύτερο είναι το επιφανειακό εμβαδό ενός μορίου, τόσο περισσότερες έλξεις μεταξύ παροδικών διπόλων είναι εφικτές.

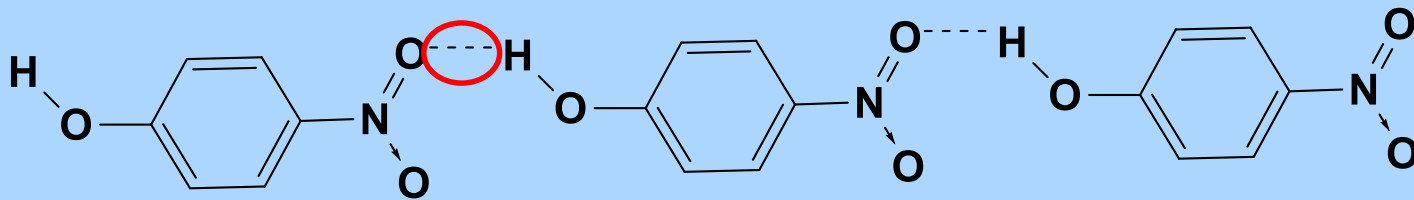
Δεσμός υδρογόνου

Ειδική περίπτωση **ισχυρής** διαμοριακής αλληλεπίδρασης σε ενώσεις με το άτομο υδρογόνου ενωμένο με τα ηλεκτραρνητικότερα στοιχεία **οξυγόνο, άζωτο, φθόριο**.

Η ισχύς του φθάνει στο 5-10% της ισχύος του ομοιοπολικού δεσμού.



Ενδομοριακοί δεσμοί υδρογόνου

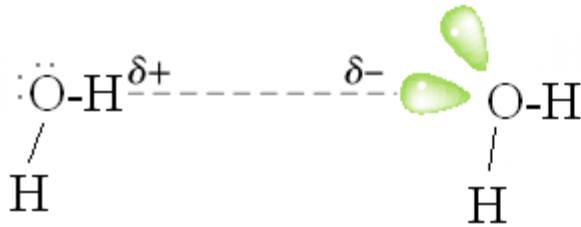


Διαμοριακοί δεσμοί υδρογόνου

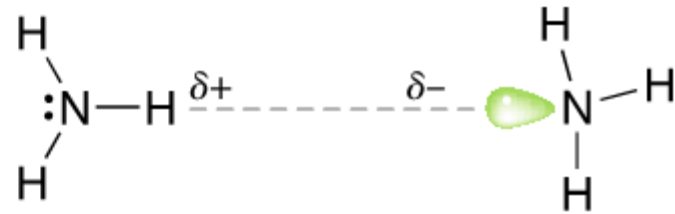
Δεσμός Υδρογόνου

- Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ένας ιδιαίτερα ισχυρός τύπος ελκτικής αλληλεπίδρασης διπόλου-διπόλου.
- Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυροί διότι τα μερικά φορτία προσεγγίζουν πολύ μεταξύ τους λόγω μικρού μεγέθους του H.

