

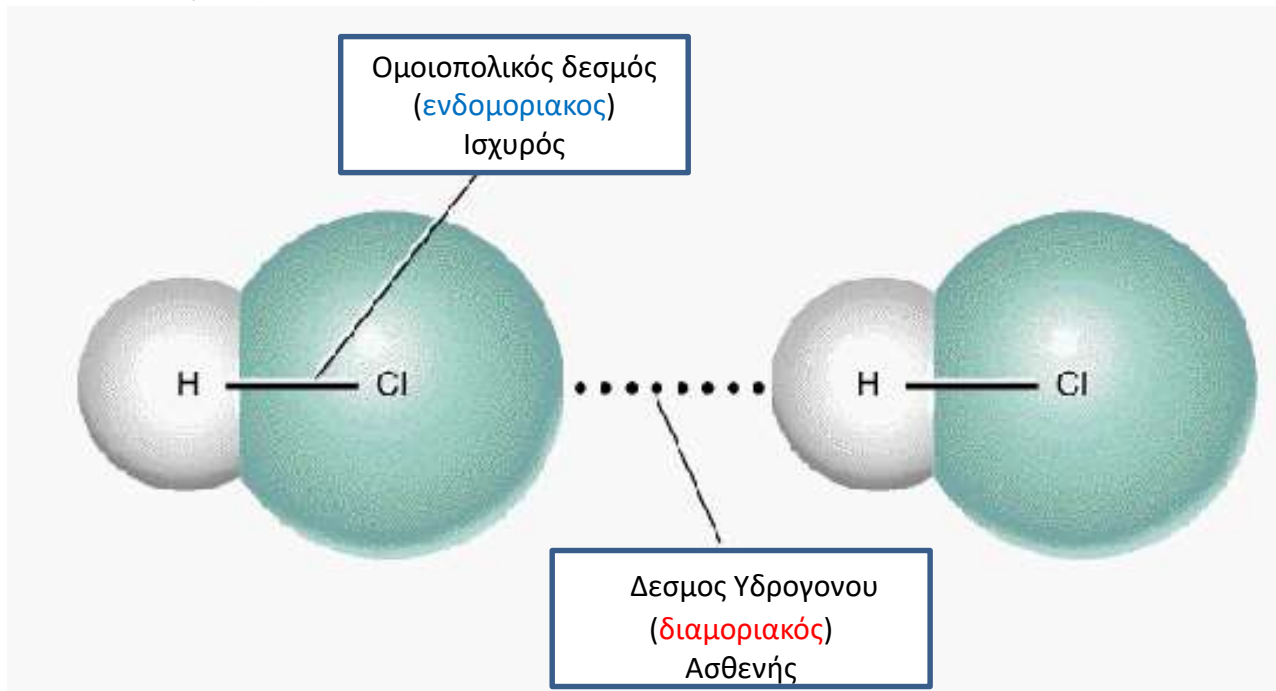
Μη ομοιοπολικές  
αλληλεπιδράσεις

# ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

- Οι ομοιοπολικοί δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο είναι **ενδομοριακές (intramolecular) δυνάμεις**
- Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων (μη-ομοιοπολικοί δεσμοί) ονομάζονται **διαμοριακές (intermolecular) δυνάμεις**

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ ασθενέστερες από τις ενδομοριακές (π.χ. 16 kJ/mol έναντι 431 kJ/mol για το HCl)

Όταν ένα υλικό τήκεται ή βράζει οι διαμοριακές δυνάμεις σπάνε (συνήθως όχι οι ομοιοπολικοί δεσμοί)



# ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

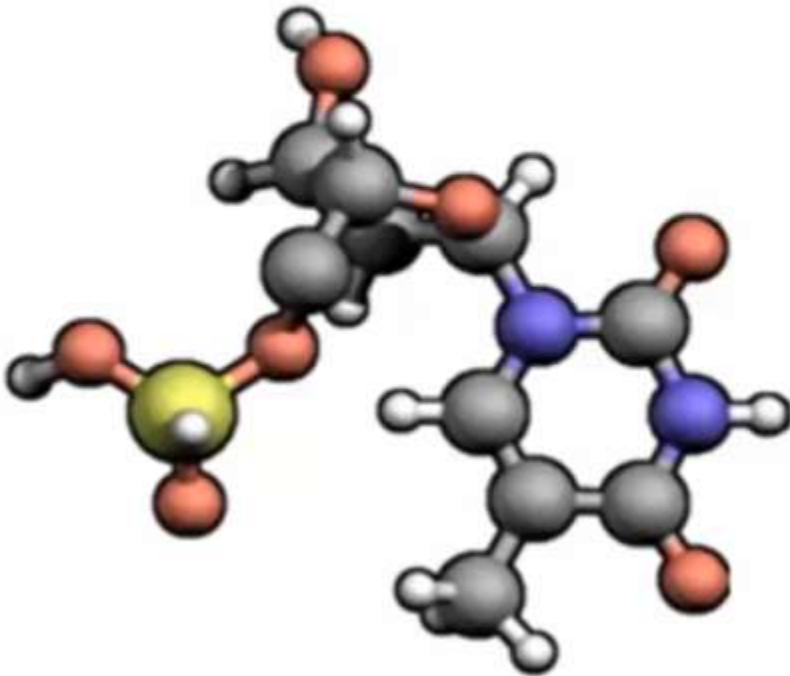
- Για να σπάσει ο δεσμός που συνδέει δύο μόρια πρέπει να προσφερθεί αρκετή ενέργεια, ώστε τα μόρια αυτά να βρεθούν σε μεγάλη απόσταση (θεωρητικά άπειρη) το ένα από το άλλο, δηλαδή σε τέτοια απόσταση ώστε οι διαμοριακές δυνάμεις να είναι μηδενικές. Η απαραίτητη αυτή ενέργεια ονομάζεται **ενέργεια διαχωρισμού**

**ΣΤΕΡΕΟ:** Κινητική Ενέργεια  $\ll$  Δυναμική Εν. Διαμοριακών αλληλ.

**ΥΓΡΟ** : Κινητική Ενέργεια  $\sim$  Δυναμική Εν. Διαμοριακών αλληλ.

**ΑΕΡΙΟ** : Κινητική Ενέργεια  $\gg$  Δυναμική Εν. Διαμοριακών αλληλ. (**Πραγματικό**)  
(Διαμοριακές δυνάμεις  $\approx 0$  **Ιδανικό**)

# Ομοιοπολικοί Δεσμοί

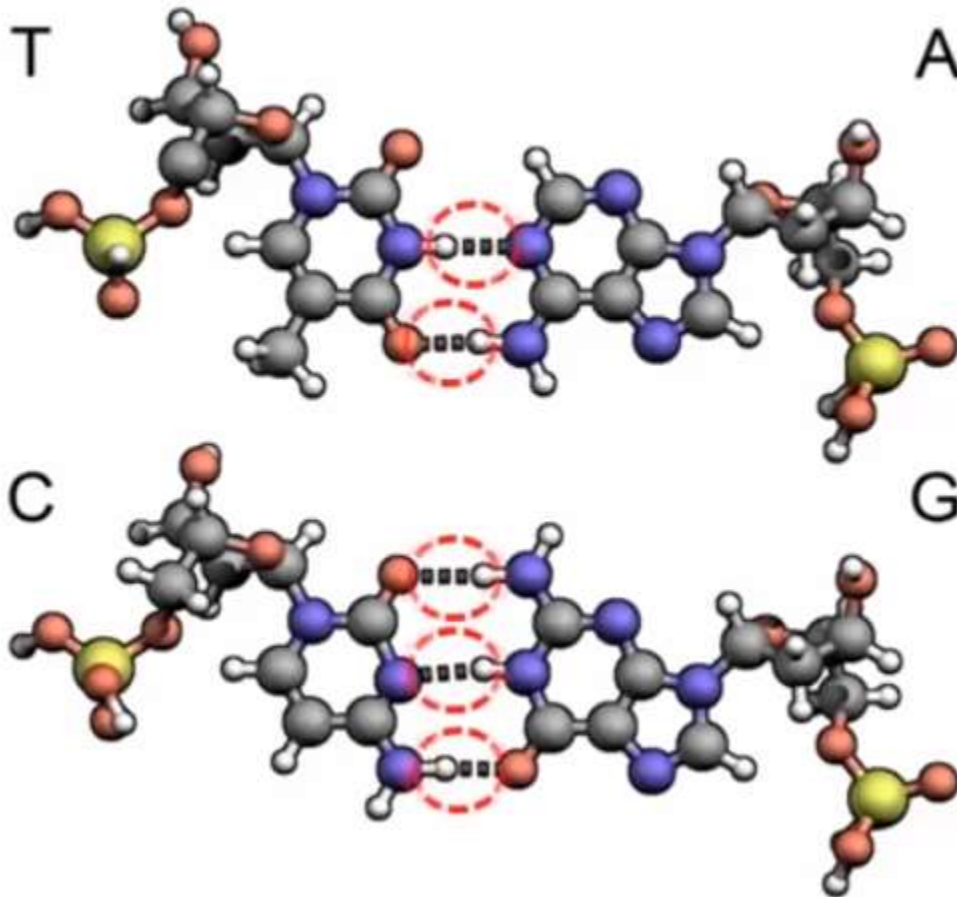


Ισχυροί (200 – 800 kJ/mol)

Άτομα μοιράζονται ηλεκτρόνια  
σθένους

Χημεία!

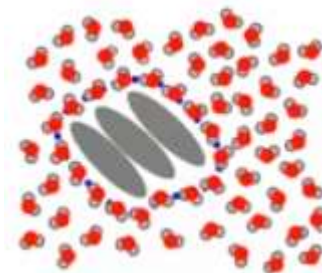
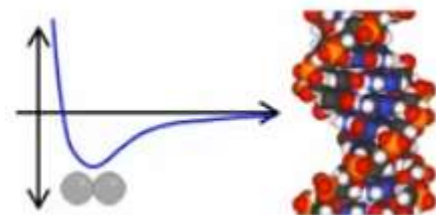
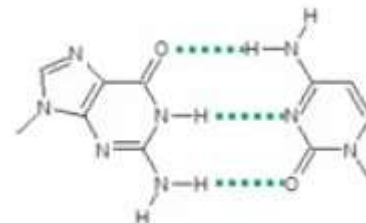
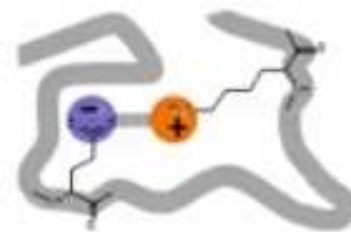
# Μη-ομοιοπολικοί δεσμοί



- Ασθενέστεροι (<math><30 \text{ kJ/mol}</math>)
- Οφείλονται στην άνιση κατανομή ηλεκτρονίων μεταξύ πυρήνων: πολικοί δεσμοί και πολικά μόρια
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ βιομορίων και περιοχών βιομορίων (δια- και ενδομοριακές αλληλεπιδράσεις)

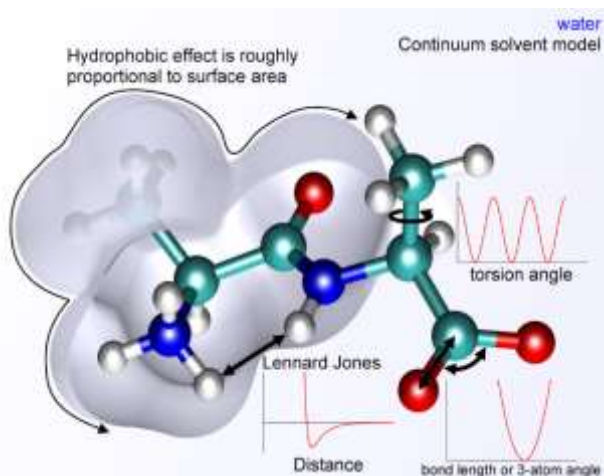
# Μη-ομοιοπολικοί δεσμοί

- Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου (ζεύγη ιόντων, γέφυρες άλατος)  
Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ αντίθετα φορισμένων ομάδων (ή απωστικές μεταξύ ομοσήμων φορτίων)
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου και δεσμοί υδρογόνου  
Αφορούν πολικούς δεσμούς, πολικά μόρια και μερικά φορτία στα άτομα
- Δυνάμεις Van der Waals  
Ασθενείς αλληλεπιδράσεις μεταξύ μη-πολικών ομάδων που παίζουν σημαντικό ρόλο στη δομή και στις αλληλεπιδράσεις μακρομορίων
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις  
Οργάνωση μη-πολικών ομάδων και μορίων με στόχο την ενεργειακή προτίμηση που προσφέρει ο αποκλεισμός των μορίων νερού (αύξηση εντροπίας, ελάττωση ενθαλπίας)



# Μη-ομοιοπολικοί δεσμοί (άλλη κατηγοριοποίηση)

- Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου (Coulomb)
- Δυνάμεις Van der Waals (Lenard – Jones)
  - Δυνάμεις Keesom (μόνιμο δίπολο – μόνιμο δίπολο)
  - Δυνάμεις Debye (μόνιμο δίπολο – επαγόμενο δίπολο)
  - Δυνάμεις διασποράς London (επαγόμενο δίπολο – επαγόμενο δίπολο)
- Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις



## Μοριακή μηχανική (Molecular Mechanics – MM)

Interatomic potential ή Force Field

$E$  = Δυναμική ενέργεια του συστήματος ως άθροισμα των επιμέρους ενεργειακών όρων

$$E = E_{\text{ομοιοπολικών}} + E_{\text{μη-ομοιοπολικών}}$$

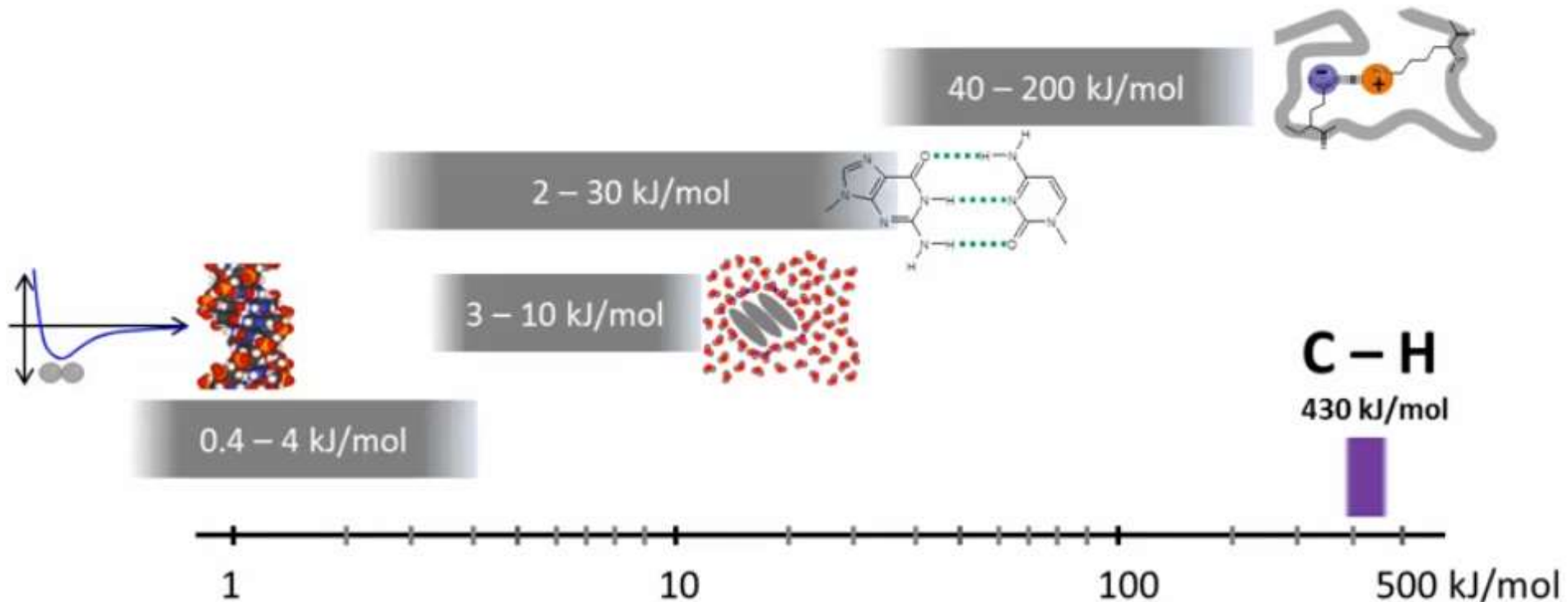
$$E_{\text{ομοιοπολικών}} = E_{\text{δεσμού}} + E_{\text{γωνίας}} + E_{\text{συστροφής}}$$

$$E_{\text{μη-ομοιοπολικών}} = E_{\text{ηλεκτροστατικών}} + E_{\text{van der Waals}}$$

$$F = -\frac{dE}{dr}$$

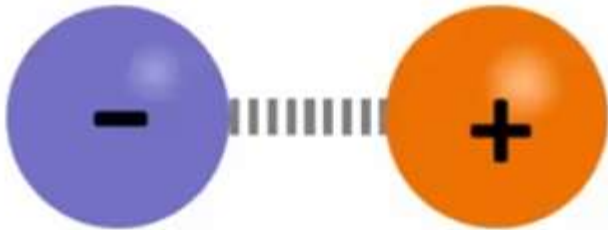
# Μη-ομοιοπολικοί δεσμοί

## Ισχύς μη-ομοιοπολικών δεσμών





# Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου



- Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ καθαρών φορτίων
- Ισχυρότερες των υδρογονικών δεσμών
- Λαμβάνουν χώρα σε μεγαλύτερες αποστάσεις σε σχέση με τις άλλες μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις

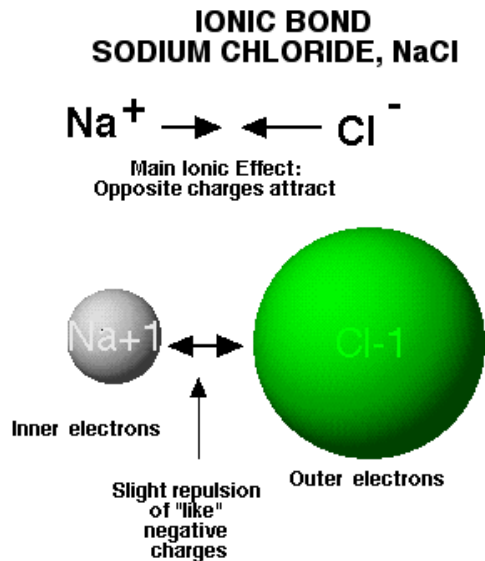
# Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου

## Ζεύγη ιόντων

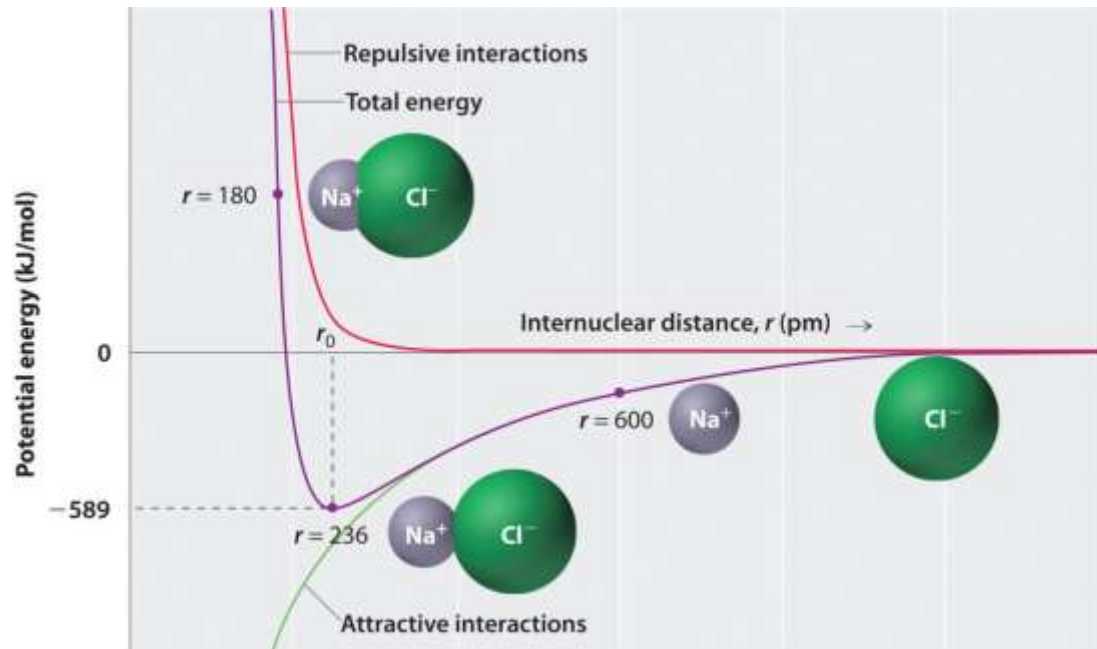
Οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις. Έχουν δυναμική ενέργεια:  $U(r) = PE_E(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$

Η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού  $\epsilon_0$  μεταβάλλεται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες του μέσου στο οποίο είναι εμβαπτισμένα τα ηλεκτρικά φορτία

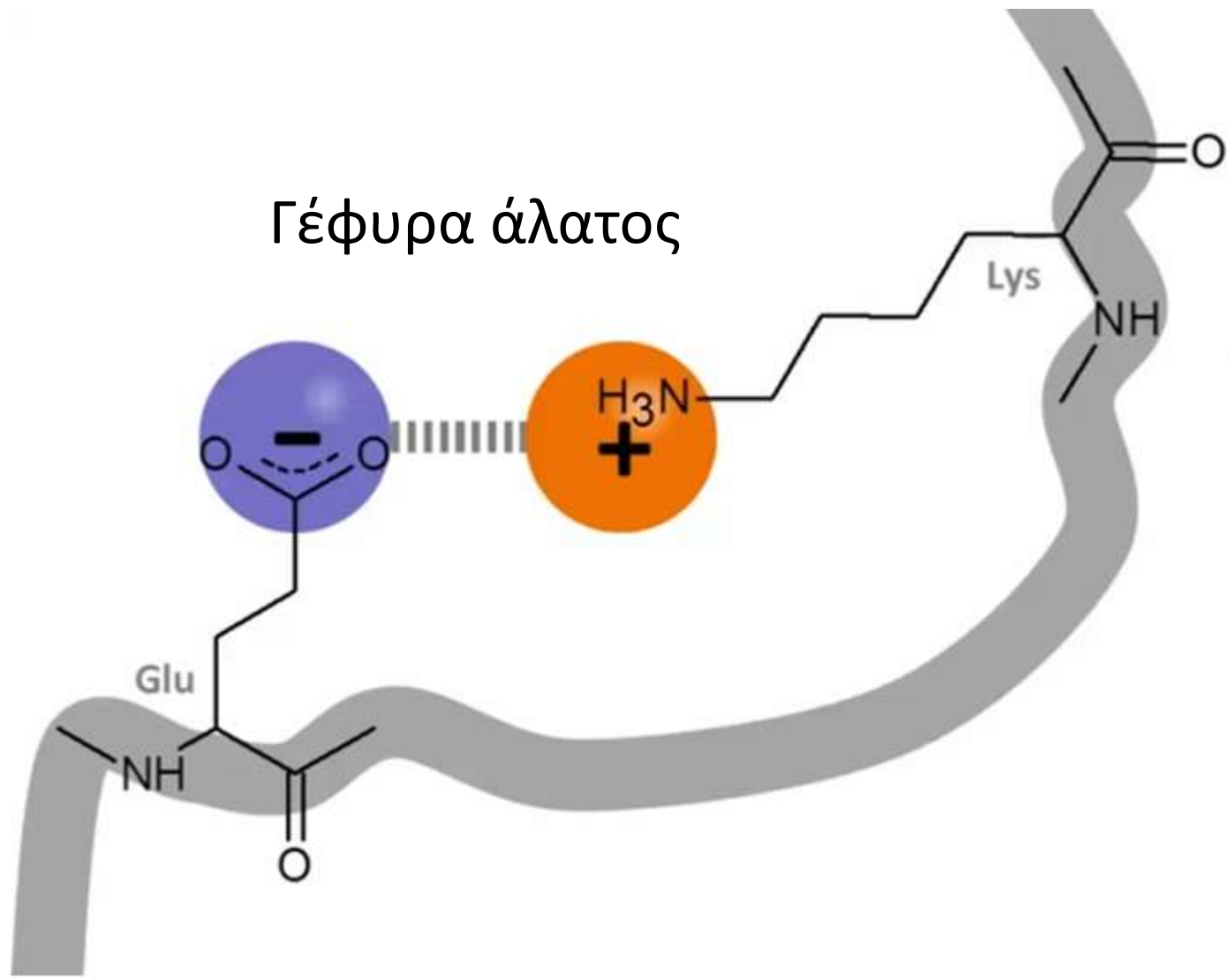
Αλληλεπιδράσεις φορτίου-φορτίου απαντώνται μόνο μεταξύ ιονισμένων ατόμων ή μορίων, όπου υπάρχουν καθαρά φορτία.



C. Ophardt, c. 2003



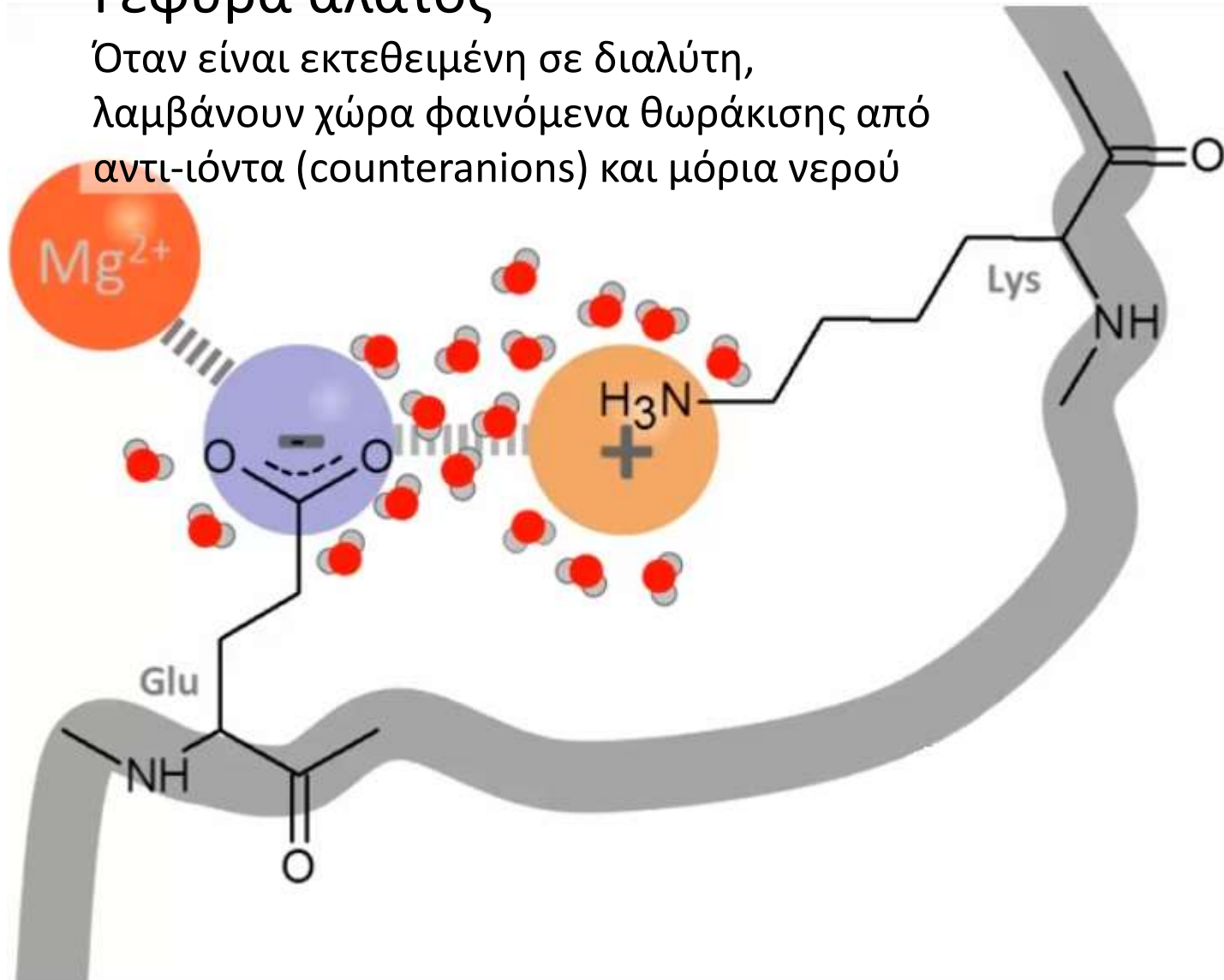
# Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου



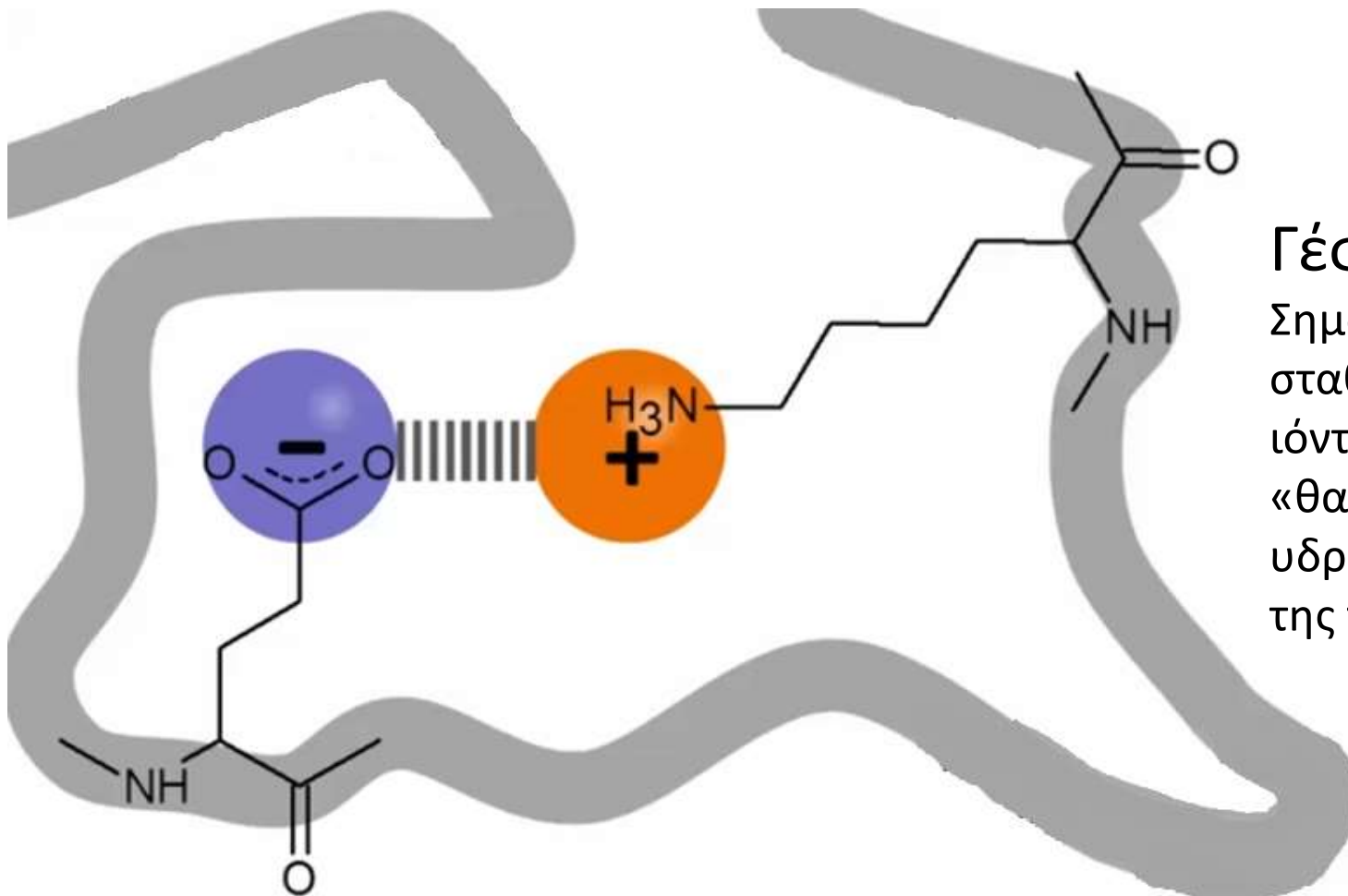
# Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου

## Γέφυρα άλατος

Όταν είναι εκτεθειμένη σε διαλύτη, λαμβάνουν χώρα φαινόμενα θωράκισης από αντι-ιόντα (counteranions) και μόρια νερού



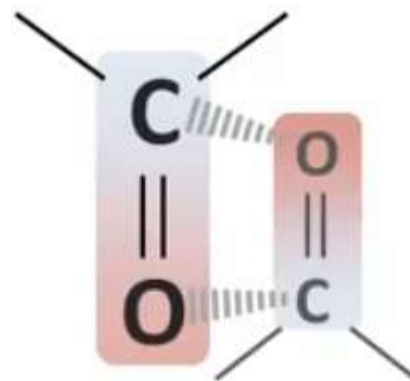
# Αλληλεπιδράσεις φορτίου – φορτίου



Γέφυρα άλατος  
Σημαντικά πιο  
σταθερή όταν τα ζεύγη  
ιόντων είναι  
«θαμμένα» στο  
υδρόφοβο εσωτερικό  
της πρωτεΐνης.

# Αλληλεπιδράσεις λόγω διπολικής ροπής

Μόνιμα δίπολα



Επαγόμενα δίπολα



# ΠΟΛΩΣΗ ΜΟΡΙΩΝ – ΕΠΑΓΟΜΕΝΑ ΔΙΠΟΛΑ

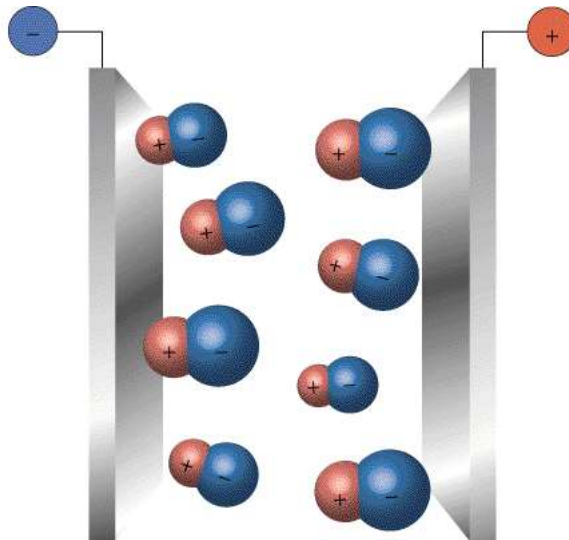
Σε πάρα πολλά μόρια, όπως  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ , βενζόλιο, λόγω συμμετρίας δεν υπάρχουν μόνιμες ηλεκτρικές ροπές.

Όταν, όμως, βρεθούν κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά και αρνητικά φορτία μετατοπίζονται κατά αντίθετες φορές, τα κέντρα τους παύουν να συμπίπτουν και έτσι επάγεται εκ μέρους του πεδίου διπολική ροπή.

Η διπολική ροπή εξ επαγωγής ηλεκτρικού πεδίου εντάσεως  $E$ , δίνεται ως:

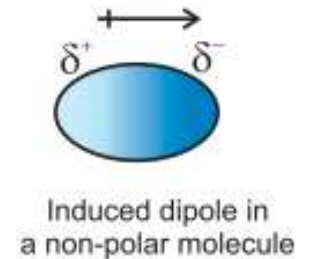
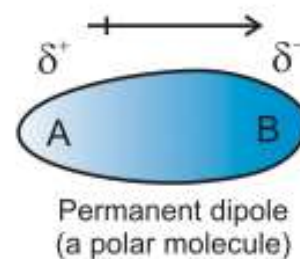
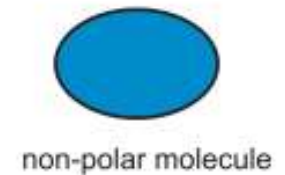
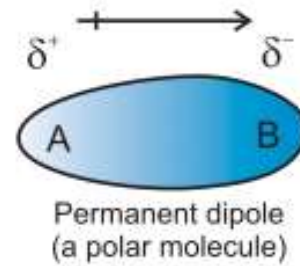
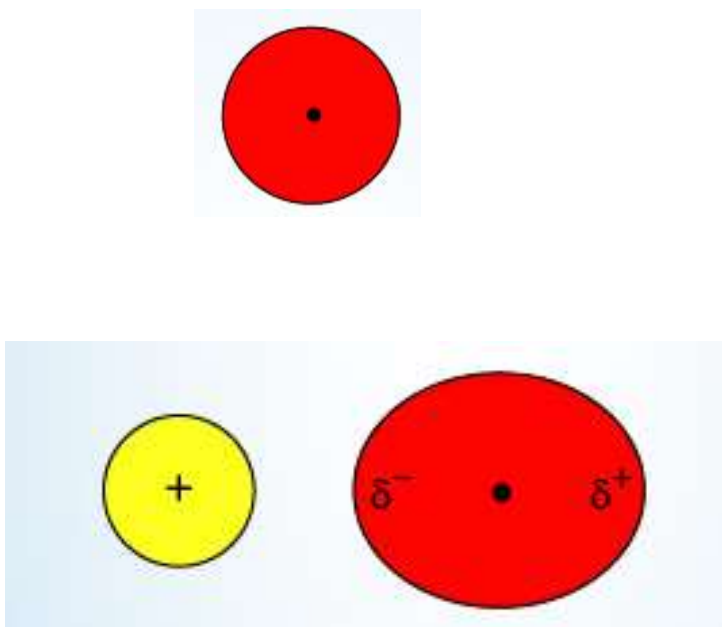
$$\mathbf{p} = \alpha \epsilon_0 \mathbf{E}$$

Το μέγεθος  $\alpha$  που υπεισέρχεται στη σχέση αυτή είναι σταθερά χαρακτηριστική του μορίου και ονομάζεται συντελεστής πολώσεως.



