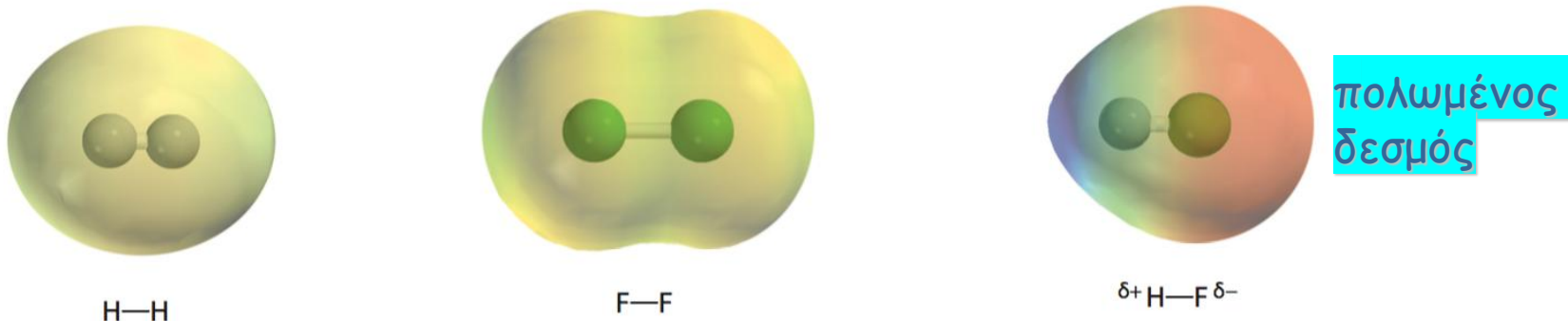


Ηλεκτραρνητικότητα

Η ηλεκτραρνητικότητα ορίζεται ως το μέτρο της τάσης, την οποία έχει ένα άτομο που συνδέεται με ομοιοπολικό δεσμό μ' ένα άλλο άτομο, να έλκει προς το μέρος του το κοινό (δεσμικό) ζεύγος των ηλεκτρονίων.

Όσο μεγαλύτερη είναι η ηλεκτραρνητικότητα, τόσο εντονότερα έλκει ένα χημικό στοιχείο τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του.

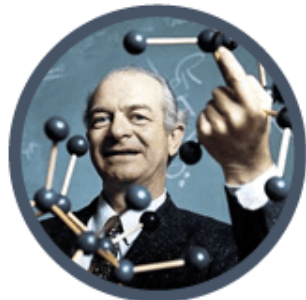
Το αποτέλεσμα της **διαφοράς της ηλεκτραρνητικότητας** μεταξύ των ατόμων που σχηματίζουν τον ομοιοπολικό δεσμό προκαλεί την **πόλωσή** του δεσμού.



- Ο **διαχωρισμός του φορτίου** φαίνεται στον **Χάρτη Ηλεκτροστατικού Δυναμικού, ΧΗΔ** (*Electrostatic Potential Map, EPM*).
- Το **κόκκινο** δείχνει μία περιοχή μερικού **αρνητικού φορτίου (δ^-)** και το **μπλε** μία περιοχή μερικού **θετικού φορτίου (δ^+)**.