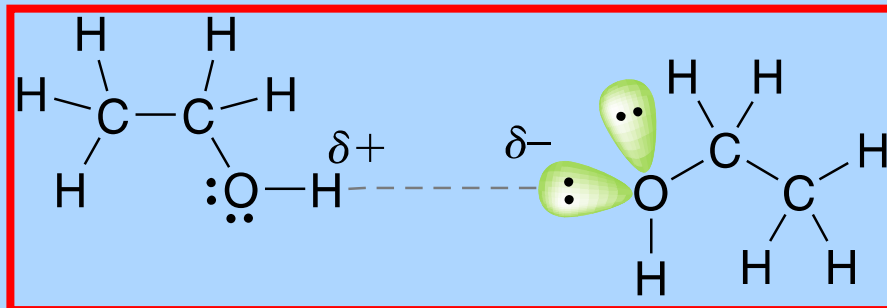
Δεσμός υδρογόνου
μεταξύ μορίων νερού

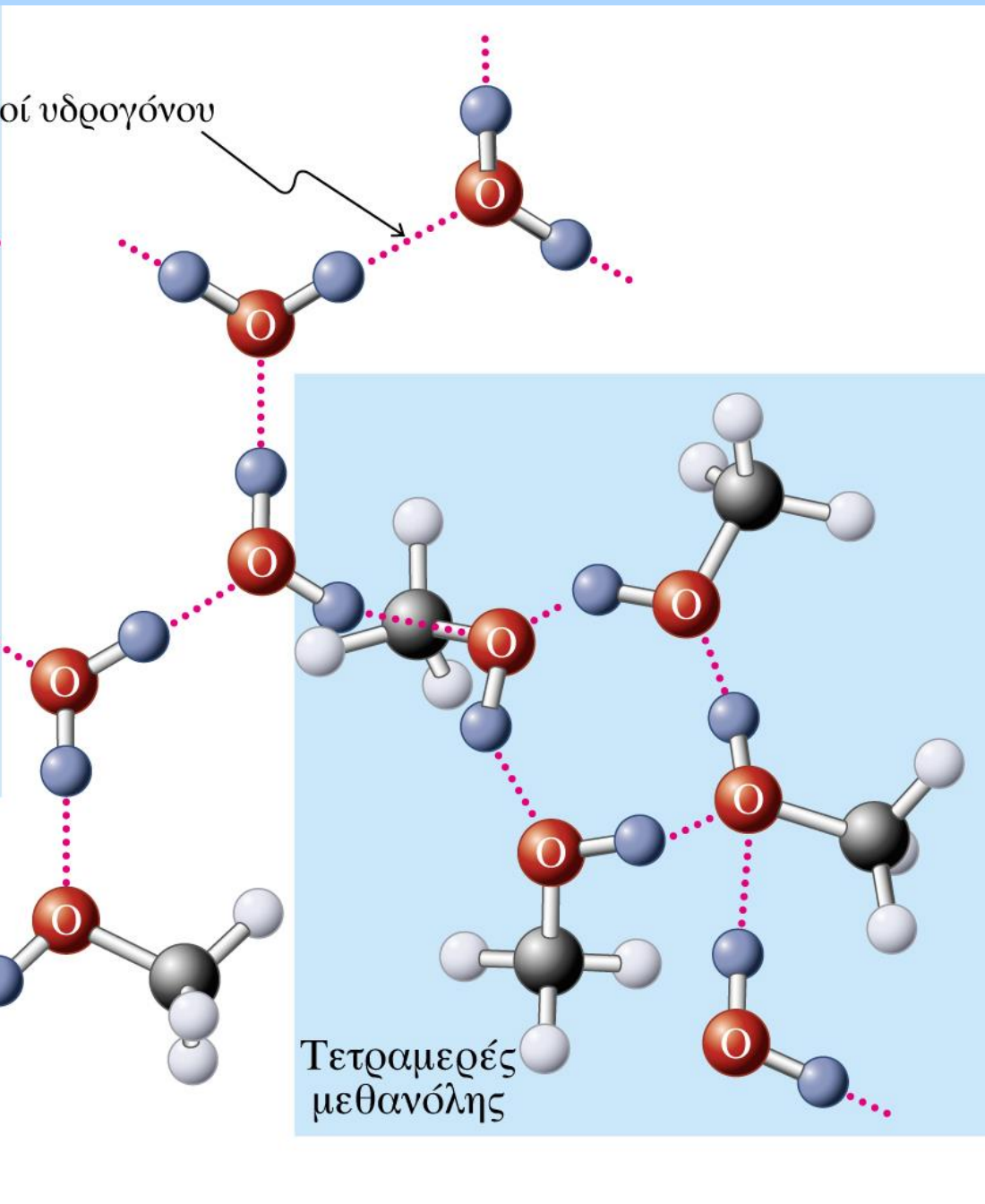
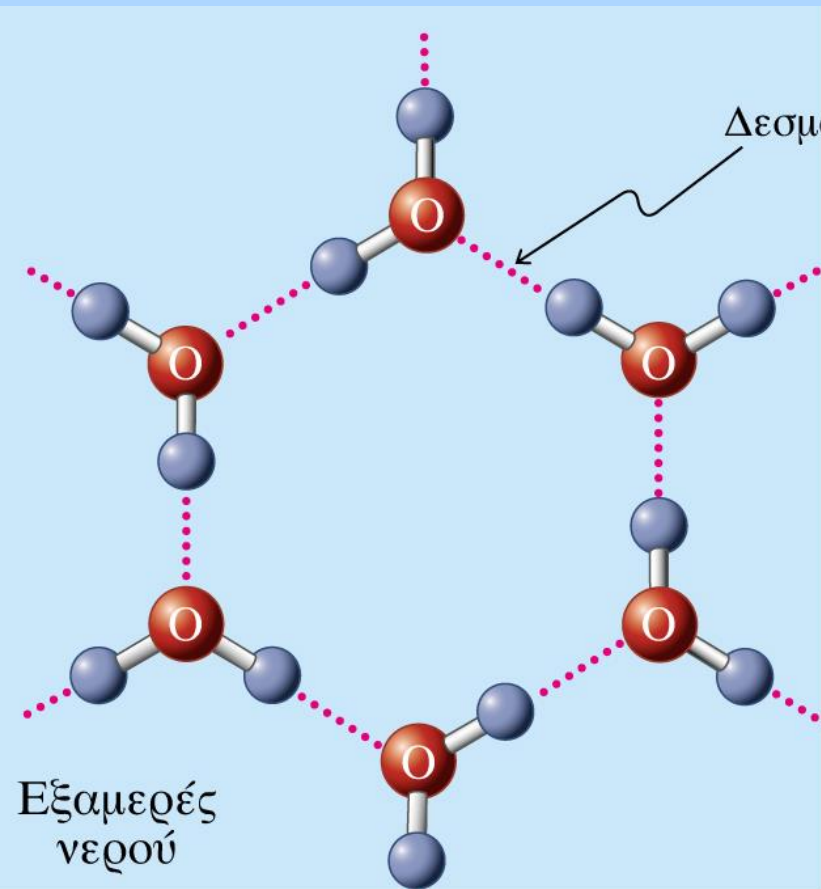


Δεσμός υδρογόνου
μεταξύ μορίων αμμωνίας



- Μόνο όταν ένα άτομο υδρογόνου μοιράζεται ηλεκτρόνια με ένα εξόχως **ηλεκτραρνητικό άτομο (O, N, F)** θα φέρει μερικό θετικό φορτίο
- Το μεγάλο $\delta+$ στο άτομο H μπορεί να έλκει $\delta-$ φορτία άλλων μορίων
- Ακόμη και με μεγάλα μερικά φορτία, οι δεσμοί υδρογόνου εξακολουθούν να είναι περίπου 20 φορές ασθενέστεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς
- Ενώσεις με άτομα H οι οποίες είναι ικανές να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου ονομάζονται **πρωτικές**