# ΠΟΛΩΣΗ ΜΟΡΙΩΝ – ΕΠΑΓΟΜΕΝΑ ΔΙΠΟΛΑ

Ένα τέτοιο μόριο λοιπόν, που δεν παρουσιάζει μόνιμη διπολική ροπή, όταν βρεθεί στο ηλεκτρικό πεδίο κάποιου μόνιμου φορτίου ή ηλεκτρικού διπόλου, εμφανίζει διπολική ροπή εξ επαγωγής.





## ΠΟΛΩΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ονομάζεται **πόλωση διηλεκτρικού**  $P$ , η ηλεκτρική ροπή  $dp$  την οποία παρουσιάζει στοιχειώδης όγκος  $dV$  του διηλεκτρικού διά του όγκου αυτού.

$$P = \frac{dp}{dV}$$

Η πόλωση συνδέεται με πεπερασμένο τμήμα του διηλεκτρικού και για τον λόγο αυτό είναι μακροσκοπικό μέγεθος, ενώ η ηλεκτρική ροπή χαρακτηρίζει τον ίδιο τον δομικό λίθο και επομένως είναι μικροσκοπικό. Συνήθως ένα διηλεκτρικό δεν παρουσιάζει πόλωση γιατί ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος. Αν όμως βρεθεί στο εσωτερικό ηλεκτρικού πεδίου, τα μόνιμα ή επαγόμενα δίπολα προσανατολίζονται παράλληλα προς τις δυναμικές γραμμές του πεδίου και εμφανίζεται πόλωση ανάλογη της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου  $E$ :

$$P = \chi_e E$$

όπου  $\chi_e$  σταθερά, η **ηλεκτρική επιδεκτικότητα** που εξαρτάται από το υλικό, τη θερμοκρασία και την ίδια την ένταση  $E$ .

# Μη-ομοιοπολικοί δεσμοί

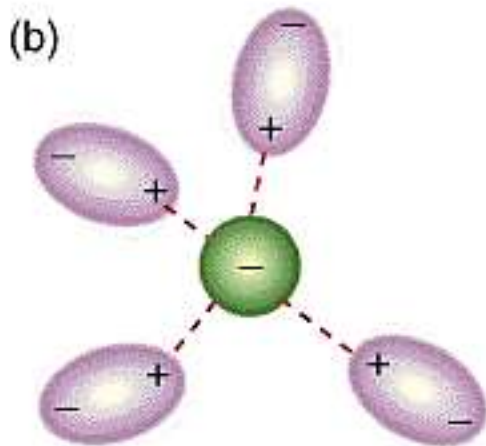
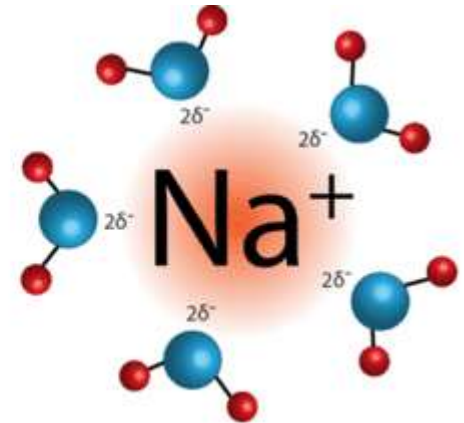
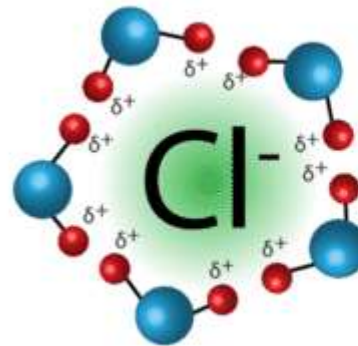
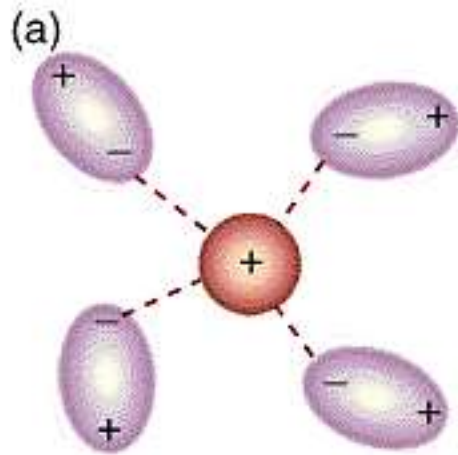
## Ιόντος - διπόλου

- Αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντος (π.χ.  $\text{Na}^+$ ) έστω φορτίου  $q$  και διπόλου ηλεκτρικής ροπής  $p$  (π.χ. νερό).
- Η ενέργεια του δεσμού στην περίπτωση αυτή υπολογίζεται ότι είναι ανάλογη του τετραγώνου των μεγεθών  $p$  και  $q$ , αντιστρόφως ανάλογη της θερμοκρασίας  $T$  και αντιστρόφως ανάλογη της τρίτης δυνάμεως της αποστάσεως  $r$  μεταξύ των  $p$  και  $q$ :

$$U \approx \frac{p^2 q^2}{Tr^3}$$

- Η αντίστοιχη δύναμη είναι αντιστρόφως ανάλογη της τετάρτης δυνάμεως της αποστάσεως  $r$ .

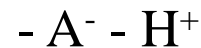
# Ελκτικές δυνάμεις μεταξύ ιόντος και διπόλου



# Ελκτικές δυνάμεις μόνιμου διπόλου – μόνιμου διπόλου

## ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Ειδική περίπτωση δυνάμεων διπόλου - διπόλου.
- Πείραμα: Τα σημεία ζέσεως ενώσεων με H-F, H-O, και H-N δεσμούς είναι ιδιαίτερα υψηλά. → Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ιδιαίτερα ισχυρές.
- Ο δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται μεταξύ μιας ομάδας A-H ενός μορίου και του ατόμου B του ίδιου ή άλλου μορίου, υπό την προϋπόθεση ότι τα άτομα A και B είναι ισχυρά ηλεκτραρνητικά, οπότε η ομάδα A-H εμφανίζει πολικότητα, γιατί το άτομο A έλκει προς αυτό τα ηλεκτρόνια του ομοιοπολικού δεσμού, με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα δίπολο της μορφής:



Η παρουσία του ηλεκτραρνητικού ατόμου B έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ηλεκτρικής ροπής στο μόριο. Υπάρχουν λοιπόν δύο ηλεκτρικά δίπολα και μεταξύ των οποίων εμφανίζεται ηλεκτροστατική έλξη, γιατί το υδρογόνο έλκεται και από τα δύο άτομα A και B, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός είδους γέφυρας η οποία ονομάζεται γέφυρα ή δεσμός υδρογόνου:



## ΔΕΣΜΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ

- Η ονομασία “γέφυρα” οφείλεται στο ότι το άτομο του υδρογόνου “συνδέει” εν είδη γέφυρας τα άτομα A και B, τα οποία βρίσκονται σε σημαντικά μικρότερη απόσταση από την αντίστοιχη που εμφανίζεται στην περίπτωση των δεσμών διπόλου-διπόλου.
- Αν τα άτομα A και B είναι οξυγόνα η απόσταση A...B είναι μεταξύ των 2.7 και 3Å, ενώ η απόσταση H...B γύρω στα 1.8 Å. Τα άτομα A και B μπορεί να είναι, εκτός από οξυγόνο, άζωτο, θείο, αλογόνα κ.λπ (πάντως ηλεκτραρνητικά).
  - Τα ηλεκτρόνια στον δεσμό H-X (X = ηλεκτραρνητικό στοιχείο) βρίσκεται εγγύτερα του X από ότι στο H.
  - Το H έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο, έτσι στον H-X δεσμό, το δ+ H είναι ένα σχεδόν “γυμνό” πρωτόνιο προς το δ- X. Για τον λόγο αυτό οι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται ιδιαίτερα ισχυροί.

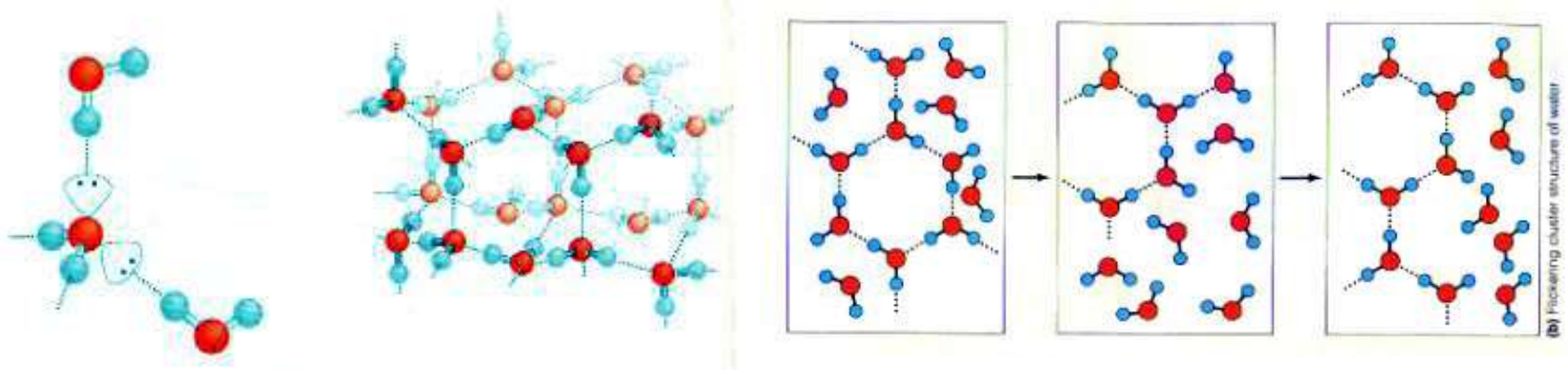
## Η σημασία του δεσμού υδρογόνου

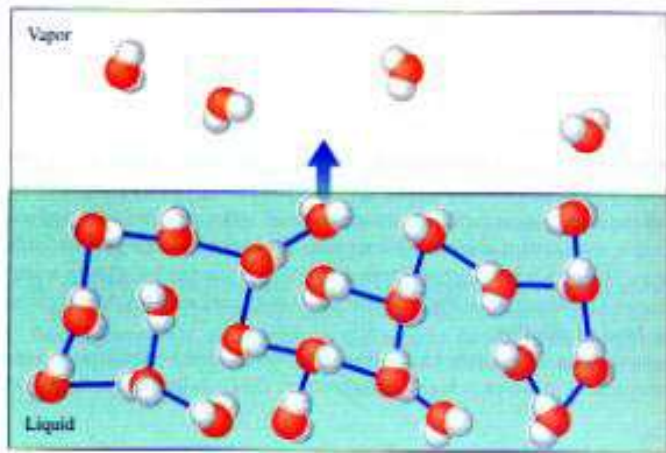
Ιδιότητες του νερού σε σύγκριση με άλλες ενώσεις παρόμοιου μοριακού βάρους

Ένωση	Μοριακό Βάρος	Σημείο τήξεως (°C)	Σημείο ζέσεως (°C)	Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)
CH <sub>4</sub>	16.04	-182	-162	8.16
NH <sub>3</sub>	17.03	-78	-33	23.26
H <sub>2</sub> O	18.02	0	+100	40.71
H <sub>2</sub> S	34.08	-86	-61	18.66

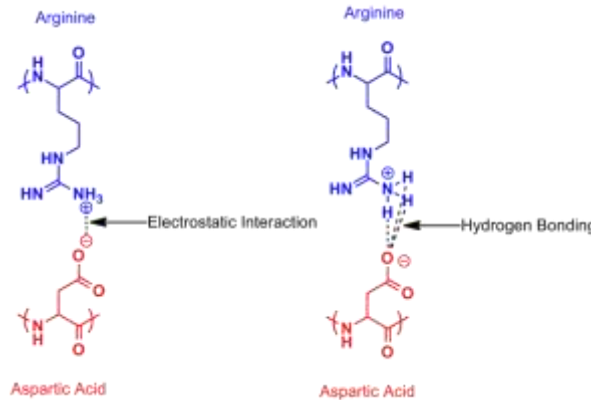
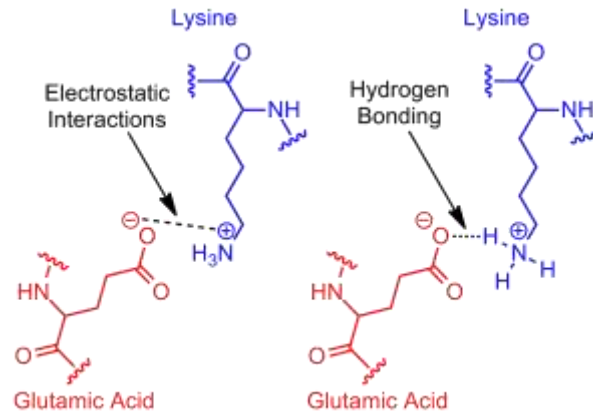
## ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΓΙΑΤΙ ΕΠΙΠΛΕΙ Ο ΠΑΓΟΣ

- Στον πάγο τα μόρια νερού διατάσσονται έτσι ώστε να βελτιστοποιούνται ενεργειακά οι δεσμοί υδρογόνου
- Κάθε άτομο οξυγόνου στον πάγο περιβάλλεται τετραεδρικά από 4 άλλα. Δεσμοί υδρογόνου συνδέουν κάθε ζευγάρι ατόμων οξυγόνου. Η διάταξη αυτή δημιουργεί μια “ανοικτή” δομή και γι’ αυτό το λόγο ο πάγος είναι λιγότερο πυκνός από το νερό και επιπλέει σε αυτό.
- Όταν ο πάγος λιώνει, το κανονικό πλέγμα αποσυντίθεται και τα μόρια νερού έρχονται εγγύτερα το ένα με το άλλο με αποτέλεσμα το υγρό να εμφανίζει μεγαλύτερη πυκνότητα. Τα μόρια βρίσκονται συνεχώς σε κίνηση.
- Στο νερό το μήκος του δεσμού H-O είναι 1.0 Å.
- Το μήκος του O...H υδρογονικού δεσμού είναι 1.8 Å.





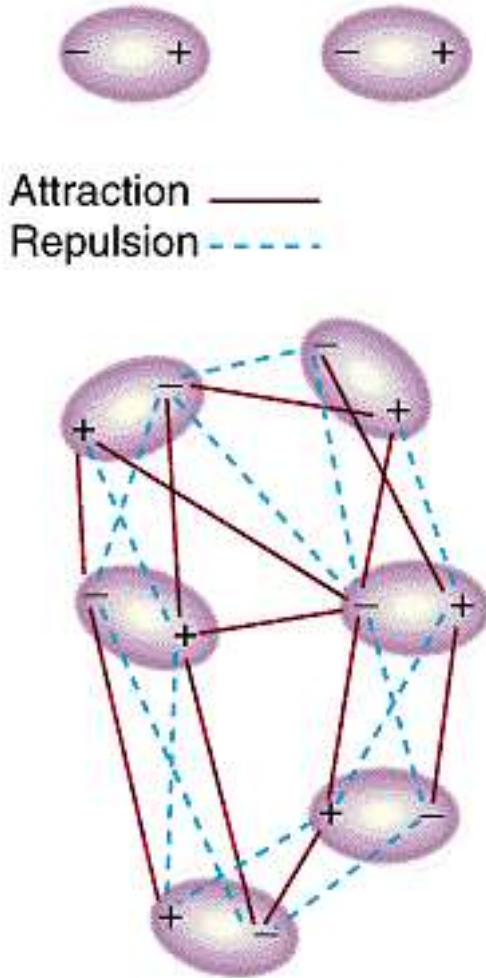
Όταν τα μόρια νερού αφήνουν την υγρή φάση για να περάσουν στην αέρια, απορροφούν ενέργεια για να υπερνικήσουν τους διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου (μπλε γραμμές) της υγρής φάσης



Δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται στις πρωτεϊνικές δομές, τους υδρογονάνθρακες και τα νουκλεϊκά οξέα. Οι ιδιότητες και οι λειτουργίες αυτών των βιολογικών μορίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τους δεσμούς υδρογόνου. Μικροί υδρογονάνθρακες όπως η γλυκόζη είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό εξαιτίας της ικανότητας τους να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού.