TODAY IN CHEMISTRY HISTORY

28TH FEBRUARY – LINUS PAULING'S BIRTHDAY



LINUS PAULING

BORN

28 February 1901

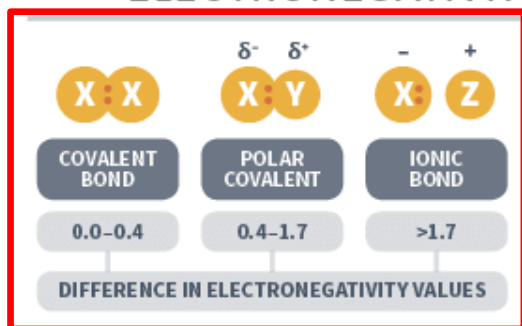
DIED

19 August 1994

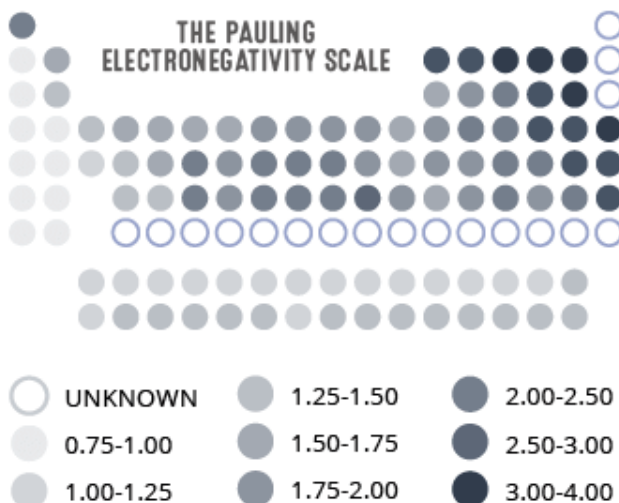


Pauling is famed for his work on the nature of chemical bonding, for which he received a Nobel Prize in Chemistry. He proposed the Pauling electronegativity scale in 1932. He also carried out research on biological molecules.

ELECTRONEGATIVITY AND THE PAULING SCALE



Electronegativity is a measure of the tendency of an atom to attract electrons when it is part of a compound. Generally, electronegativity increases moving towards the top right of the Periodic Table. The difference in electronegativity between two bonded atoms gives information on the nature of the chemical bond between them.



© COMPOUND INTEREST 2017 - WWW.COMPOUNDCHEM.COM | @COMPOUNDCHEM
Shared under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives licence.



Η έννοια της ηλεκτραρνητικότητας προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Linus Pauling το 1932.

ΚΛΙΜΑΚΑ PAULING:
Ταξινόμηση της ηλεκτραρνητικότητας των ατόμων με βάση τις ενέργειες των δεσμών μεταξύ των ατόμων διαφορετικών στοιχείων που ενώνονται με ομοιοπολικούς δεσμούς.

Ηλεκτραρνητικότητα

Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας →

H 2.20																	He
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
* La 1.1		Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27		
** Ac 1.1		Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3		

↑ Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας

Ηλεκτραρνητικότητα

Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας



Επιλεγμένες τιμές ηλεκτραρνητικότητας από την κλίμακα Pauling

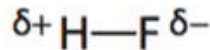
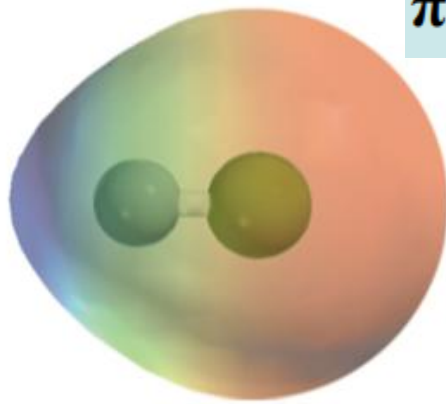
Ομάδα						
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
H 2.2						
Li 1.0	Be 1.6	B 1.8	C 2.5	N 3.0	O 3.4	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.3	Al 1.6	Si 1.9	P 2.2	S 2.6	Cl 3.2
K 0.8						Br 3.0
						I 2.7

στοιχεία με υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα προσελκύουν τα κοινά (δεσμικά) ηλεκτρόνια του

↑
Αύξηση Ηλεκτραρνητικότητας

Τα στοιχεία με υψηλότερη ηλεκτραρνητικότητα προσελκύουν τα κοινά (δεσμικά) ηλεκτρόνια του ομοιοπολικού δεσμού πιο έντονα.

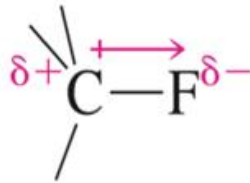
πολωμένος δεσμός



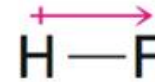
Θετικά φορτισμένη
περιοχή του μορίου

Αρνητικά φορτισμένη
περιοχή του μορίου

Ομοίως:



(Τα σύμβολα δ^+ και δ^-
υποδεικνύουν το μερικό θετικό και
μερικό αρνητικό φορτίο, αντίστοιχα)



(Το σύμβολο $\rightarrow$ αναπαριστά την
κατεύθυνση της πόλωσης των
ηλεκτρονίων στον δεσμό $\text{H}-\text{F}$)

Τα ηλεκτρόνια μετατοπίζονται προς
το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, με
αποτέλεσμα την πόλωση του δεσμού.