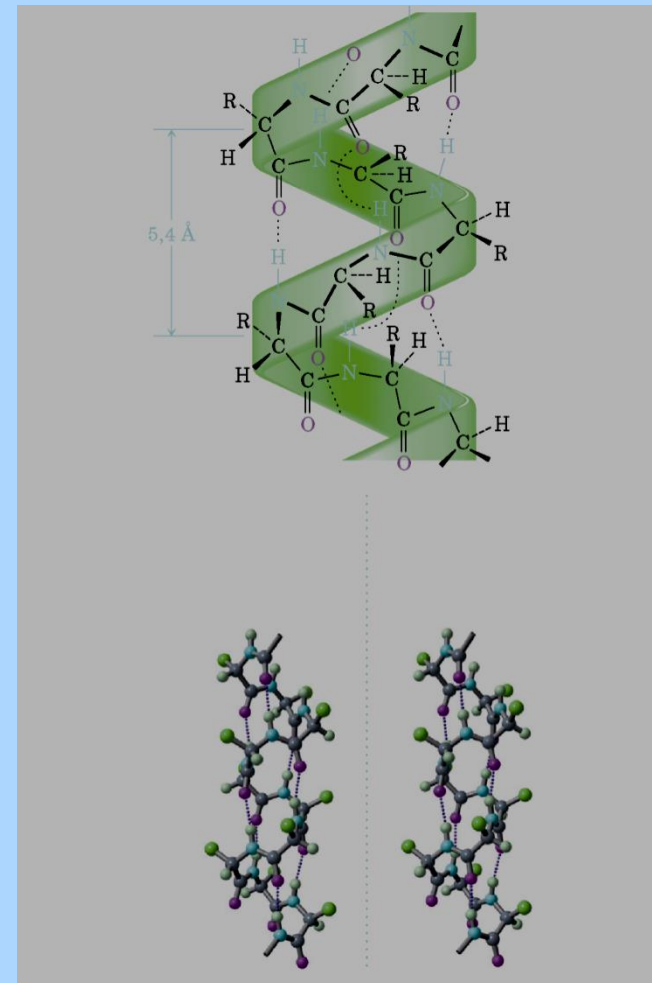
Δεσμός υδρογόνου

Ο δεσμός υδρογόνου επιδρά στις φυσικές ιδιότητες:

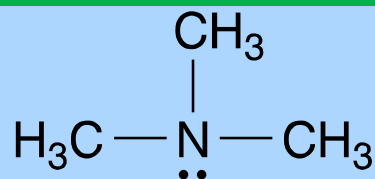
- Σημείο ζέσεως (αύξηση).
- Διαλυτότητα (τα όμοια διαλύουν τα όμοια).

Δεσμοί υδρογόνου απαντώνται σε **μεγαλομόρια** (πρωτεΐνες, νουκλεϊνικά οξέα).

Έχουν αθροιστική δράση με συνέπεια την ισχυρή έλξη των μεγαλομορίων μεταξύ τους.

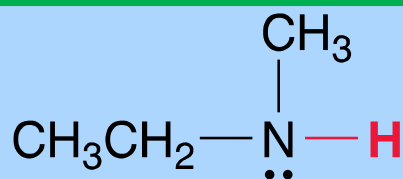


Τα παρακάτω ισομερή έχουν διαφορετικά Σημεία Ζέσεως λόγω δημιουργίας δεσμών Υδρογόνου.



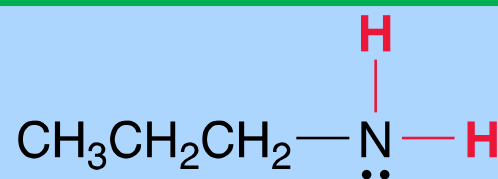
Τριμεθυλαμίνη

Σημείο ζέσεως = 3,5 °C



Αιθυλομεθυλαμίνη

Σημείο ζέσεως = 37 °C



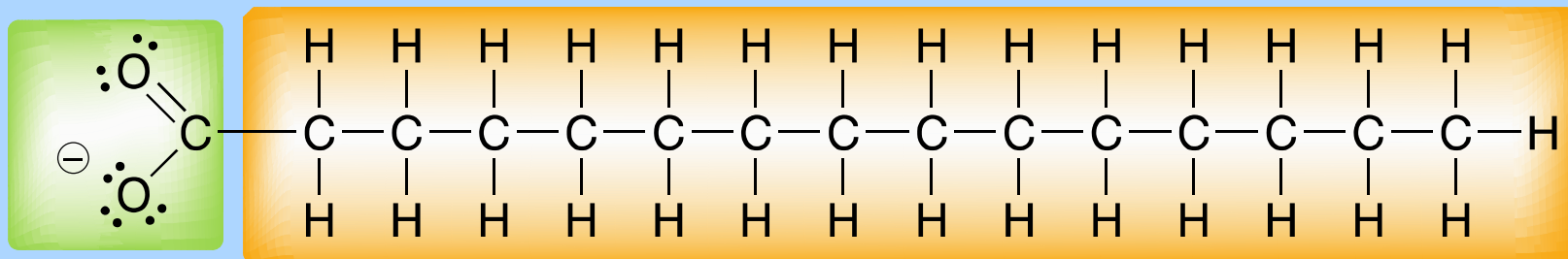
Προπυλαμίνη

Σημείο ζέσεως = 49 °C

Διαλυτότητα

- **“Τα όμοια διαλύουν τα όμοια”**
- **Οι πολικές ενώσεις γενικά αναμιγνύονται καλά με άλλες πολικές ενώσεις.**
 - **Εάν οι αναμιγνυόμενες ενώσεις είναι όλες ικανές να σχηματίζουν δεσμούς Η και/ή ισχυρές δυνάμεις διπόλου-διπόλου, θα πρέπει να αναμιγνύονται μεταξύ τους.**
- **Οι μη πολικές ενώσεις γενικά αναμιγνύονται καλά με άλλες μη πολικές ενώσεις**
 - **Εάν καμία από τις ενώσεις δεν είναι ικανή να σχηματίσει ισχυρές έλξεις, τότε θα πρέπει να αναμιγνύονται μεταξύ τους.**

- Γνωρίζουμε ότι είναι δύσκολο να αναμείξουμε μία πολική ένωση (όπως το νερό) με μία μη πολική ένωση (όπως το έλαιο).
 - Δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε μόνο νερό για να καθαρίσουμε τα ρούχα μας που έχουν λερωθεί με έλαια.
- Για να απομακρύνουμε μη πολικά έλαια, γράσο, και λιπαρούς λεκέδες, χρειαζόμαστε σαπούνι.