# Ελκτικές δυνάμεις μόνιμου διπόλου – μόνιμου διπόλου



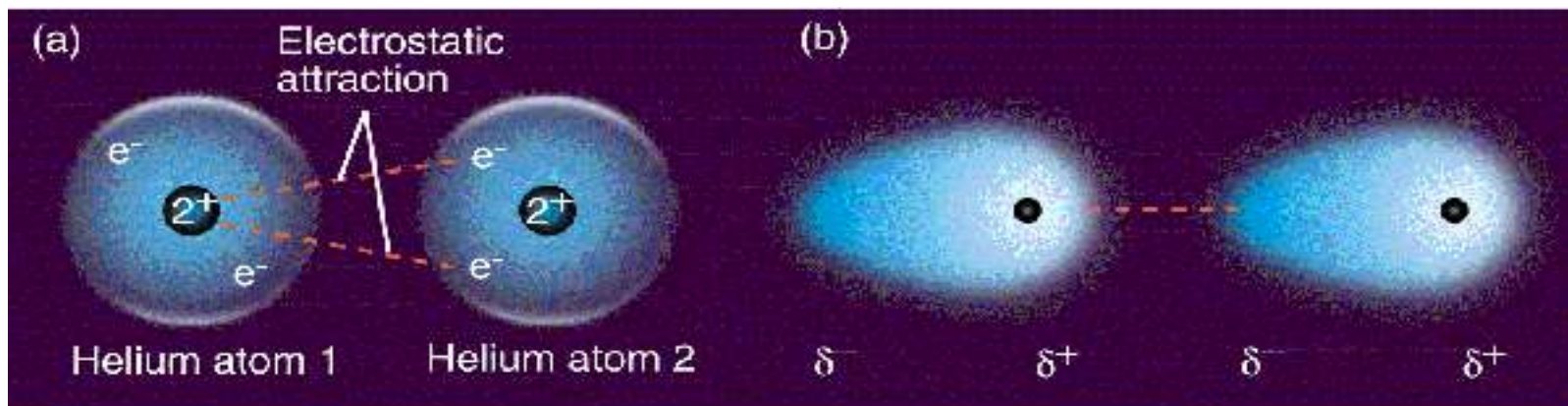
- Εμφανίζονται ελκτικές και απωστικές δυνάμεις καθώς ο προσανατολισμός των διπόλων είναι τυχαίος και τα μόρια κινούνται συνεχώς.
- Για δύο μόρια με το ίδιο μέγεθος και μάζα οι αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου αυξάνονται με την αύξηση της ηλεκτρικής ροπής.
- Αν  $p_1$  και  $p_2$  οι ηλεκτρικές ροπές δύο τέτοιων μορίων, η ενέργεια του δεσμού υπολογίζεται:

$$U = -\frac{2}{3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2 p_2^2}{kTr^6}$$

όπου  $r$  η απόσταση μεταξύ των δύο διπόλων,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού και  $k$  η σταθερά του Boltzmann

# Δυνάμεις διασποράς - London

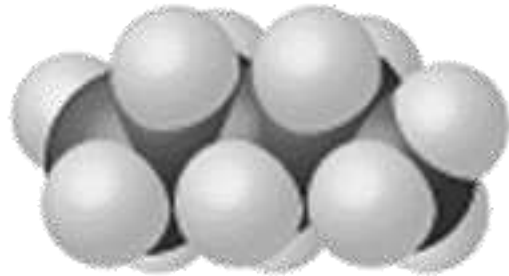
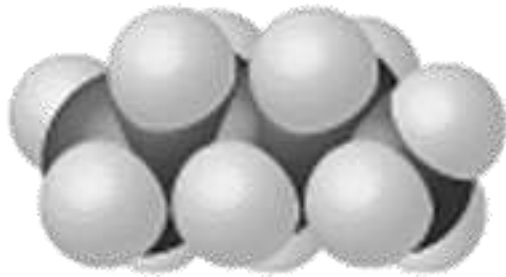
- Ασθενέστερες όλων των διαμοριακών δυνάμεων.
- Μεταξύ μορίων που δεν παρουσιάζουν ηλεκτρική ροπή και που η ύπαρξή τους ερμηνεύεται με την παραδοχή της στιγμιαίας ανισοκατανομής του ηλεκτρικού φορτίου. Δεχόμαστε δηλαδή ότι το ηλεκτρονικό νέφος ταλαντούται με συχνότητα  $f$ , οπότε εμφανίζεται αντίστοιχα ηλεκτρική ροπή, που ταλαντούται με την ίδια συχνότητα, αλλά της οποίας η μέση τιμή ως προς το χρόνο είναι μηδενική Ένα στιγμιαίο δίπολο μπορεί να προκαλέσει εξ επαγωγής ηλεκτρική πόλωση σε γειτονικό μόριο (ή άτομο).
- Οι δυνάμεις μεταξύ στιγμιαίων διπόλων ονομάζονται **δυνάμεις διασποράς London**.
- Η ευκολία με την οποία ένα ηλεκτρονιακό νέφος ανισοκατανέμεται και επομένως η ικανότητα στιγμιαίας πόλωσης εκφράζεται από τον **συντελεστή πόλωσης  $\alpha$** .
- Όσο μεγαλύτερο είναι το μόριο (και επομένως μεγαλύτερος ο αριθμός των ηλεκτρονίων του) τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα του πόλωσης.



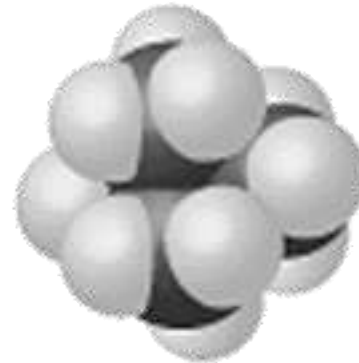
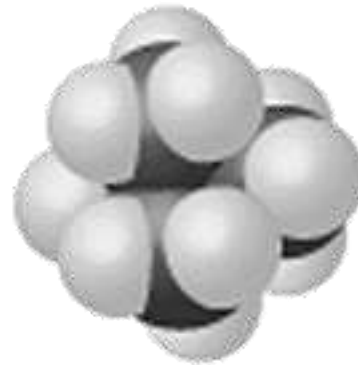
## ***Δυνάμεις διασποράς London***

- Οι δυνάμεις διασποράς London γίνονται ισχυρότερες με την αύξηση του μοριακού βάρους.
- Οι δυνάμεις διασποράς London εμφανίζονται μεταξύ όλων των μορίων.
- Οι δυνάμεις διασποράς London εξαρτώνται από την γεωμετρία του μορίου.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη επιφάνεια σύνδεσης τόσο ισχυρότερες είναι οι δυνάμεις διασποράς.
- Οι δυνάμεις διασποράς London είναι ασθενέστερες μεταξύ σφαιρικών μορίων συγκριτικά με αυτές μεταξύ μη-σφαιρικών μορίων.

# Δυνάμεις διασποράς - London



*n*-Pentane  
(bp = 309.4 K)








Neopentane  
(bp = 282.7 K)

# Δυνάμεις διασποράς - London




- Μεταξύ μορίων που δεν παρουσιάζουν ηλεκτρική ροπή και που η ύπαρξή τους ερμηνεύεται με την παραδοχή της στιγμιαίας ανισοκατανομής του ηλεκτρικού φορτίου. Δεχόμαστε δηλαδή ότι το ηλεκτρονικό νέφος ταλαντούται με συχνότητα  $f$ , οπότε εμφανίζεται αντίστοιχα ηλεκτρική ροπή, που ταλαντούται με την ίδια συχνότητα, αλλά της οποίας η μέση τιμή ως προς το χρόνο είναι μηδενική.
- Μεταξύ δύο μορίων με τέτοιες ηλεκτρικές ροπές εμφανίζεται δεσμός Van der Waals, του οποίου η ενέργεια υπολογίζεται:

$$U = -\frac{3}{2} h \alpha_1 \alpha_2 \frac{f_1 f_2}{f_1 + f_2} \cdot \frac{1}{r^6}$$

όπου  $f_1$ ,  $f_2$  και  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  οι συχνότητες ταλαντώσεως της ηλεκτρικής ροπής και οι συντελεστές πολώσεως των δύο μορίων, ενώ  $h$  είναι η σταθερά του Planck.

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
<i>Intermolecular</i>				
Ion-dipole		Ion charge– dipole charge	40–600	$\text{Na}^+ \cdots \text{O} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \end{array}$
H bond	$\delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^-$ –A–H·····:B–	Polar bond to H– dipole charge (high EN of N, O, F)	10–40	$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\   \\ \text{H} \end{array} \cdots \cdots \begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{--H} \\   \\ \text{H} \end{array}$
Dipole-dipole		Dipole charges	5–25	$\text{I--Cl} \cdots \text{I--Cl}$
Ion–induced dipole		Ion charge– polarizable $e^-$ cloud	3–15	$\text{Fe}^{2+} \cdots \text{O}_2$
Dipole–induced dipole		Dipole charge– polarizable $e^-$ cloud	2–10	$\text{H--Cl} \cdots \text{Cl--Cl}$
Dispersion (London)		Polarizable $e^-$ clouds	0.05–40	$\text{F--F} \cdots \text{F--F}$

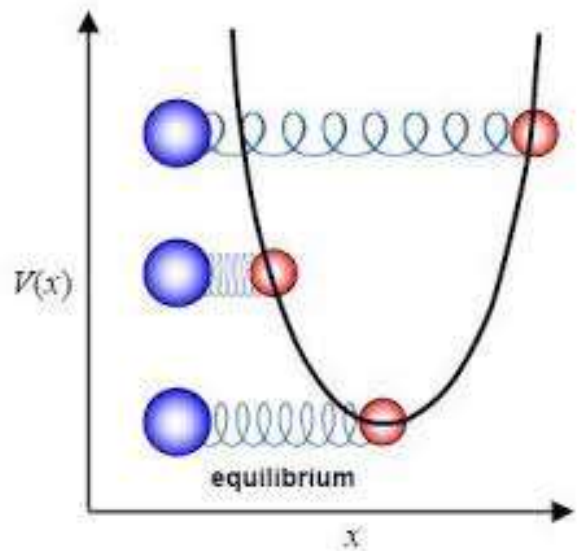
# *Bonding Forces versus Intermolecular Forces*

<b>Force</b>	<b>Model</b>	<b>Basis of Attraction</b>	<b>Energy (kJ/mol)</b>	<b>Example</b>
<i>Bonding</i>				
Ionic		Cation–anion	400–4000	NaCl
Covalent		Nuclei–shared $e^-$ pair	150–1100	H–H
Metallic		Cations–delocalized electrons	75–1000	Fe

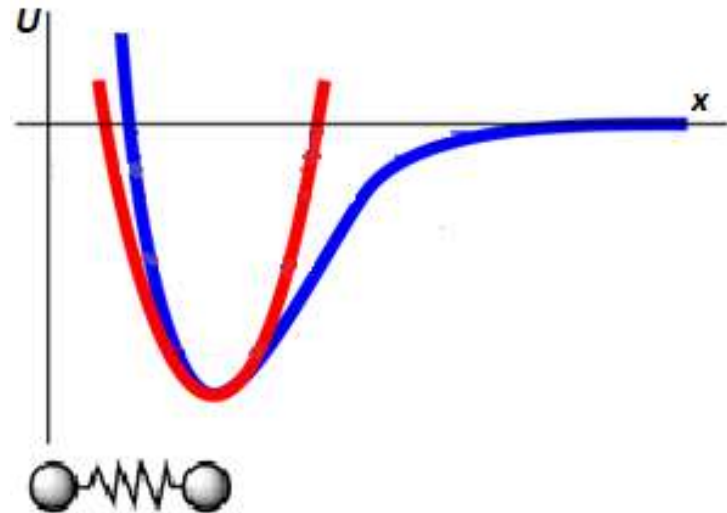
**Intermolecular**

# Η δυναμική ενέργεια στις αλληλεπιδράσεις

Μοντέλο Απλού Αρμονικού  
Ταλαντωτή



Βελτιωμένο Μοντέλο

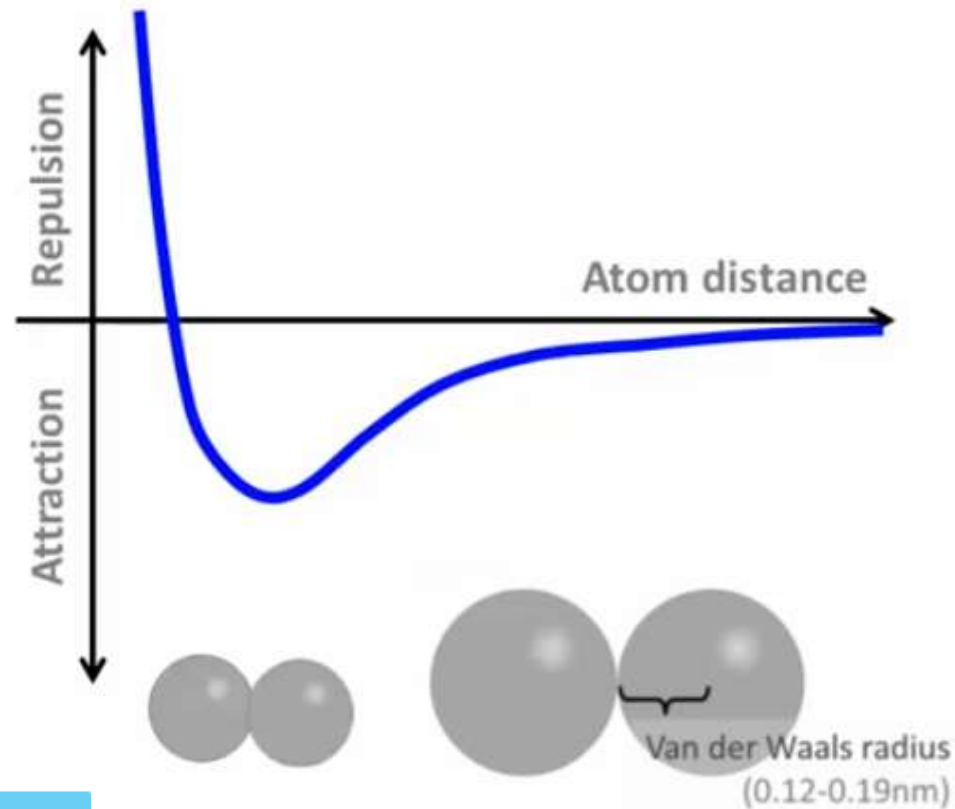
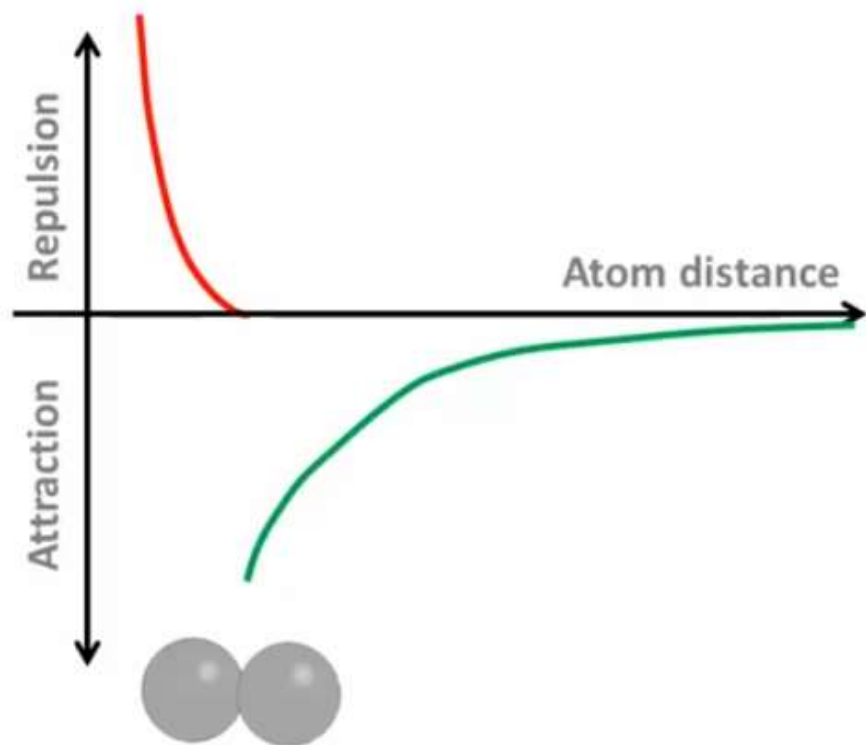




# Η δυναμική ενέργεια στις Van der Waals αλληλεπιδράσεις

- Θυμηθείτε ότι αρνητική δυναμική ενέργεια  $U(r)$  αντιστοιχεί σε **ελκτικές** αλληλεπιδράσεις
- Η δυναμική ενέργεια  $U(r)$  στις van der Waals αλληλεπιδράσεις είναι αντιστρόφως ανάλογη της αποστάσεως μεταξύ των διπόλων  $r$  υψωμένη κατά περίπτωση σε κάποια δύναμη. Αυτό σημαίνει ότι όταν η απόσταση  $r$  μεταξύ δύο μορίων μεγαλώνει, η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια τείνει ασυμπτωτικά προς το 0.
- Λόγω των ελκτικών van der Waals αλληλεπιδράσεων τα άτομα τείνουν να πλησιάσουν μεταξύ τους. Όμως, η μεταξύ τους απόσταση δεν μπορεί να μικρύνει πέρα από κάποιο όριο, γιατί *το ηλεκτρονικό νέφος του ενός ατόμου επικαλύπτεται από το αντίστοιχο του άλλου και τότε εμφανίζεται ισχυρή άπωση*. Αυτή αντιστοιχεί σε θετική δυναμική ενέργεια η οποία μάλιστα τείνει προς το άπειρο όταν η απόσταση  $r$  μικραίνει και τείνει να μηδενισθεί.