Τα ηλεκτρόνια στον δεσμό άνθρακα-φθορίου απομακρύνονται
από τον άνθρακα και μετατοπίζονται προς το φθόριο.

- Ο **διαχωρισμός του φορτίου** φαίνεται στον **Χάρτη Ηλεκτροστατικού Δυναμικού, ΧΗΔ** (*Electrostatic Potential Map, EPM*).
- Το **κόκκινο** δείχνει μία περιοχή **μερικού αρνητικού φορτίου (δ^-)** και το **μπλε** μία περιοχή **μερικού θετικού φορτίου (δ^+)**.

Ηλεκτραρνητικότητα

Electronegativity
difference between
bonding atoms

Bond type

Zero

Pure covalent

Intermediate

Polar covalent

Large

Ionic

Covalent
character
decreases;
ionic character
increases.

Bond Type	Electronegativity Difference
pure covalent	< 0.4
polar covalent	between 0.4 and 1.8
ionic	> 1.8

C-H	0.4	$\delta^- \text{C} - \delta^+ \text{H}$
S-H	0.4	$\delta^- \text{S} - \delta^+ \text{H}$
C-N	0.5	$\delta^+ \text{C} - \delta^- \text{N}$
N-H	0.9	$\delta^- \text{N} - \delta^+ \text{H}$
C-O	1.0	$\delta^+ \text{C} - \delta^- \text{O}$
O-H	1.4	$\delta^- \text{O} - \delta^+ \text{H}$

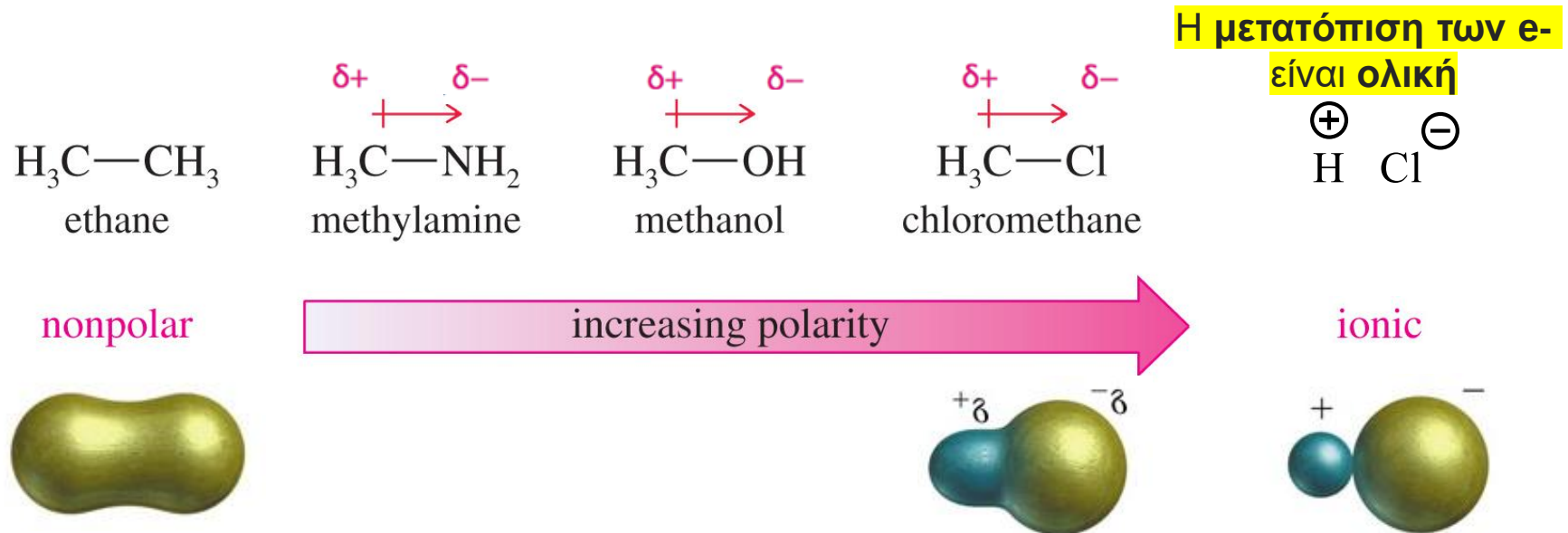
Bond Electronegativity Difference Polarity