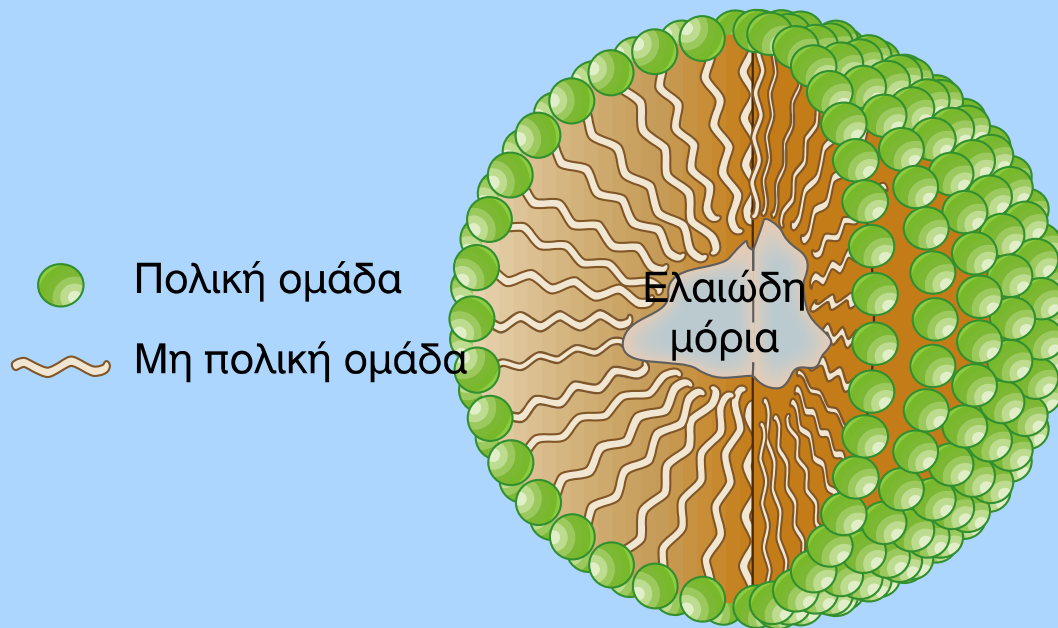


Πολική ομάδα
(υδροφιλικό τμήμα)

Μη πολική ομάδα
(υδροφοβικό τμήμα)

**Δεκαπεντανοϊκό
ανιόν**

- Τα μόρια του σαπουνιού οργανώνονται σε μικκύλια στο νερό, τα οποία σχηματίζουν ένα μη πολικό εσωτερικό παρασύροντας την ελαιώδη ακαθαρσία.



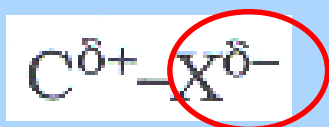
Ηλεκτρονικά Φαινόμενα

Επαγωγικό φαινόμενο

αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο

-I

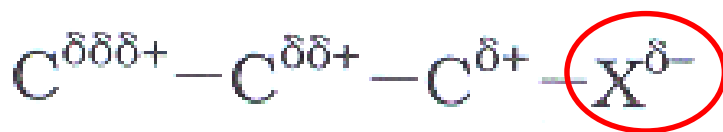
(έλξη ηλεκτρονίων)



θετικό επαγωγικό φαινόμενο

+I

(απόθεση ηλεκτρονίων)