# Η δυναμική ενέργεια στις Van der Waals αλληλεπιδράσεις



# Η δυναμική ενέργεια στις Van der Waals αλληλεπιδράσεις (Δυναμικό Lenard – Jones)

Υπάρχουν, επομένως, δύο ανταγωνιστικές δυνάμεις που επιδρούν στο σύστημα των δυο μορίων. η ελκτική, που οφείλεται στην παρουσία των ηλεκτρικών διπόλων, και η απωστική, λόγω της επικάλυψης των ηλεκτρονικών νεφών των ατόμων. Η συνολική δυναμική ενέργεια υπολογίζεται τελικώς ως το άθροισμα των δύο αυτών δυναμικών ενεργειών, για την οποία έχει προταθεί η εξής αναλυτική μορφή:

$$U(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m}$$

όπου A και B σταθερές που εξαρτώνται από το είδος των μορίων. Τα m και n είναι ακέραιοι. Το m είναι 6 (ελκτικός όρος) ενώ το n παίρνει τιμές μεταξύ 9 και 12 (απωστικός όρος). Στην περίπτωση απλών μορίων το n παίρνει την τιμή 12 και η δυναμική ενέργεια ονομάζεται τότε

## **δυναμικό των Lenard-Jones 6-12.**

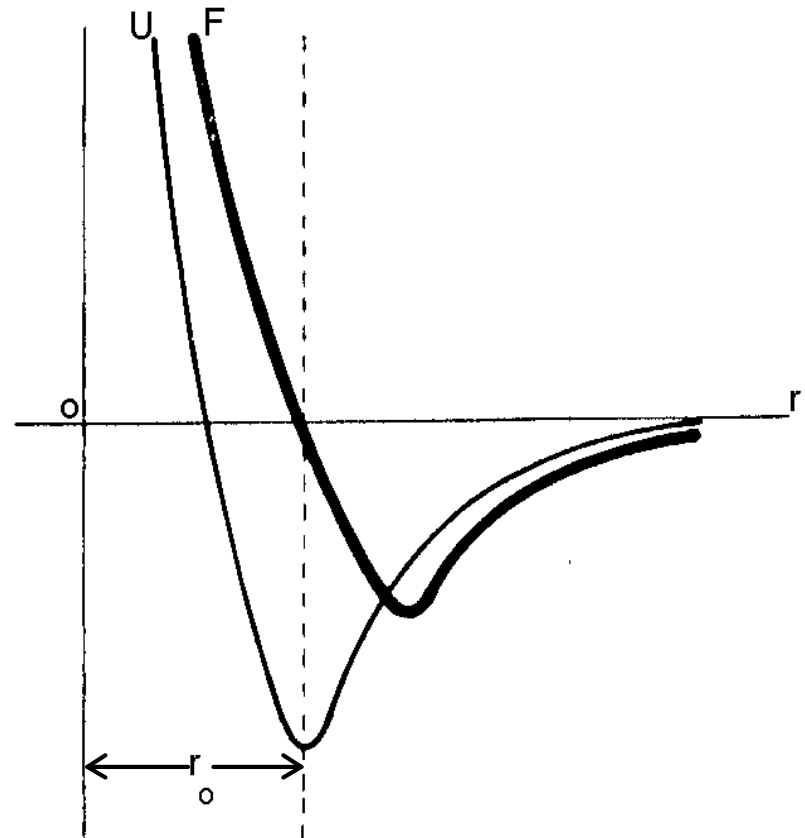
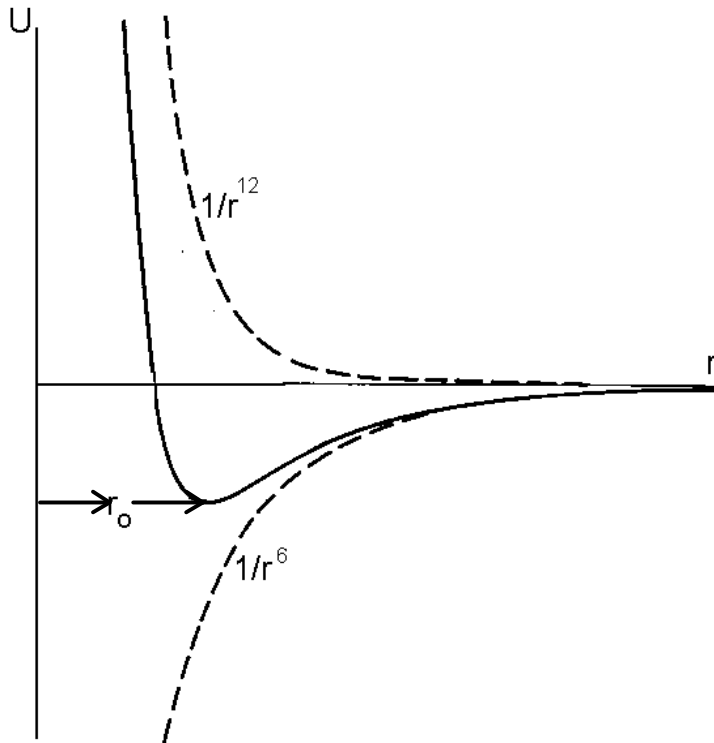
Η αναλυτική μορφή της δυνάμεως δίνεται από την:

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} = -\frac{An}{r^{n+1}} + \frac{Bm}{r^{m+1}}$$

# Η δυναμική ενέργεια στις Van der Waals αλληλεπιδράσεις (Δυναμικό Lenard – Jones)

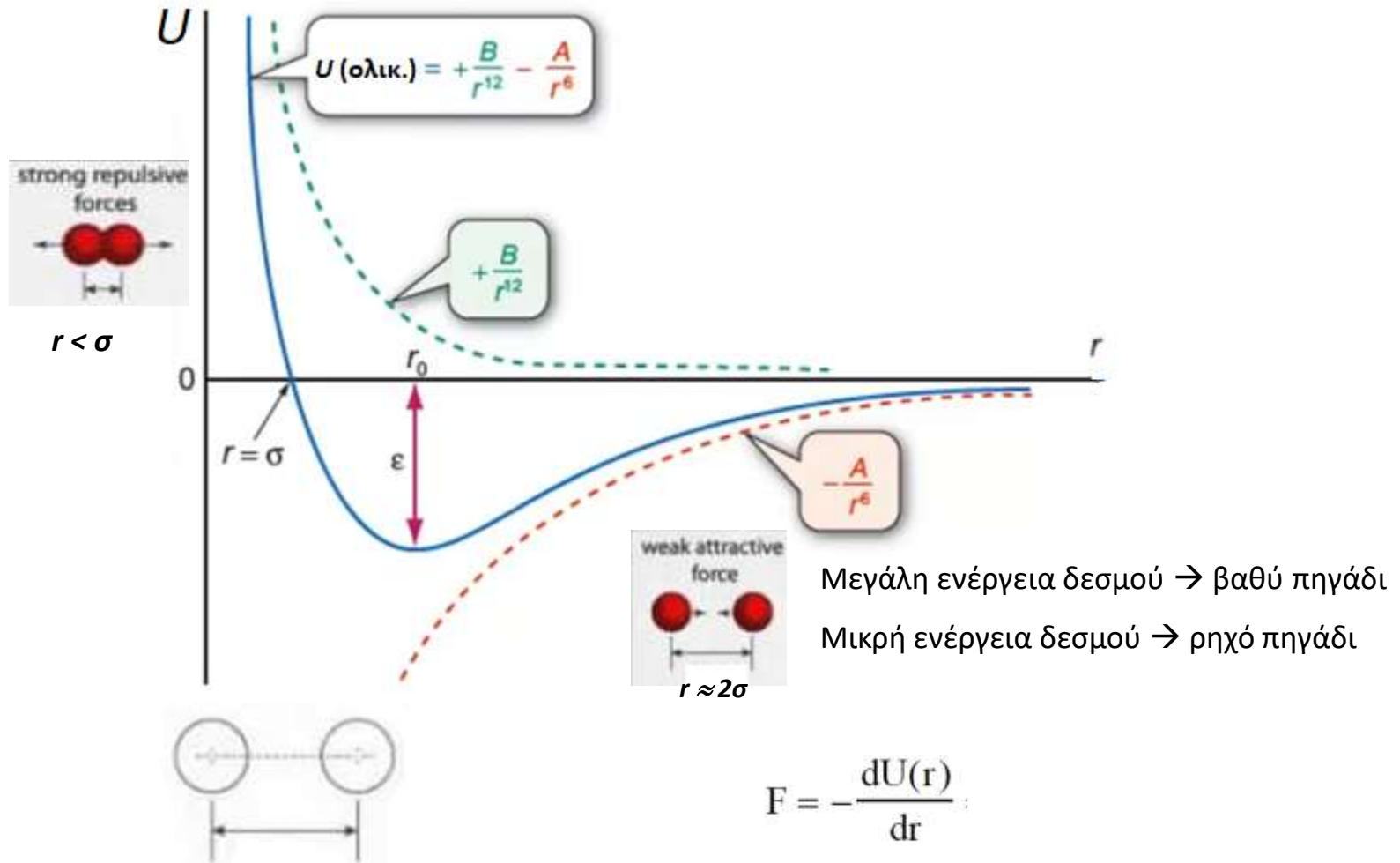
Τα μόρια ισορροπούν σε απόσταση  $r_0$ , στην οποία είναι ίσες οι απόλυτες τιμές των δύο δυνάμεων και στο οποίο αντιστοιχεί και η ελάχιστη τιμή της δυναμικής ενέργειας  $U_0$ .

## Δυναμικό Lenard-Jones 6-12



# Ενέργεια Lennard - Jones 6-12

$$U_{ολικ} = U(\text{απωστ.}) + U(\text{ελκτικ.}) = +\frac{B}{r^{12}} - \frac{A}{r^6}$$



## Van der Waals forces

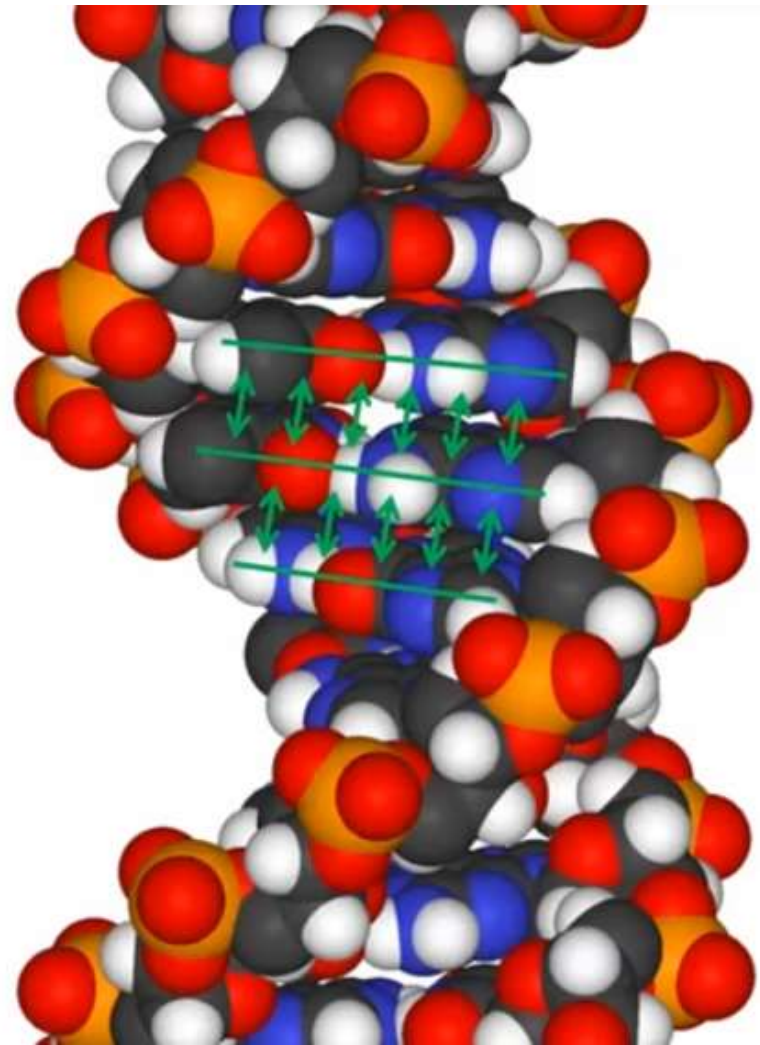
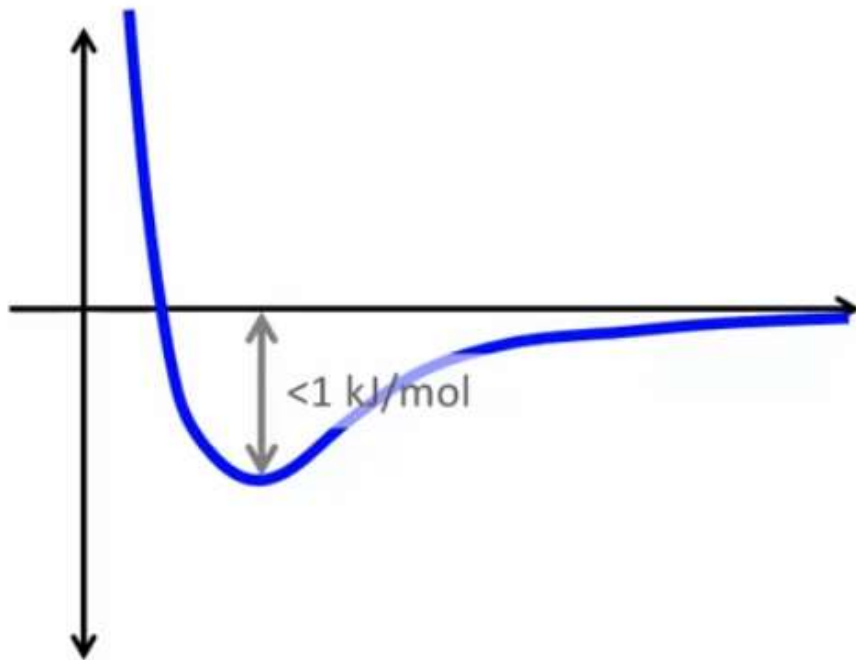


Image by Benjah-bmm27

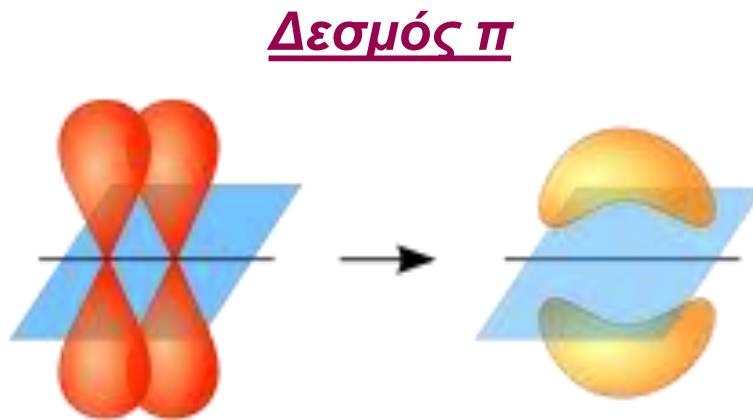
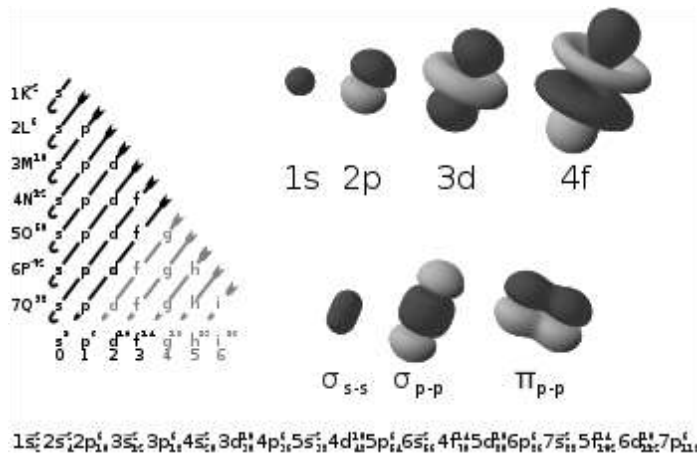
Αδύναμες αλλά πολλές ...  
*Ισχύς εν τη ενώσει*

# Συνοπτικά για τις Van der Waals αλληλεπιδράσεις

- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονίμων ή επαγόμενων διπόλων
- Αλληλεπιδράσεις βραχείας εμβέλειας, βέλτιστη απόσταση
- Ασθενέστερες των άλλων μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, αλλά η ενισχυτική άθροιση τους (μεγάλο πλήθος) τις κάνει σημαντικές για τη σταθερότητα των βιομορίων

# ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

## π - αλληλεπιδράσεις



- **$\pi$  bonds** are covalent chemical bonds where two lobes of one involved electron orbital overlap two lobes of the other involved electron orbital.
- The Greek letter  **$\pi$**  in their name refers to p orbitals, since the orbital symmetry of the  $\pi$ -bond is the same as that of the p orbital when seen down the bond axis. P orbitals usually engage in this sort of bonding.
- $\pi$ -bonds are usually weaker than  $\sigma$ -bonds. From the perspective of quantum mechanics, this bond's weakness is explained by significantly less overlap between the component p-orbitals due to their parallel orientation.
- $\pi$ -bonds result from overlap of atomic orbitals that are in contact through two areas of overlap.
- $\pi$ -bonds are more diffuse bonds than the sigma bonds.
- Electrons in  $\pi$ -bonds are sometimes referred to as  $\pi$  electrons.
- Molecular fragments joined by a  $\pi$ -bond cannot rotate about that bond without breaking the  $\pi$ -bond, because rotation involves destroying the parallel orientation of the constituent p orbitals.



# ΜΗ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

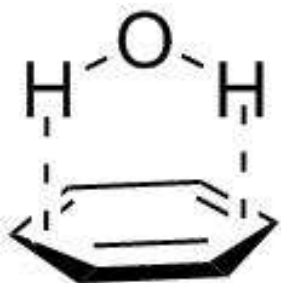
## π - αλληλεπιδράσεις

- Οι π-αλληλεπιδράσεις είναι τύπος μη-ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται σε π-συστήματα. Ακριβώς όπως και στις περιπτώσεις ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων όπου μια περιοχή αρνητικού φορτίου αλληλεπιδρά με θετικό φορτίο, έτσι και τα π-συστήματα που εμφανίζουν περιοχές με μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα (περιοχές επικάλυψης παράλληλων p-τροχιακών) μπορούν να αλληλεπιδράσουν με μέταλλα (κατιόντα μετάλλων ή ουδέτερα), ανιόντα, άλλα μόρια και άλλα π-συστήματα.
- Οι μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με π-συστήματα παίζουν μεγάλο ρόλο σε βιολογικά γεγονότα όπως είναι η μοριακή αναγνώριση πρωτεΐνης – προσδέτη (protein-ligand recognition)

## Τύποι π-αλληλεπιδράσεων

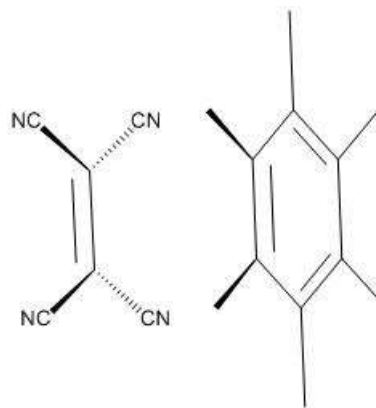
The most common types of π-interactions involve:

- **Metal-π Interactions:** involves interaction of a metal and the face of a π system, the metal can be a cation (known as **Cation-π Interactions, 5 – 80 kJ mol<sup>-1</sup>**) or neutral
- **Polar-π interactions:** involves interaction of a polar molecule and quadrupole moment a π system. (εικόνα 1)
- **Aromatic-Aromatic Interactions (π stacking):** involves interactions of aromatic molecules with each other.
- **π Donor-Acceptor Interactions:** interaction between low energy empty orbital (acceptor) and a high energy filled orbital (donor). (εικόνα 2)
- **Anion-π Interactions:** interaction of anion with π system



**Εικόνα 1**

Polar π interaction between water molecule and benzene

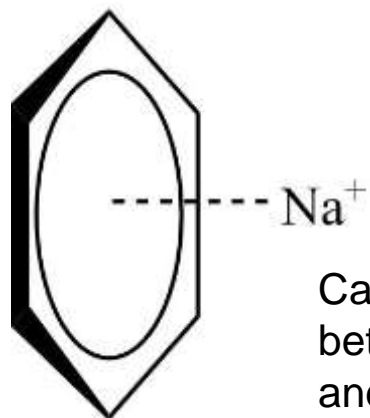
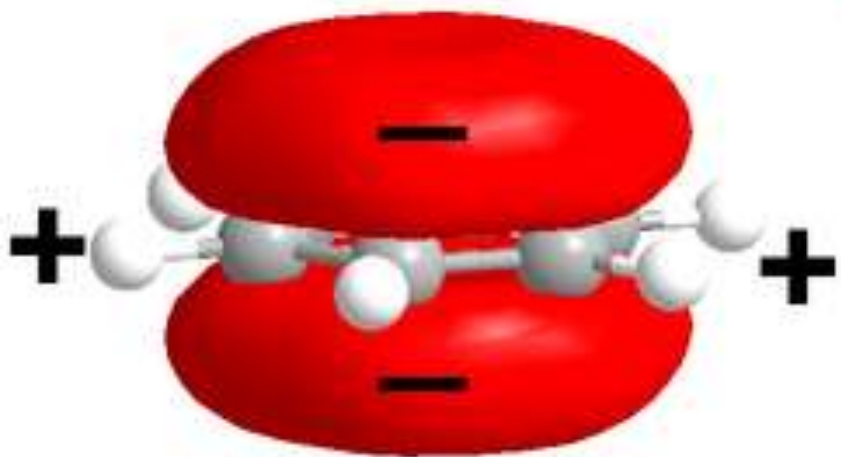


**Εικόνα 2**

Donor acceptor interaction between hexamethylbenzene (donor) and tetracyanoethylene (acceptor)

# Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

**Cation-π interaction** is a noncovalent molecular interaction between the face of an electron-rich π system (e.g. benzene, ethylene) with an adjacent cation (e.g.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). This unusual interaction is an example of noncovalent bonding between a monopole (cation) and a quadrupole (π system). Cation-π interaction energies are of the same order of magnitude as hydrogen bonds or salt bridges and play an important role in molecular recognition.