C-C	0.0	nonpolar
C-H	0.4	$\delta^- \text{C} - \delta^+ \text{H}$
Si-C	0.7	$\delta^+ \text{Si} - \delta^- \text{C}$
Si-O	1.7	$\delta^+ \text{Si} - \delta^- \text{O}$

Table 1. Bond Polarity and Electronegativity Difference

Διπολική ροπή

Η **πολικότητα** ενός δεσμού μετριέται ως η **διπολική ροπή (μ)** του δεσμού του ($\mu = \delta \times d$), όπου δ είναι η ποσότητα φορτίου («μερικό φορτίο») σε κάθε άκρο του διπόλου και d είναι η απόσταση μεταξύ των φορτίων.



ΣΥΝΕΠΩΣ

- Η διπολική ροπή οφείλεται στις διαφορές στην ηλεκτραρνητικότητα.
- Εξαρτάται από το φορτίο και την απόσταση.
- Είναι μέτρο της μοριακής πολικότητας.

Διπολική ροπή

- Εκφράζεται σε **μονάδες debye (D)**. Κυμαίνονται από μηδέν έως περίπου 3,6 D σε τριπλούς δεσμούς (έντονα πολικούς).

TABLE 2-1

Bond Dipole Moments (Debye) for Some Common Covalent Bonds ($\mu = \delta \times d$)

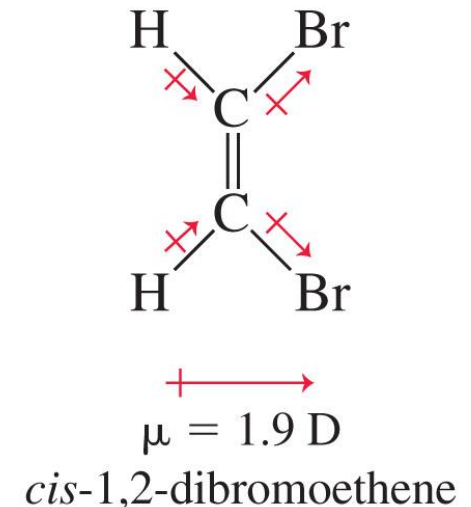
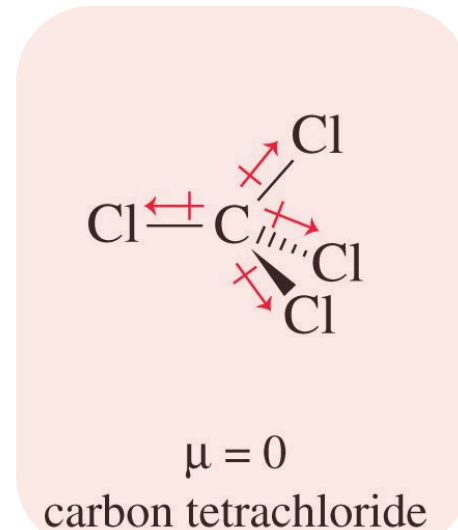
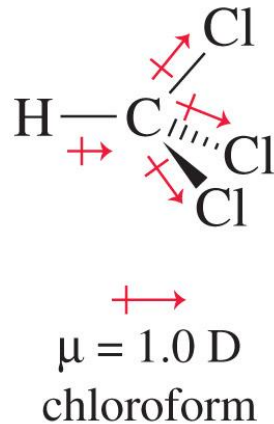
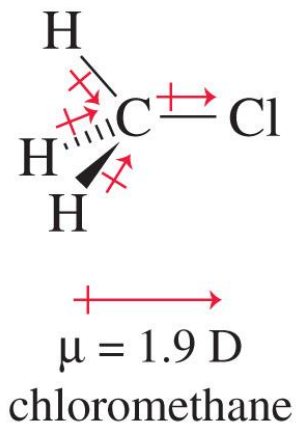
Bond	Dipole Moment, μ	Bond	Dipole Moment, μ
 $\text{C} \xrightarrow{+} \text{N}$	0.22 D	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{C}$	0.3 D
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{O}$	0.86 D	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{N}$	1.31 D
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{F}$	1.51 D	$\text{H} \xrightarrow{+} \text{O}$	1.53 D
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{Cl}$	1.56 D	 $\text{C} \xrightarrow{+} \text{O}$	2.4 D
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{Br}$	1.48 D	 $\text{C} \xrightarrow{+} \text{N}$	3.6 D
$\text{C} \xrightarrow{+} \text{I}$	1.29 D		