ή



η ομάδα **X** έλκει ηλεκτρόνια

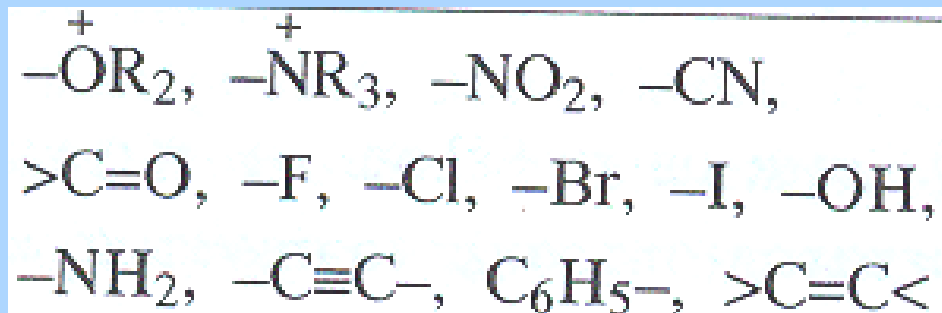


ή

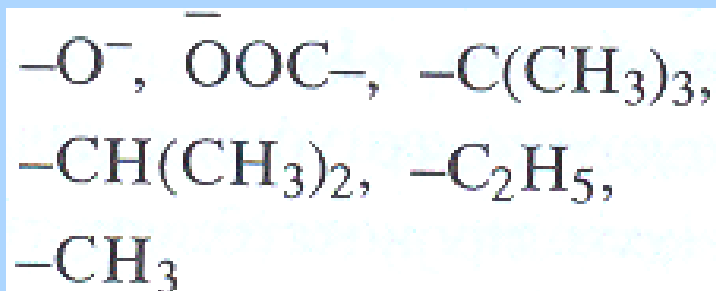


η ομάδα **Y** απωθεί / αποδίδει ηλεκτρόνια

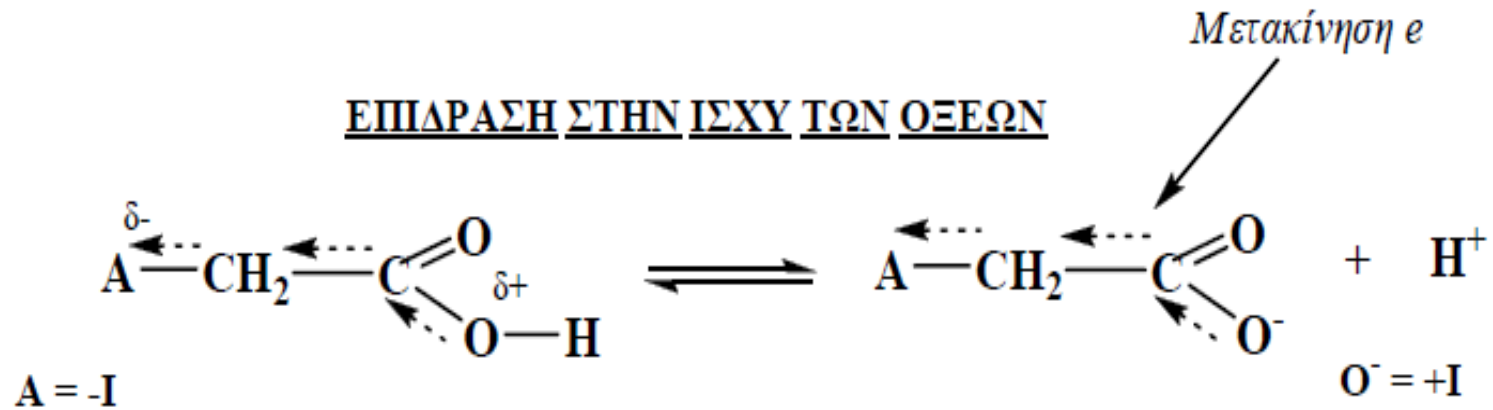
αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο -I
(οι κατωτέρω ομάδες έλκουν ηλεκτρόνια,
όταν είναι συνδεδεμένες με άτομο C)



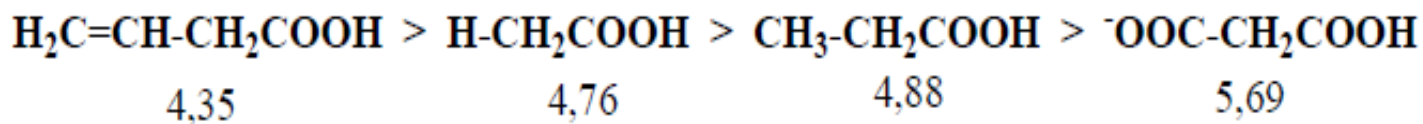
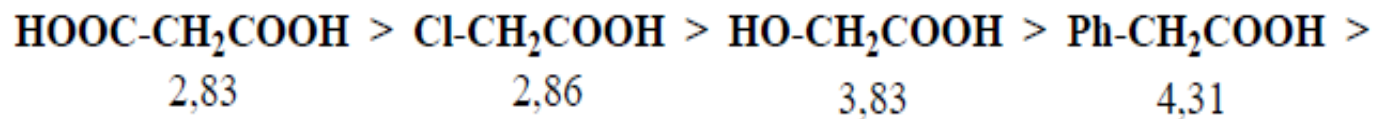
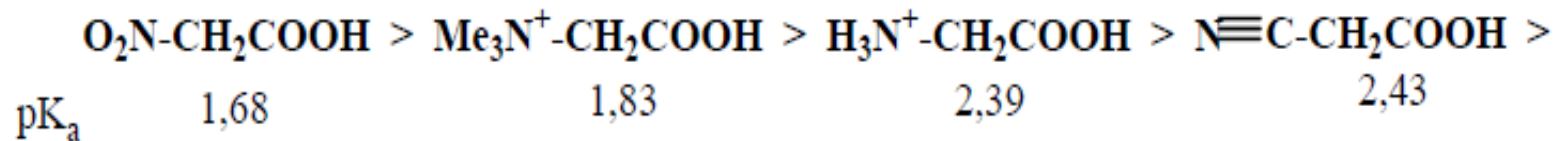
θετικό επαγωγικό φαινόμενο +I
(οι κατωτέρω ομάδες απωθούν/αποδίδουν ηλεκτρόνια,
όταν είναι συνδεδεμένες με άτομο C)



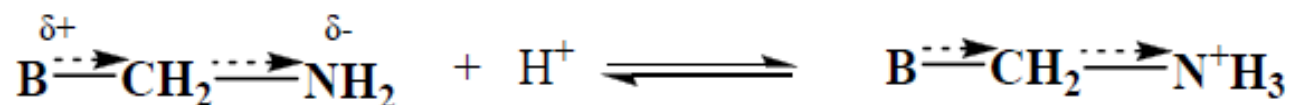
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΙΣΧΥ ΤΩΝ ΟΞΕΩΝ



ΣΕΙΡΑ ΟΞΥΤΗΤΑΣ:



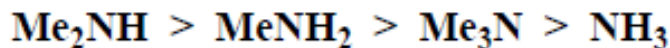
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΙΣΧΥ ΤΩΝ ΑΜΙΝΩΝ