Cation-π interaction between benzene and a sodium cation.

**Benzene**, the model π system has no permanent dipole moment as the contributions of the weakly polar carbon-hydrogen bonds cancel due to molecular symmetry. However, the electron-rich π system above and below the benzene ring hosts a partial negative charge. In order to counterbalance this sandwiching negative charge, a positive charge is associated within the plane in which all benzene atoms lie. An electric quadrupole (a pair of dipoles, which do not cancel each other) results. The negatively charged π system can then interact favorably with positively charged ions.

## Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

The cation-π interaction is comparable in strength to hydrogen bonding and can, in some cases, be **a decisive intermolecular force**.

Several criteria influence the strength of the bonding:

- **the nature of the cation,**

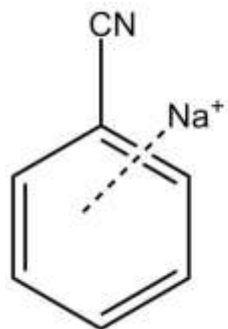
From electrostatics (Coulomb's law), smaller and more positively charged cations lead to larger electrostatic attraction. The following table shows a series of Gibbs free energy changes for the interaction of benzene with several alkaline metals in the gas phase. The influence of the ionic radius,  $r_{\text{ion}}$ , is evident.

M <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>
<b>-ΔG (kcal/mol)</b>	38	27	19	16
<b>r<sub>ion</sub></b>	76	102	138	152

# Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

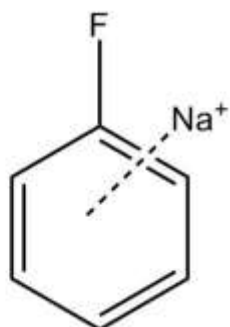
criteria influence the strength of the bonding:

- the substituents on the  $\pi$  system

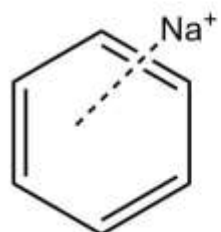


15.7

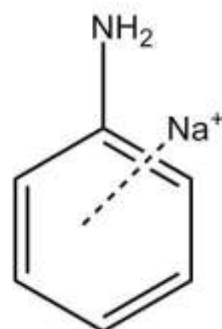
electron withdrawing



22.0



27.1



31.8

electron donating

Binding energy (in kcal/mol) for  $\text{Na}^+$  to benzene with prototypical substituents

- Influence of the solvent

Any intermediating solvent molecule will attenuate the effect, which is why it becomes less pronounced with increasing solvent polarity

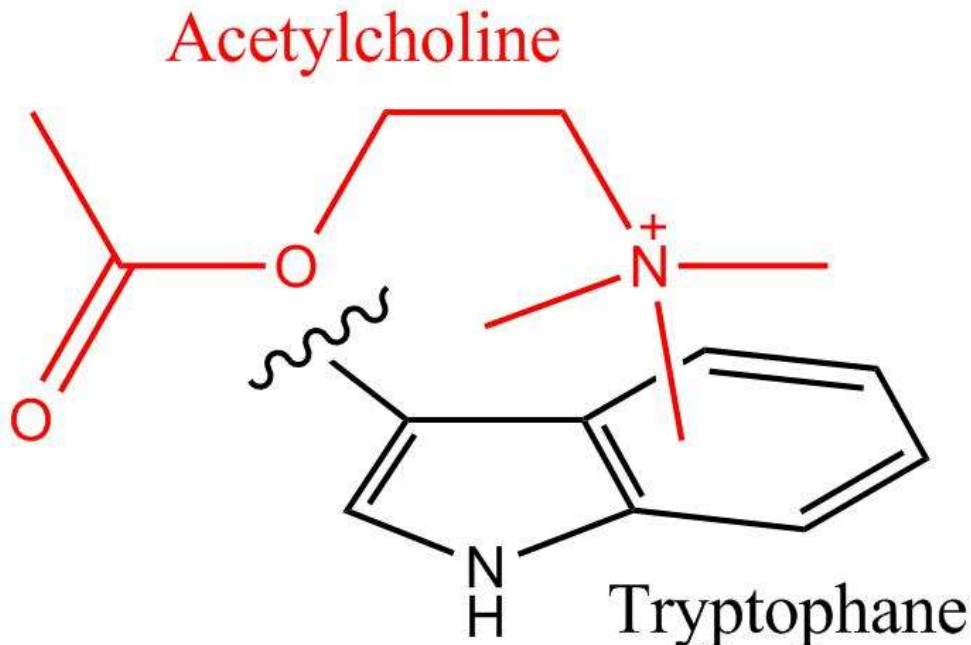
# Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

## Cation-π Interaction in Nature

Nature's building blocks consist of aromatic moieties, too.

**Amino acid side chains** of tryptophan and tyrosine or the DNA bases are capable of binding to cationic species (not only metal ions, but also charged amino acid side chains, ...).

**Therefore, cation-π interactions can play an important role in stabilizing the three dimensional structure of a protein.**

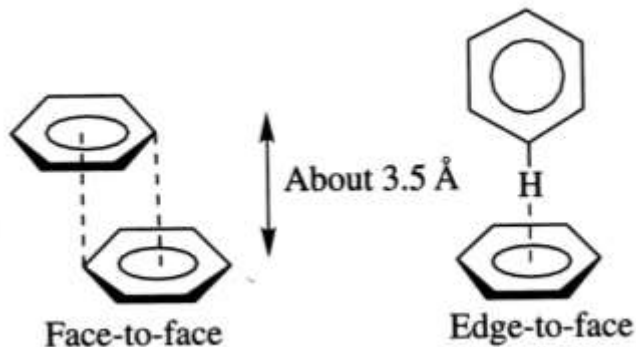


An alternative role of the cation-π interaction is seen in the **nicotinic acetylcholine receptor** which binds its endogenous ligand, acetylcholine (a positively charged molecule), via a cation-π interaction to the quaternary ammonium

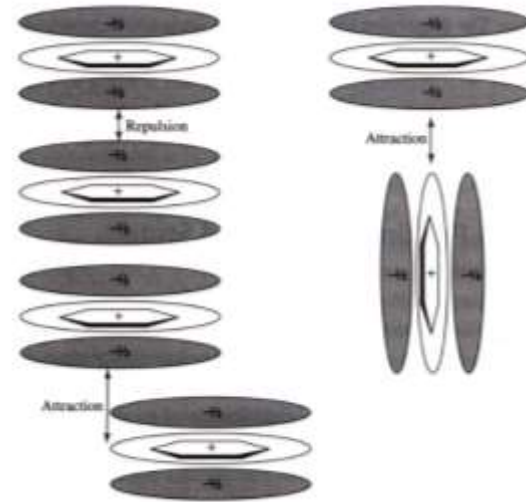
## ***π – π επιστοίβαγμα (stacking) (0-50 kJ mol<sup>-1</sup>)***

Οι αλληλεπιδράσεις π – π stacking είναι **ασθενείς ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις που εμφανίζονται μεταξύ συστημάτων που περιέχουν αρωματικούς δακτύλιους**. Η αλληλεπίδραση γίνεται μεταξύ περιοχών με ‘πλούσια’ ηλεκτρονική πυκνότητα και περιοχών με ‘φτωχή’ ηλεκτρονική πυκνότητα.

Δύο είναι οι γενικοί τύποι της π-π επιστοίβαξης: **‘face-to-face’** και **‘edge-to-face’** αν και πληθώρα διατάξεων με ενδιαμέση γεωμετρία είναι γνωστή. Μεταξύ δακτυλίων προσανατολισμένων κατά face-to-face ή edge-to-face αναπτύσσονται ελκτικές αλληλεπιδράσεις.



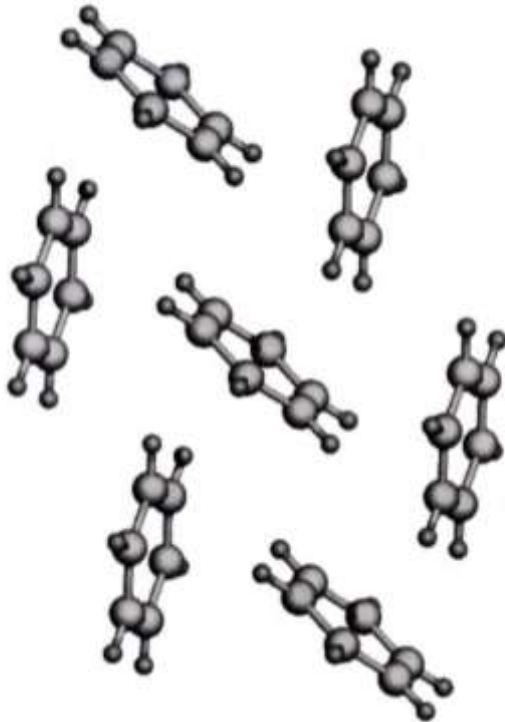
Οι δύο συνηθέστεροι τύποι π-π επιστοίβαξης. Στο face-to-face mode παρατηρείται μετατόπιση (επιστοίβαξη σε πλήρη στοίχιση είναι απωστική)



**αλληλεπίδραση π-quadrupoles**

## **$\pi - \pi$ επιστοίβαγμα (*stacking*) ( $0-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ )**

**Edge-to-face** αλληλεπιδράσεις μπορούν να θεωρηθούν ως ασθενείς μορφές υδρογονικών δεσμών μεταξύ των ελαφρώς υπολειπόμενων ηλεκτρονίων ατόμων υδρογόνου του ενός αρωματικού δακτυλίου και το πλούσιο σε ηλεκτρονική πυκνότητα  $\pi$ -νέφος του άλλου. Πολλοί μικροί αρωματικοί υδατάνθρακες όπως το βενζόλιο κρυσταλλώνουν με τη **χαρακτηριστική μοριακή διεύθεση 'ψαροκόκαλου (herring-bone)'** μεγιστοποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις 'edge-to-face' επαφές

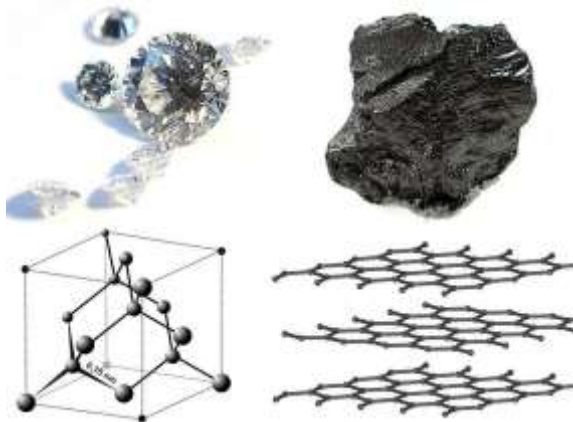
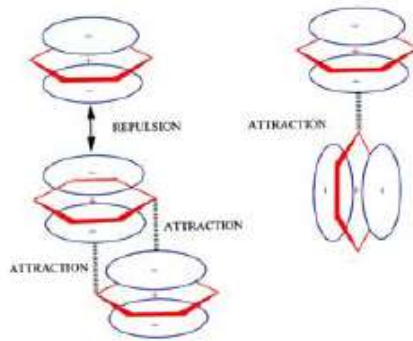


Κρυσταλλική δομή με ακτίνες-Χ του βενζολίου που διευθετείται σύμφωνα με το μοτίβο ψαροκόκαλου εξαιτίας των edge-to-face αλληλεπιδράσεων



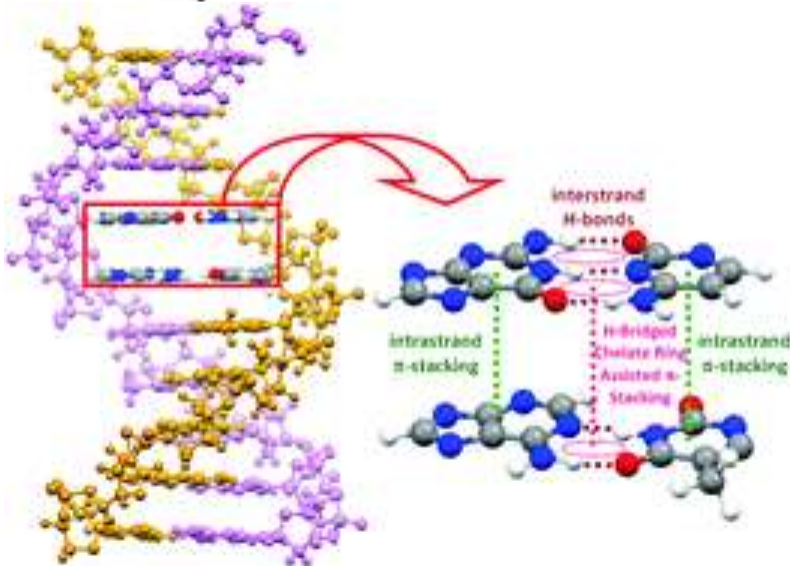
# π – π επιστοίβαγμα (*stacking*) ( $0-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ )

## face-to-face π-stacking



Οι **face-to-face** π-stacking αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για την ικανότητα του γραφίτη να 'γλιστράει'.

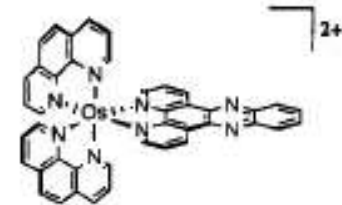
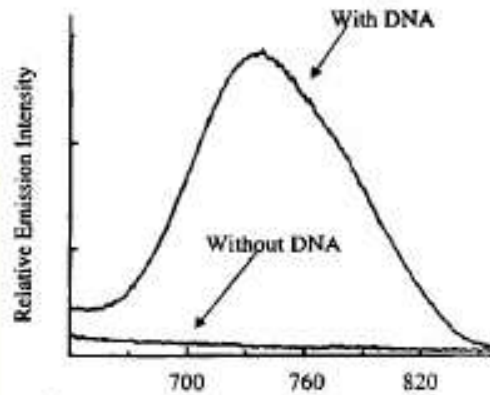
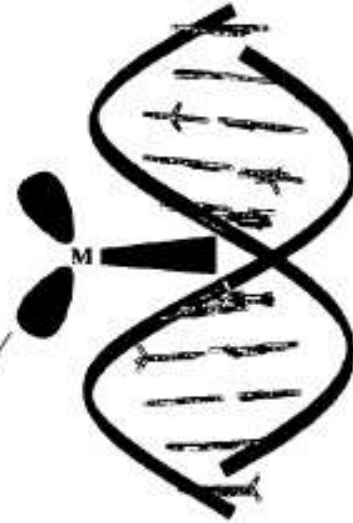
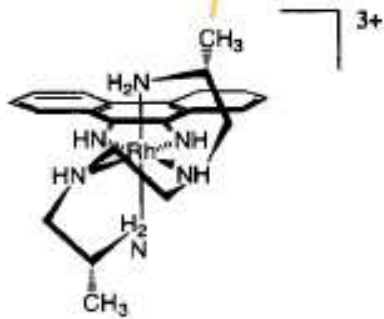
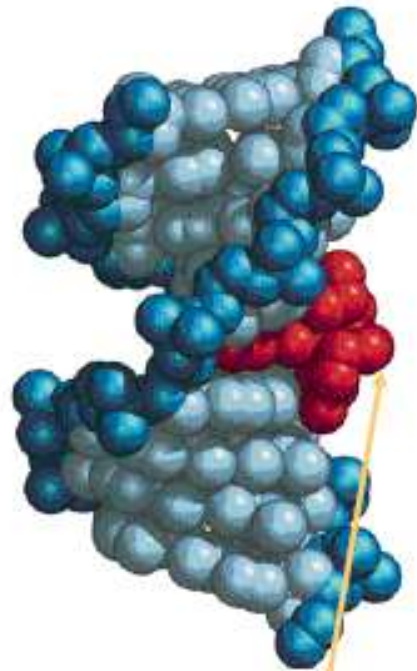
Το διαμάντι και ο γραφίτης είναι δύο αλλότροπα του άνθρακα: καθαρές μορφές του ίδιου στοιχείου με διαφορετική δομή.