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Διπολική ροπή

Μοριακή διπολική ροπή

- Η μοριακή διπολική ροπή είναι το **διανυσματικό άθροισμα των διπολικών ροπών** των δεσμών.
- Εξαρτάται από την πολικότητα δεσμών και τις **γωνίες δεσμών**.



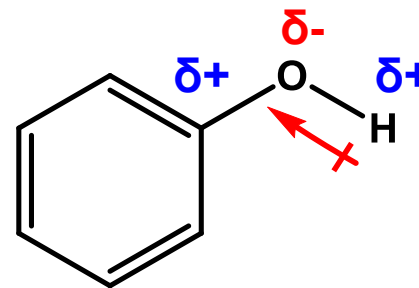
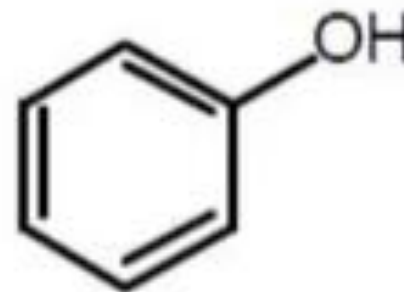
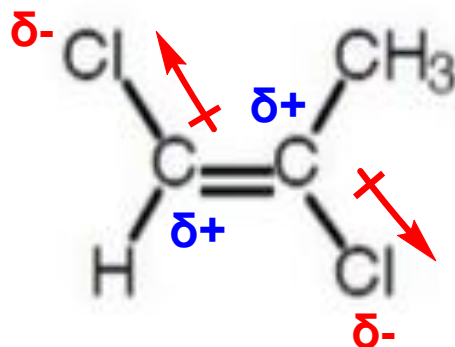
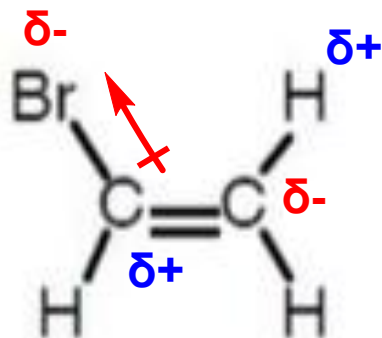
Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

(μερική ακύρωση (ακύρωση διπόλων)
διπόλων)

ΠΡΟΣΟΧΗ με τη γεωμετρία του μορίου.

Διπολική ροπή

Παράδειγμα 1.3: Υποδείξτε με τα μερικά φορτία « δ^- / δ^+ » και τη διπολική ροπή τους πιο πολικούς δεσμούς των παρακάτω μορίων.



Διπολική ροπή

Μοριακή διπολική ροπή – Ηλεκτρονικά φαινόμενα

Με τον όρο ηλεκτρονικά φαινόμενα εννοούνται οι ηλεκτρονικές μετατοπίσεις, που προκαλούνται από διάφορους πολικούς υποκαταστάτες. **Αποτέλεσμα αυτών των μετατοπίσεων e⁻ είναι η πόλωση** του μορίου που επηρεάζει τις ιδιότητες και τη δραστικότητα των οργανικών ενώσεων.