B : +I

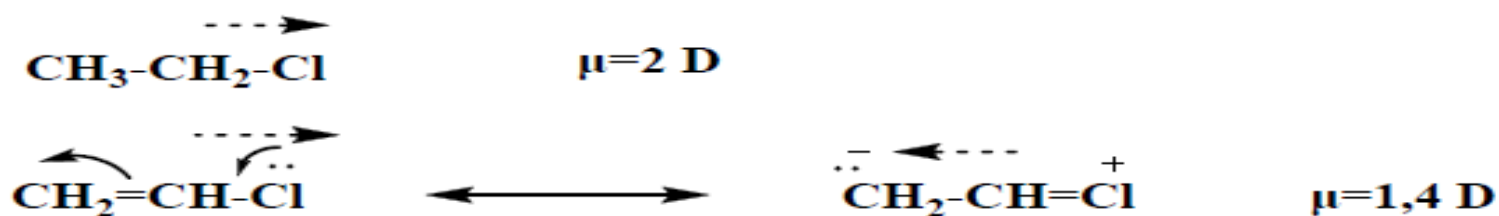
N⁺H₃ : -I

ΣΕΙΡΑ ΒΑΣΙΚΟΤΗΤΑΣ (ΜΕ Η⁺ ΣΕ ΝΕΡΟ):



(ΜΕ Η⁺, ΑΕΡΙΑ ΦΑΣΗ): $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$

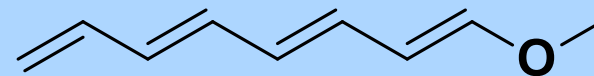
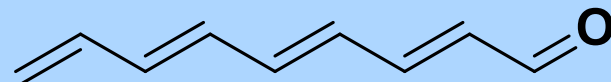
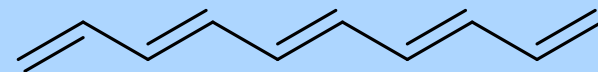
Συνδυασμός δράσεων I και R:



Συζυγιακό φαινόμενο

Συζυγία εμφανίζεται όταν υπάρχουν **εναλλάξ απλοί και διπλοί δεσμοί**.

Είναι δυνατόν να μετέχει στη συζυγία και ετεροάτομο (O, N, αλογόνο) με τα αδεσμικά του ηλεκτρόνια, εάν βρίσκεται στην άκρη της αλυσίδας.



Κατά το συζυγιακό φαινόμενο:

ένας υποκαταστάτης έλκει ηλεκτρόνια από το υπόλοιπο μόριο (**αρνητικό συζυγιακό φαινόμενο -R**)

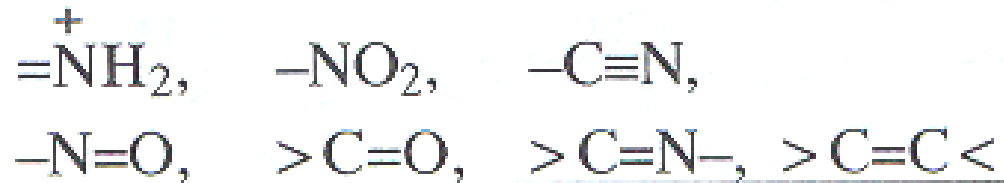
ή

ένας υποκαταστάτης απωθεί ηλεκτρόνια προς το υπόλοιπο μόριο (**θετικό συζυγιακό φαινόμενο +R**)

με απεντοπισμό p ή π ηλεκτρονίων.

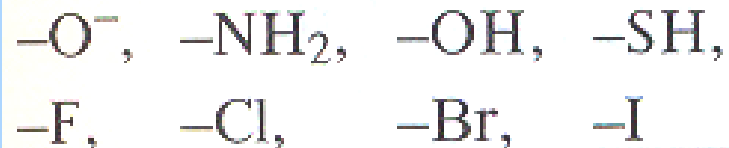
αρνητικό συζυγιακό φαινόμενο -R

(οι κατωτέρω ομάδες έλκουν ηλεκτρόνια, όταν είναι υποκαταστάτες σε συζυγιακό σύστημα)