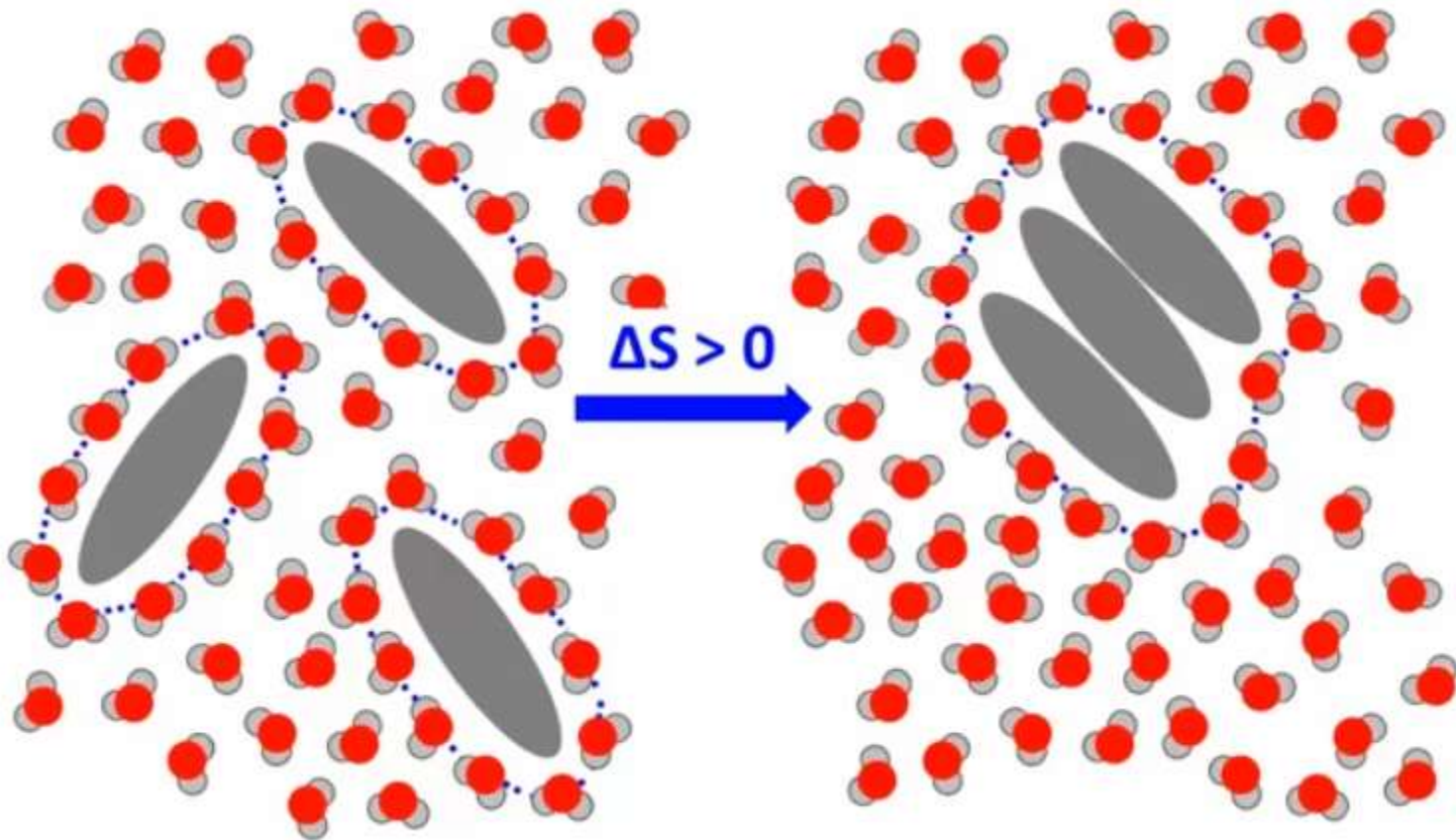
Παρόμοιες π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων των ζεύγων των νουκλεοβάσεων βοηθούν στη σταθεροποίηση της διπλής έλικας του DNA.

# $\pi - \pi$ stacking

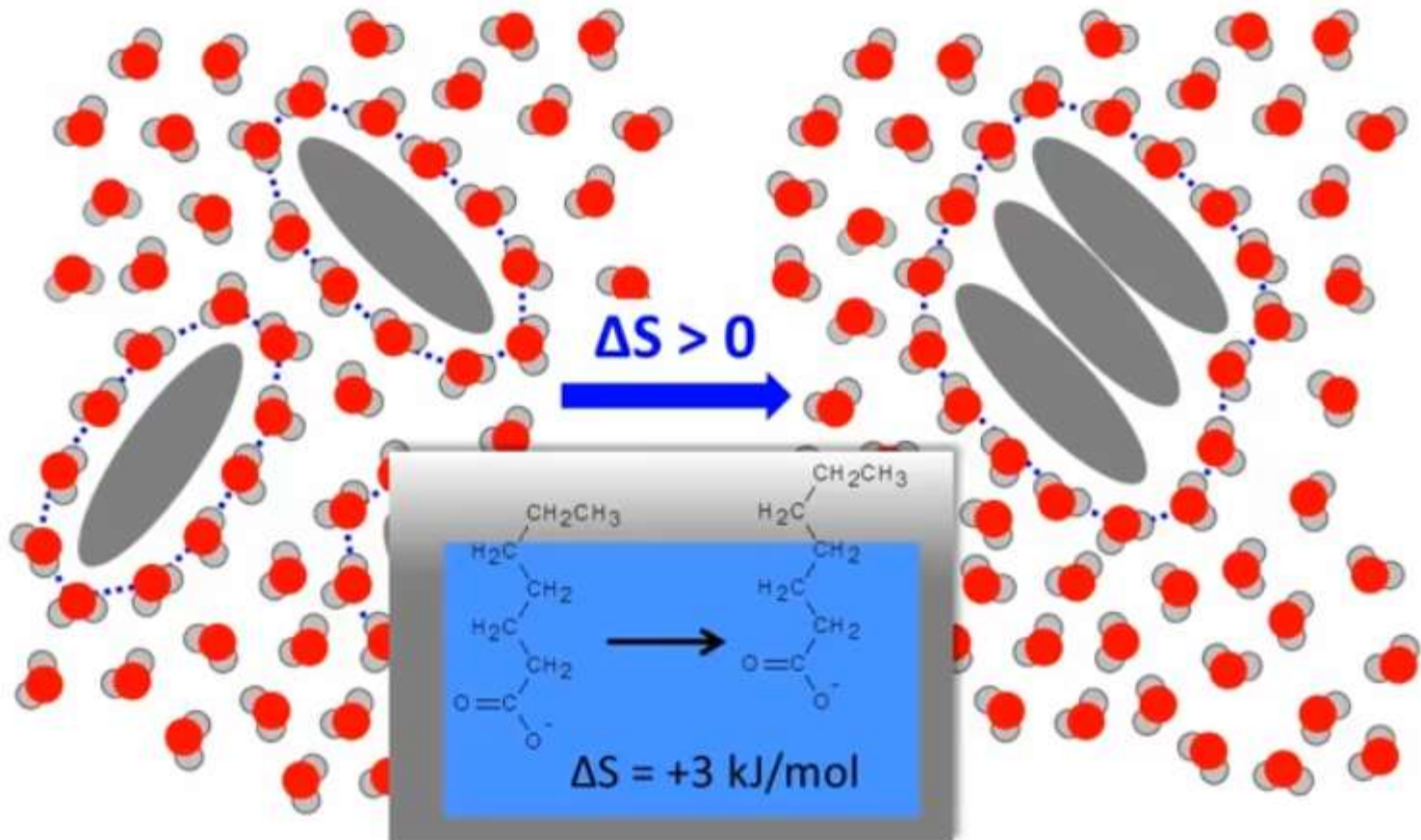
## DNA Intercalation



# Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις



# Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

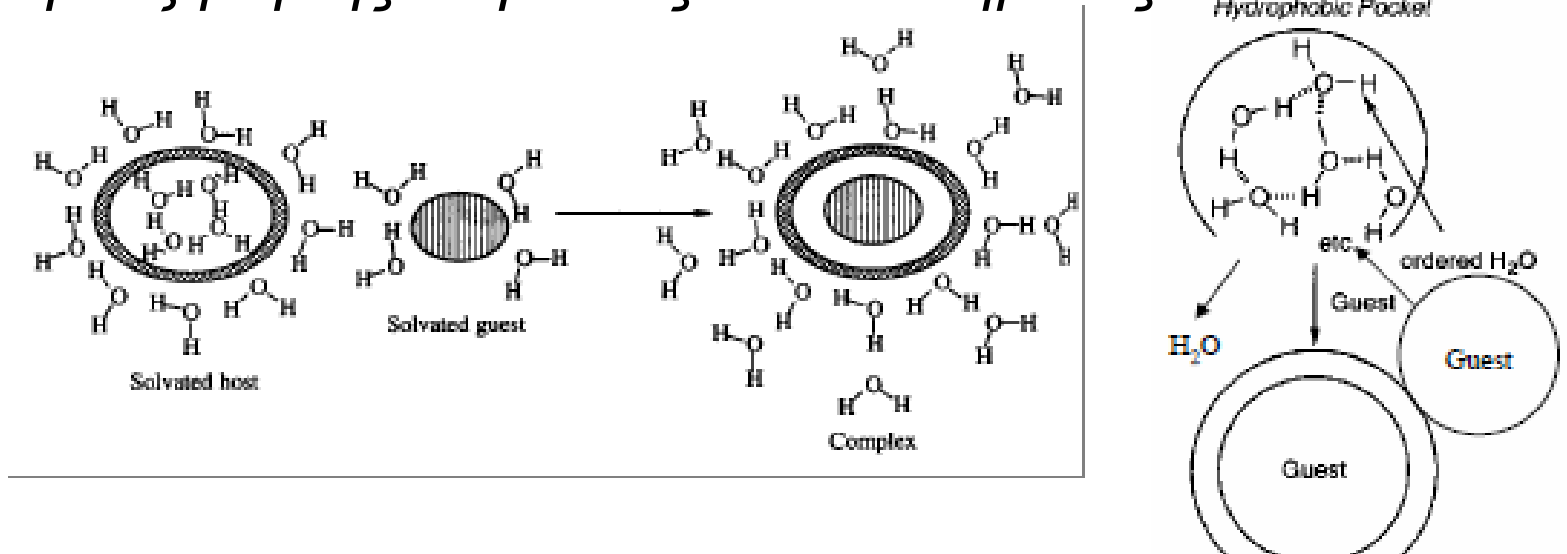


# Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

Είναι οι κατευθυντήριες δυνάμεις (specific driving forces) που συνδέουν μη-πολικούς εταίρους σε υδατικό διάλυμα.

## Εντροπικός όρος

Τα μόρια του νερού γύρω από τη μη πολική επιφάνεια μιας υδροφοβικής κοιλότητας σχηματίζουν μια δομημένη διάταξη. Κατά το σχηματισμό συμπλόκου αυτά τα μόρια νερού απελευθερώνονται και αποδιατάσσονται με αποτέλεσμα την *ευνοϊκή αύξηση της εντροπίας του συστήματος*.



# Υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις

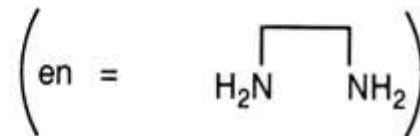
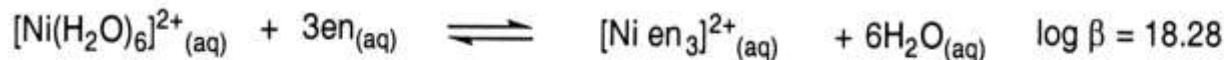
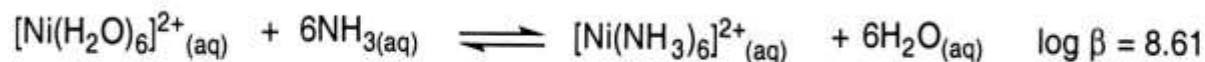
## Ενθαλπικός όρος

Οι δεσμοί υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ελευθέρων μορίων νερού είναι ισχυρότεροι από τις αλληλεπιδράσεις των μορίων νερού με τις απολικές περιοχές του ξενιστή. Όταν τα μόρια νερού που περιέχονται σε μια υδρόφοβη κοιλότητα του ξενιστή απελευθερώνονται κινούμενα στις κυρίως περιοχές του διαλύτη το δίκτυο των δεσμών υδρογόνου μεγιστοποιείται και το σύστημα αποκτά ευνοϊκότερη ενθαλπία πράγμα που εμφανίζεται ως μια κατευθυντήρια (ενθαλπική) δύναμη που οδηγεί στον εγκλεισμό του ξενιζόμενου μορίου στην υδροφοβική κοιλότητα. Με αυτή τη λογική σχεδιάζονται υποδοχείς, όπως οι κυκλοφάνες και οι κυκλοδεξτρίνες, με υδροφοβικές εσωτερικές κοιλότητες για τον εγκλεισμό οργανικών ξενιζόμενων μορίων σε υδατικό διάλυμα.

## Παράδειγμα: Χηλικός εγκλεισμός

Χηλικός εγκλεισμός (chelate effect) παρατηρείται όταν ένα σύμπλοκο περιέχει χηλικούς δακτυλίους και εμφανίζει αυξημένη σταθερότητα συγκριτικά με ένα υπερμοριακό σύστημα που έχει λιγότερους ή δεν έχει κανένα τέτοιο χηλικό δακτύλιο.

**Παράδειγμα:** σύγκριση δύο διαφορετικών προσδετών: αιθυλενοδιαμινή (ethylene diamine) και αμμωνία.



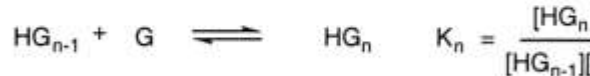
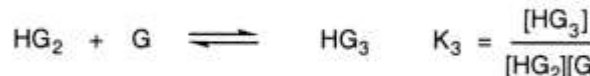
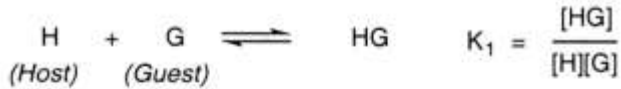
Chelating ligands bind metal ions more strongly.

Το μεταλλικό σύμπλοκο που περιέχει διδοντική αιθυλενοδιαμινή [*bidentate* ethylene diamine (1,2-diaminoethane)] είναι κατά περίπου **δέκα τάξεις μεγέθους** σταθερότερο από εκείνο που δεν έχει χηλικούς προσδέτες.

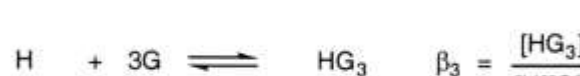
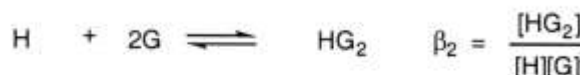
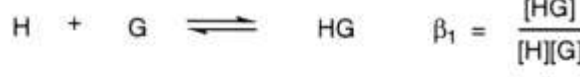
# Παράδειγμα: Χηλικός εγκλεισμός

θερμοδυναμική θεώρηση συμπλόκων:

Stepwise Binding Constants:



Overall Binding Constants:



Therefore:

$$\beta_n = \prod_1^n K_n \quad [\text{e.g. } \beta_3 = K_1 \times K_2 \times K_3]$$

Definition of stepwise (K) and overall (β) binding constants.

και της ελεύθερης ενέργειας Gibbs  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = - RT \ln \beta \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2)$$

Αύξηση της συνολικής σταθεράς σύνδεσης ( $\beta$ ) αντιστοιχεί σε **πιο αρνητική τιμή** (μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή αρνητική τιμή) της  $\Delta G^\circ$  (εξ. 1).

Αυτό μπορεί να συμβεί επειδή η συμπλοκοποίηση προσφέρει **είτε πιο αρνητικές τιμές στην ενθαλπία  $\Delta H^\circ$  είτε πιο θετικές τιμές στην εντροπία  $\Delta S^\circ$**  (εξ. 2).



# Παράδειγμα: Χηλικός εγκλεισμός

## Εντροπικός παράγοντας:

Όταν ο προσδέτης είναι αμμωνία, έξι μόρια προσδέτη αντικαθιστούν έξι μόρια νερού και έτσι ο αριθμός των ανεξαρτήτων χημικών σωματιδίων στο διάλυμα παραμένει ο ίδιος. Όταν, όμως, ο προσδέτης είναι αιθυλενοδιαμινή που είναι διδοντική χρειάζονται μόνο τρεις προσδέτες για να αντικαταστήσουν τα έξι μόρια νερού. Αποτέλεσμα αυτού είναι να αυξάνεται ο αριθμός των ανεξάρτητων σωματιδίων στο σύστημα (αύξηση αταξίας) επομένως να αυξάνει η εντροπία του συστήματος  $\Delta S^\circ$  και σύμφωνα με την εξίσωση 2 να ελαττώνεται η  $\Delta G^\circ$ .

## Ενθαλπικός παράγοντας:

Στο ίδιο παράδειγμα και ενθαλπικοί παράγοντες παίζουν κάποιο ρόλο. Στην περίπτωση που προσδέτης είναι η αμμωνία οι πολικές αμινομάδες είναι καλά διαχωρισμένες. Στην περίπτωση, όμως, της αιθυλενοδιαμινής οι πολικές αμινομάδες ( $-NH_2$ ) συνδέονται ομοιοπολικά υπερνικώντας ένα μέρος της αμοιβαίας άπωσης και δημιουργώντας τελικά μια ευνοϊκότερη ενεργειακά ένωση σύνταξης.

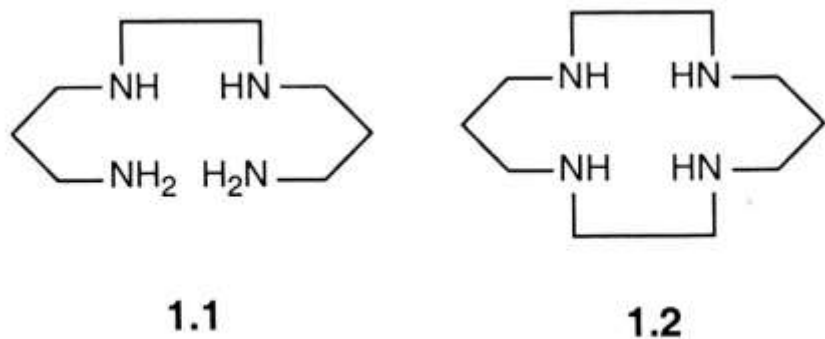
Ένας ακόμη παράγοντας σταθερότητας του συμπλόκου της αιθυλενοδιαμινής:

Η αύξηση της αλκαλικότητας (βασικότητας) και επομένως της ικανότητας πρόσδεσης μετάλλου, των αμινομάδων της αιθυλενοδιαμινής που προκύπτει από το επαγωγικό φαινόμενο της γέφυρας αλκυλίων.