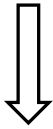
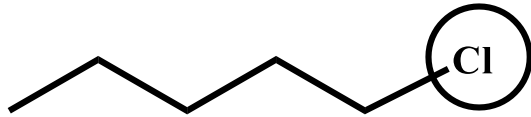
Διακρίνονται δύο είδη ηλεκτρονικών φαινομένων:

(α) Το **ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ** (*Inductive Effect*), που συμβολίζεται με το γράμμα **I** (**-I/ +I**). Η μετατόπιση ηλεκτρονίων γίνεται μέσω **σ-δεσμών**.

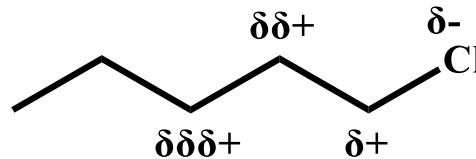
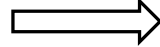
(β) Το **ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ή ΜΕΣΟΜΕΡΕΙΑΣ** (*Resonance or Mesomeric Effect*), που συμβολίζεται με το γράμμα **R** ή **M** (**-R/+R; -M/+M**). Η μετατόπιση ηλεκτρονίων γίνεται μέσω **π-δεσμών**.

ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (Inductive Effect)

Κατά το φαινόμενο αυτό ένας υποκαταστάτης ή ομάδα που βρίσκεται στη ανθρακική αλυσίδα (με σ -δεσμό) επιδρά είτε ελκτικά είτε απωθητικά στο ηλεκτρονιακό νέφος της αλυσίδας, προκαλώντας πόλωση ανάμεσα σε αυτόν και σε δεσμούς που βρίσκονται κοντά σε αυτόν $\Rightarrow$ εμφανίζονται κλάσματα φορτίου δ^+ και δ^- (διπολική ροπή).



Επαγωγικό φαινόμενο – I
(έλξη e^-)



Η επαγωγική μετατόπιση συμβολίζεται με βέλος που η αιχμή του δείχνει την κατεύθυνση της ηλεκτρονιακής μετατόπισης.

Το κλάσμα του αρνητικό φορτίο δ^- βρίσκεται εντοπισμένο στον υποκαταστάτη ενώ το κλάσμα του θετικό φορτίο δ^+ είναι απεντοπισμένο σε τρία άτομα C. **(ΠΡΟΣΟΧΗ $\delta^+ > \delta\delta^+ > \delta\delta\delta^+$)**

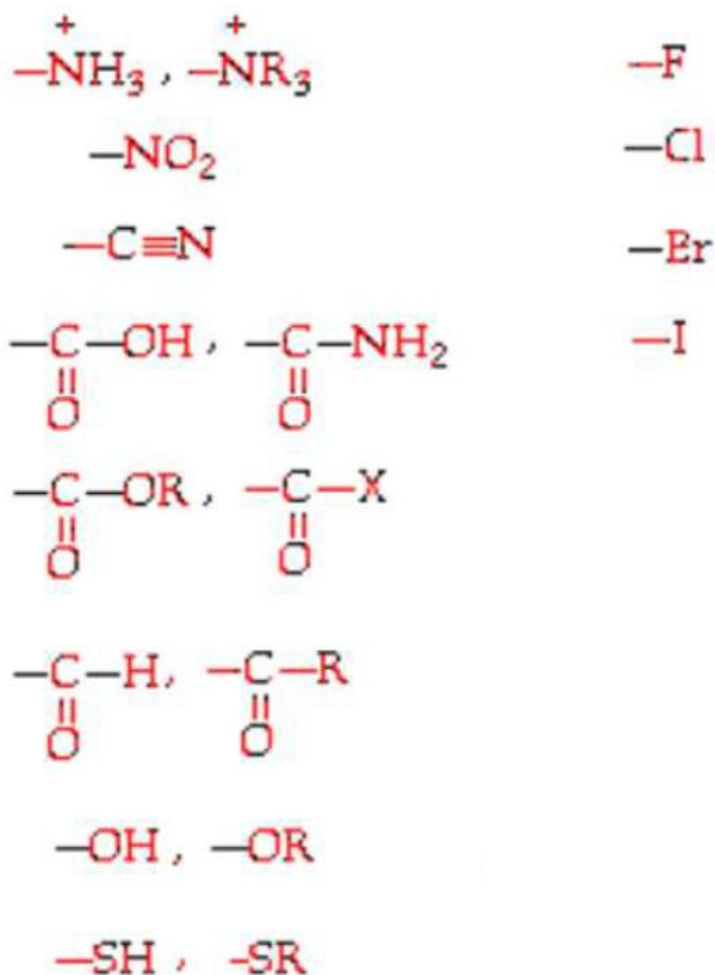
- μόνιμη πόλωση στο μόριο
- μετατόπιση e^- μέσω σ -δεσμών της ανθρακικής αλυσίδας