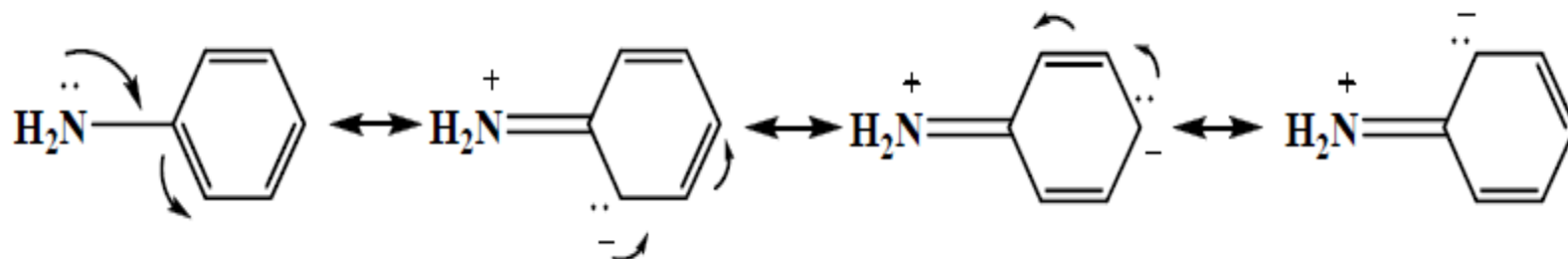


θετικό συζυγιακό φαινόμενο +R

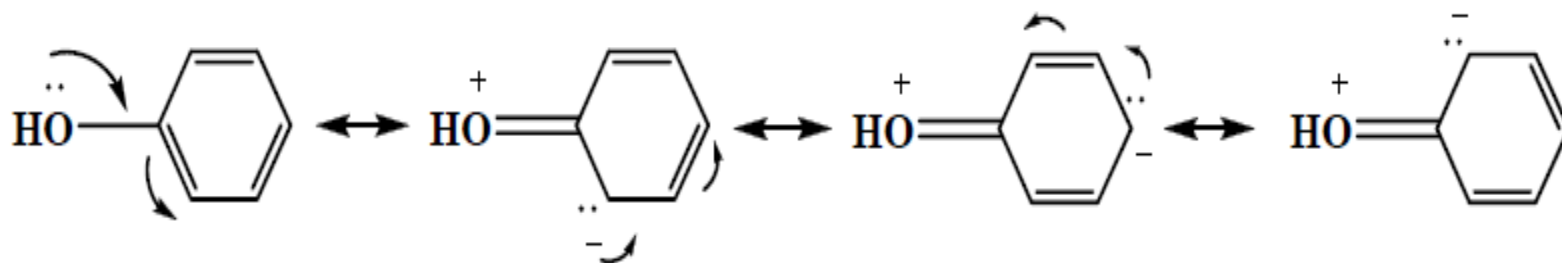
(οι κατωτέρω ομάδες απωθούν/αποδίδουν ηλεκτρόνια, όταν είναι υποκαταστάτες σε συζυγιακό σύστημα)

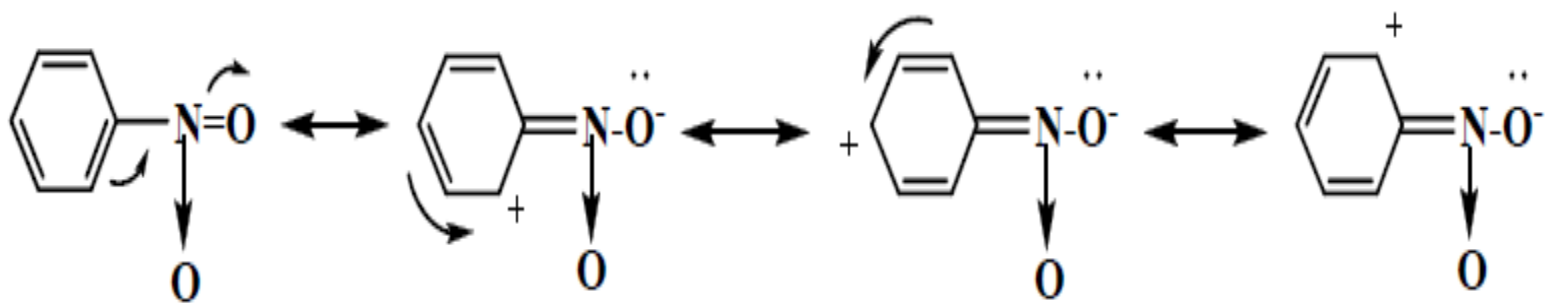
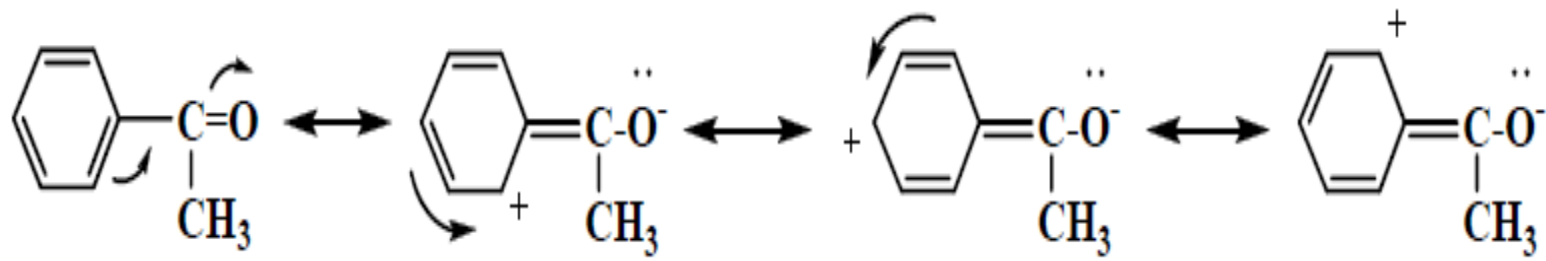


ΑΣΘΕΝΕΙΣ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΑΜΙΝΕΣ (ΣΑΝ ΒΑΣΕΙΣ):



ΦΑΙΝΟΛΕΣ ΙΣΧΥΡΟΤΕΡΑ ΟΞΕΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ



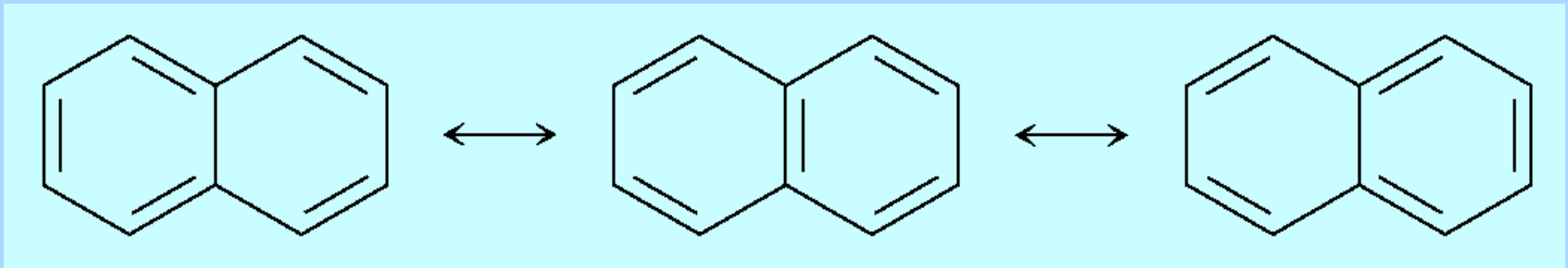
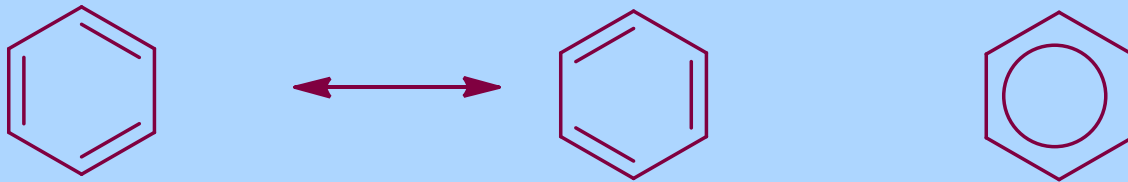