- Η πόλωση δεν περιορίζεται στο άτομο που συνδέεται με τον υποκαταστάτη, μα επεκτείνεται με μειωμένη βέβαια ένταση και στο 2^ο και στο 3^ο άτομο C **(ισχύ έως και τρεις γειτονικούς δεσμούς δηλ.)**.
- Η μετάδοση της πόλωσης στο 2^ο και στο 3^ο άτομο είναι συνέπεια της περίσσειας των θετικών φορτίων στο 1^ο άτομο. Αυτό έχει την τάση να πάρει αρνητικά φορτία από τα γειτονικά του άτομα, ώστε να μπορέσει να αντισταθμίσει τον ισχυρά πολωμένο χαρακτήρα του.

ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ (Inductive Effect)

- Οι **δέκτες ηλεκτρονίων** παρουσιάζουν αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο **-I**
- Οι **δότες ηλεκτρονίων** έχουν θετικό επαγωγικό φαινόμενο **+I**

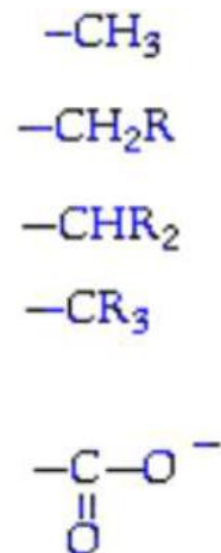
-I (electron withdrawing)



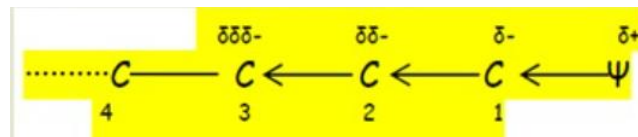
Ομάδες που φέρουν θετικό φορτίο προκαλούν ισχυρό -I φαινόμενο, ενώ

Ομάδες που φέρουν αρνητικό φορτίο προκαλούν ισχυρό +I φαινόμενο.

+I (electron donating)



Αντίθετα, αν στην ανθρακική αλυσίδα υπάρχει μια ομάδα Ψ που δρα ως δότης ηλεκτρονίων, τότε η ηλεκτρονιακή μετατόπιση θα είναι η ακόλουθη:



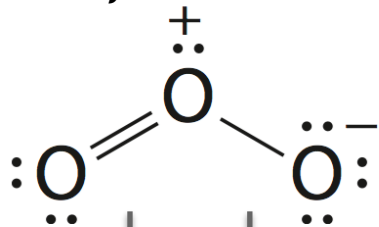
Σ' αυτήν την περίπτωση η ομάδα Ψ προκαλεί θετικό επαγωγικό φαινόμενο (**+I φαινόμενο**).

Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Υπάρχουν μόρια που δεν μπορούν να παρασταθούν ικανοποιητικά («ανεπάρκεια δομών») με μία ενιαία δομή Lewis αλλά με περισσότερους ...

Θεωρητικά

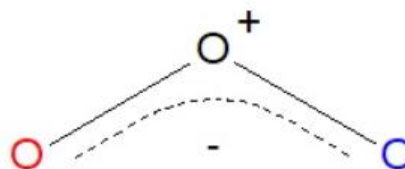
Τα ηλεκτρόνια εδώ παρουσιάζονται **εντοπισμένα**.