Συντονισμός

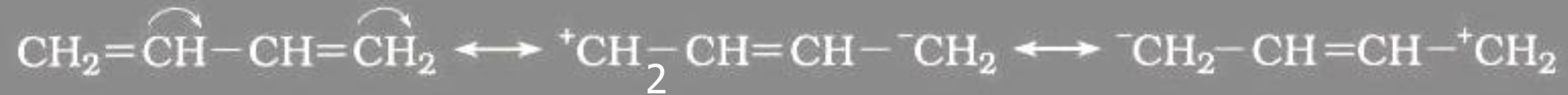
Όταν για μια ένωση μπορούν να γράφουν περισσότερες από μια δομές, στις οποίες **δεν μεταβάλλεται η σχετική θέση των ατόμων ούτε ο αριθμός των μονήρων ηλεκτρονίων**, και **δεν εμφανίζονται μεγάλες διαφορές στην ενέργεια**,

τότε

η πραγματική δομή του μορίου δεν αντιστοιχεί σε καμιά από αυτές τις «ακραίες» δομές, αλλά είναι ένα «υβρίδιο» τους, κάτι μεταξύ αυτών. Οι «ακραίες» δομές λέγονται **δομές συντονισμού**.



Δομές Συντονισμού



Δομές συντονισμού του 1,3-βουταδιενίου.



Δομές συντονισμού της αιθενόλης.



Δομές συντονισμού της προπενάλης.

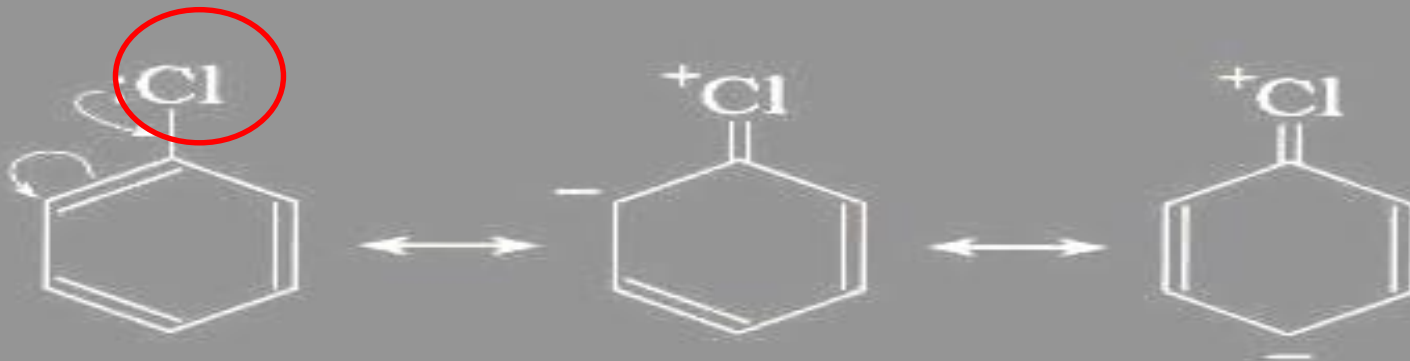


Συντονισμός



Μετακίνηση Ηλεκτρονίων

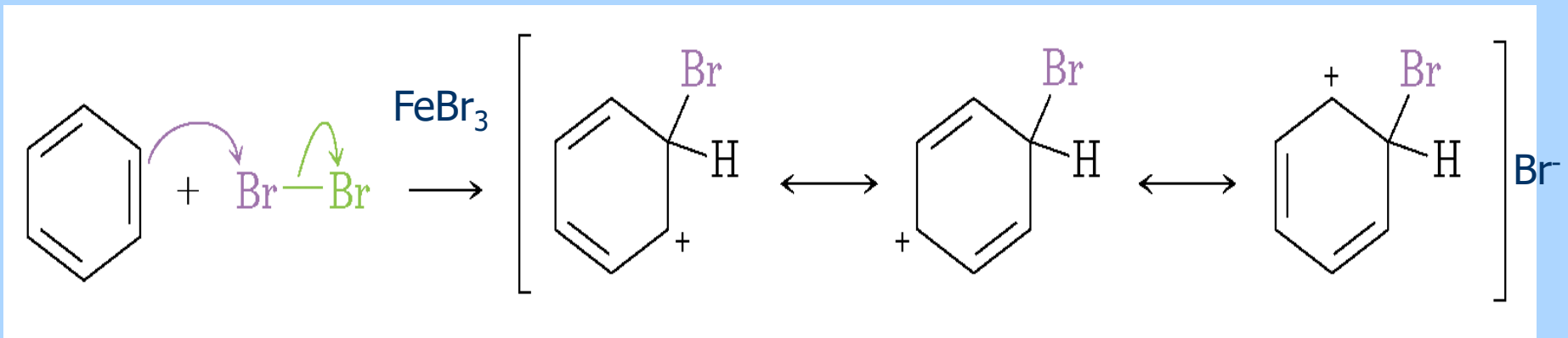
Δομές Συντονισμού



Δομές συντονισμού του χλωροβενζολίου.



Δομές συντονισμού του βενζονιτριλίου.



Συντονισμός



Μετακίνηση Ηλεκτρονίων