1.21 Å 1.47 Å (10^{-10}m)

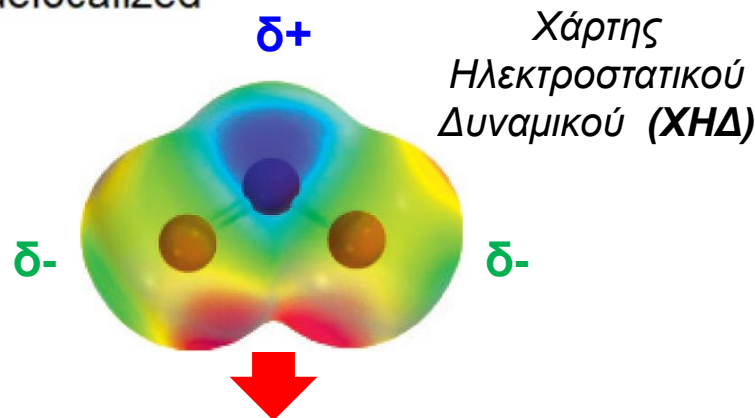
Ωστόσο οι δύο δεσμοί είναι **ισοδύναμοι (1.28 Å) !**

Πραγματικότητα



delocalized

Τα ηλεκτρόνια είναι **απεντοπισμένα**.

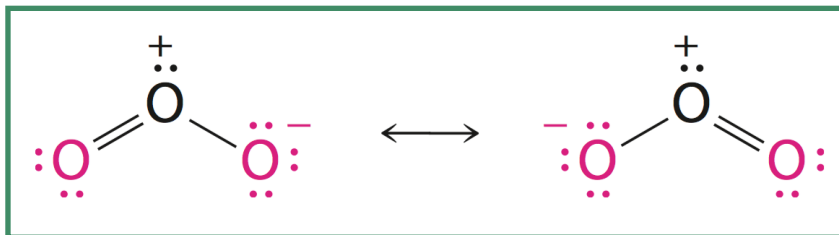


Τα δύο οξυγόνα είναι **ηλεκτρονιακά ισοδύναμα !**

Ως **φαινόμενο συντονισμού** η μεσομέρειας ορίζουμε την περίπτωση των μορίων που μπορούν να παρασταθούν με δυο ή περισσότερες δομές (στις οποίες τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων ή τα ζεύγη που σχηματίζουν π δεσμούς έχουν μετακινηθεί σε γειτονικό άτομο).

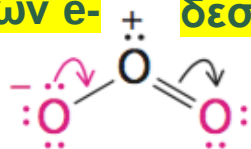
Μεσομερείς Δομές ή Δομές Συντονισμού

Άρα, σύμφωνα με τον ΧΗΔ του O_3 πρέπει να υπάρχουν δύο συνεισφέρουσες δομές (ισοδύναμες, με την ίδια πιθανότητα ύπαρξης)



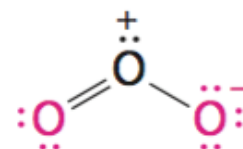
Μετακίνηση ζευγών ηλεκτρονίων
όπως υποδεικνύουν τα
καμπυλόγραμμα βέλη

Μετακίνηση
αδεσμικών e-

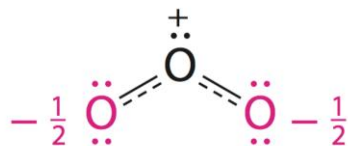


Μετακίνηση
δεσμικών π-e-

για τη μετατροπή
μίας δομής Lewis
σε μία άλλη



Τα ηλεκτρόνια που παρουσιάζονται εντοπισμένα σε μία δομή Lewis, **απεντοπίζονται** και έτσι προκύπτουν περισσότερες δομές Lewis, οι οποίες έχουν **ίδια διάταξη ατόμων και ίδιο αριθμό ζεύγη ηλεκτρονίων**. Διαφέρουν μόνο στην κατανομή των ηλεκτρονίων τους. Επομένως, η πραγματική δομή είναι ένα **υβρίδιο συντονισμού** που προκύπτει από τις εναλλακτικές δομές Lewis.



Απεικόνιση με διακεκομμένες γραμμές

Υβρίδιο συντονισμού του όζοντος

(υπάρχουν δύο συνεισφέρουσες
δομές συντονισμού !)

Η πραγματική δομή ενός μορίου είναι ένα **ΥΒΡΙΔΙΟ όλων των δυνατών δομών συντονισμού** (και όχι μία ισορροπία μεταξύ των διαφόρων δομών συντονισμού).