# Παράδειγμα: Μακροκυκλικός εγκλεισμός

Κατά τον μακροκυκλικό εγκλεισμό παρατηρείται αυξημένη θερμοδυναμική σταθερότητα των μακροκυκλικών συστημάτων συγκριτικά με τα άκυκλα ανάλογά τους.

**Παράδειγμα:** ο εγκλεισμός ψευδαργύρου Zn (II) από ένα άκυκλο (1.1) και ένα μακροκυκλικό προσδέτη (1.2):



1.1

1.2

Acyclic and macrocyclic aza-ligands.

	1.1	1.2
log K	11.25	15.34
- $\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	44.4	61.9
$\Delta S^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	66.5	85.8

**Πίνακας 1.** Θερμοδυναμικές παράμετροι σχηματισμού συμπλόκων ψευδαργύρου με μακροκυκλικούς και άκυκλους άζα-προσδέτες στους 25 °C.

- Ο μακροκυκλικός εγκλεισμός έχει ως αποτέλεσμα **αύξηση της σταθερότητας του συμπλόκου κατά 4 τάξεις μεγέθους**. Η αύξηση αυτή προκαλείται από ένα συνδυασμό εντροπικών και ενθαλπικών παραγόντων.

# Παράδειγμα: *Μακροκυκλικός εγκλεισμός*

Σε άλλες περιπτώσεις συμπλοκοποίησης οι ενθαλπικοί παράγοντες έχουν πρωτεύουσα σημασία και σε άλλες πρωταγωνιστούν οι εντροπικοί.

Συχνότερα στις περιπτώσεις *μακροκυκλικού εγκλεισμού κυρίαρχη είναι η συνεισφορά των ενθαλπικών παραγόντων.*

## **Ενθαλπικός παράγοντας**


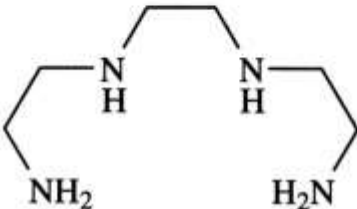
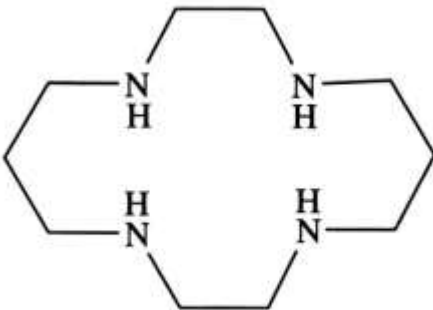
Οι μακροκυκλικοί ξενιστές είναι λιγότερο επιδιαλυτωμένοι (less heavily solvated) από τους ανάλογους άκυκλους ξενιστές και γι' αυτό απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την αποδιαλύτωση τους (desolvation). Ο σχηματισμός, επομένως, της ενώσεως ένταξης είναι ευνοϊκότερος ενθαλπικά για τους μακροκυκλικούς ξενιστές.

## **Εντροπικός παράγοντας**

Επίσης, οι άκυκλοι ξενιστές είναι περισσότερο εύκαμπτοι συγκριτικά με τους ανάλογους μακροκυκλικούς ξενιστές. Η αποδιάταξη αυτή η οποία χάνεται με το σχηματισμό συμπλόκου «κοστίζει» περισσότερο εντροπικά στους εύκαμπτους άκυκλους ξενιστές. Οι άκυκλοι ξενιστές στη δομή του συμπλόκου αποκτούν μεγαλύτερη οργάνωση σε σχέση με την πρό-συμπλόκου αποδιατεταγμένη διαμόρφωσή τους με αποτέλεσμα την ελάττωση της εντροπίας του συστήματος. Η ελάττωση αυτή είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με από αυτή που παρατηρείται σε σύμπλοκα μακροκυκλικών ξενιστών.

## ΑΣΚΗΣΗ

Οι θερμοδυναμικές παράμετροι για την αντίδραση πρόσδεσης  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  σε διάφορους προσδέτες (υδατικό διάλυμα,  $25^\circ\text{C}$ ) δίνονται στον ακόλουθο πίνακα. Υπολογίστε τις σταθερές σύνδεσης ( $\log K$ ) για τα προκύπτοντα σύμπλοκα μεταλλικού ιόντος – προσδέτη. Εξηγήστε τις παρατηρούμενες διαφορές στη σταθερότητα.

Ligand	$\Delta H^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$T\Delta S^\circ$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
	-105	7.1
	-90.4	24.3
	-76.6	64.0

# Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

## Στερικές απώσεις

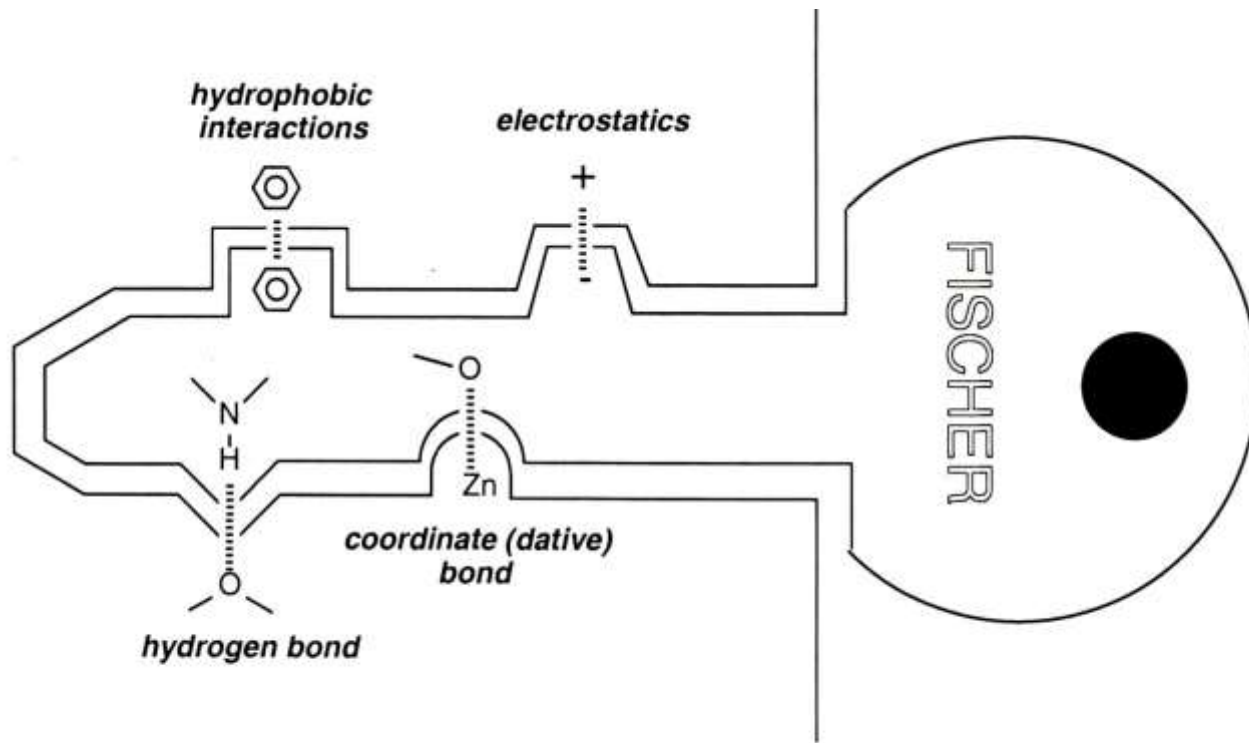
Ελαττώνουν τις αλληλεπιδράσεις αφού δύο μόρια δεν μπορούν να καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο. Σύμφωνα, όμως, με την αναλογία «κλειδί-κλειδαριάς» παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα των υποδοχέων ως προς τα υποστρώματα και στη σταθερότητα συγκεκριμένων συμπλόκων. Οι δυνάμεις που περιγράφονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν ξεχωριστά αλλά τις περισσότερες φορές στην υπερμοριακή χημεία συναντάμε συνδυασμό αυτών των δυνάμεων ώστε να επιτυγχάνεται η εκλεκτικότητα και η κατάλληλη μορφή (selectivity and tunability) των σχεδιαζόμενων υποδοχέων αλλά και η σταθερότητα του σχηματιζόμενου συμπλόκου.

- **Steric Effect:** Represent the structural changes triggered by repulsion between functional groups within the same or neighbouring molecules.

### *close packing*

In the solid state (crystal) structures need to achieve a close packed arrangement. This is a significant driving force.

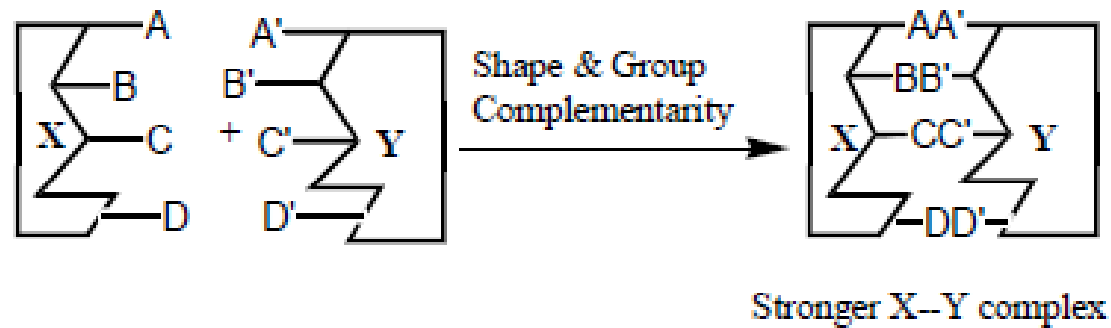
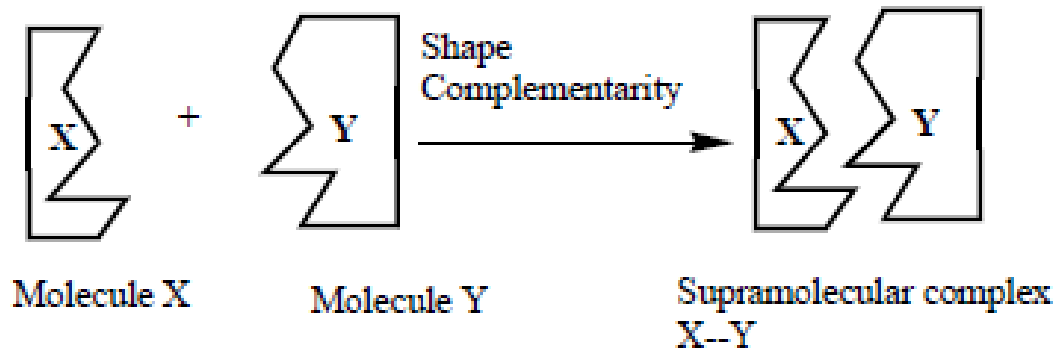
Think of TETRIS...



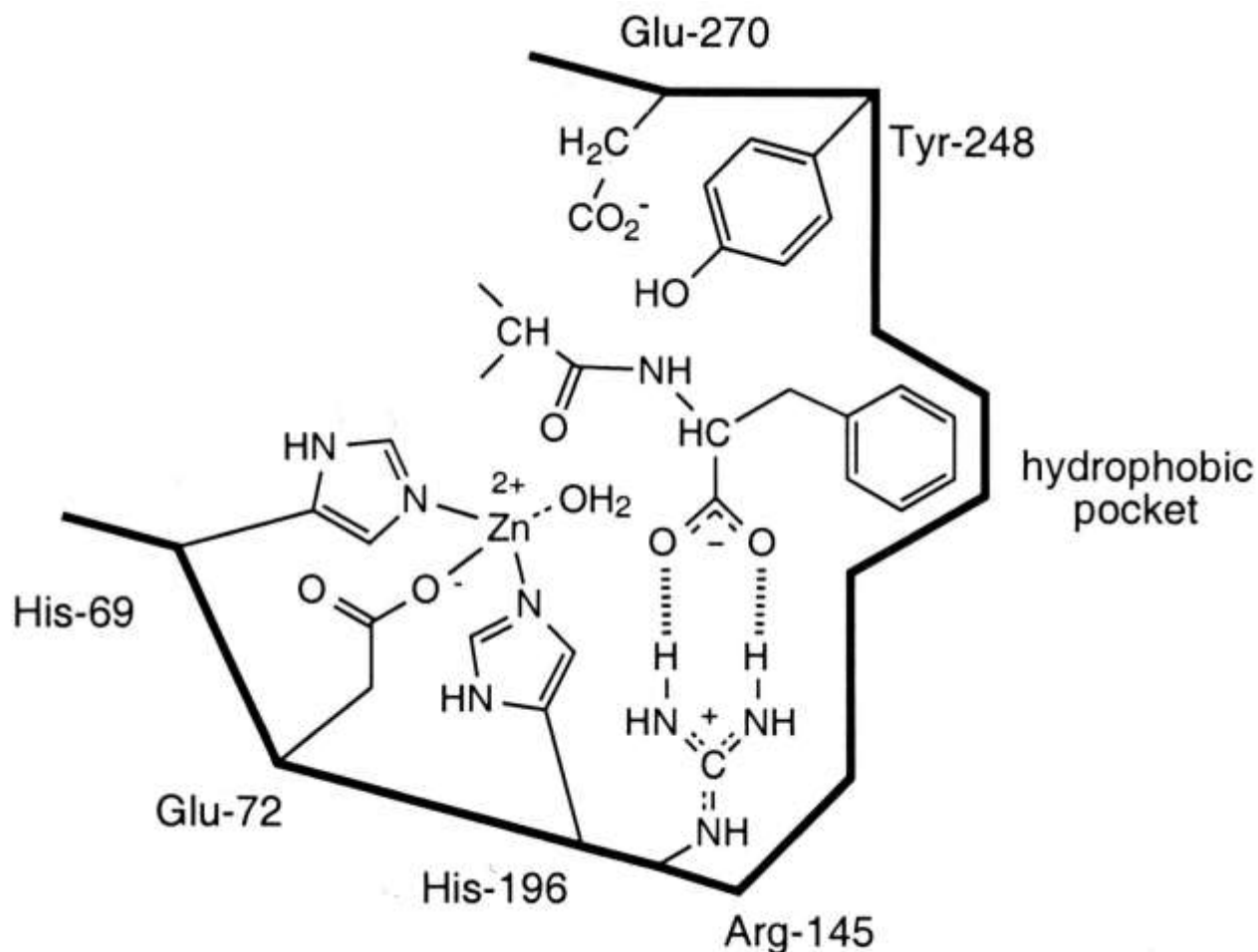
The lock and key principle: receptor sites in the host (lock) are complementary to the guest (key)

**Αρχή του 'κλειδιού και της κλειδαριάς' ('Lock and Key' principle). Ο Emil Fischer περιέγραψε αυτήν την ιδέα το 1894. Οι περιοχές πρόσδεσης στον ξενιστή – 'κλειδαριά' (host – 'lock') είναι συμπληρωματικές του ξενιζόμενου – 'κλειδί' (guest – 'key') στερικά και ηλεκτρονιακά.**

# Μοριακή αναγνώριση



# Μοριακή αναγνώριση



The active site of carboxypeptidase-A with a bound peptide chain.



## Μοριακή αναγνώριση (Αναγνώριση, Πληροφορία, Συμπληρωματικότητα)

Η μοριακή αναγνώριση προσδιορίζεται από την **ενέργεια και την πληροφορία** που εμπλέκονται στην επιλογή και στην πρόσδεση υποστρωμάτων ( $\sigma$ ) σε δεδομένο υποδοχέα ( $\rho$ ).

Η απλή πρόσδεση δεν αποτελεί αναγνώριση αν και συχνά θεωρείται ως τέτοια.

- Η αναγνώριση είναι πρόσδεση που γίνεται για κάποιο σκοπό όπως και οι υποδοχείς είναι προσδέτες με κάποιο σκοπό.
- Εφαρμόζει μία πρότυπη διαδικασία αναγνώρισης μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που είναι δομικά καλώς ορισμένες.
- Η πρόσδεση του  $\sigma$  στο  $\rho$  σχηματίζει ένα σύμπλοκο ή υπερμόριο που χαρακτηρίζεται (θερμοδυναμικά και κινητικά) από **σταθερότητα και εκλεκτικότητα** που προσδιορίζονται από τις ποσότητες ενέργειας και πληροφορίας που χρησιμοποιήθηκαν για τον σκοπό αυτό.

## Μοριακή αναγνώριση (Αναγνώριση)

- Ένας υποδοχέας χαρακτηρίζεται, εκτός από το **μέγεθος και το σχήμα του**, και από τις διαστάσεις που δρα (**dimensionality**), την συνεκτικότητα (**connectivity**) και την κυκλική τάξη (**cyclic order**) της δομής του.
- **Η διαμόρφωση του, η χειρομορφία και η δυναμική συμπεριφορά** του συμμετέχουν στο παιχνίδι της μοριακής αναγνώρισης.
- Οι περιοχές πρόσδεσης χαρακτηρίζονται από τις **ηλεκτρονιακές τους ιδιότητες** (φορτίο, πολικότητα, πολωσιμότητα, van der Waals αλληλεπιδράσεις), **το μέγεθός, το σχήμα, το πλήθος και τη διευθέτησή τους** στο πλαίσιο του υποδοχέα όπως και την πιθανή **δραστηκότητα** τους που μπορεί να επιτρέπει να λαμβάνουν χώρα μαζί με την συμπλοκοποίηση και άλλες διεργασίες (όπως πρωτονίωση, αποπρωτονίωση, οξείδωση και αναγωγή).

## Μοριακή αναγνώριση (Αναγνώριση)

- Το στρώμα του υποδοχέα που πλαισιώνει το σ παίζει ρόλο αν το "πάχος" του είναι μικρό (δομή με λιγότερες των τριών διαστάσεων), αν είναι **λιπό- ή υδρόφιλο και μέσω της συνολικής πολικότητας του**.
- Επιπλέον, **η σταθερότητα και η εκλεκτικότητα εξαρτώνται από το μέσο** και προκύπτουν από μια λεπτή ισορροπία μεταξύ επιδιαλύτωσης (τόσο του ρ όσο και του σ) και συμπλοκοποίησης (που σημαίνει "επιδιαλύτωση" του σ από το ρ).
- Τέλος, για σύμπλοκα που φέρουν ηλεκτρικό πεδίο, οι **εξαρτώμενες από το μέσο αλληλεπιδράσεις κατιόντος-ανιόντος** επηρεάζουν σημαντικά την σταθερότητα πρόσδεσης και την εκλεκτικότητα.

## Μοριακή αναγνώριση (Πληροφορία)

Η μοριακή αναγνώριση σχετίζεται με αποθήκευση πληροφοριών των συμπλεκόμενων μορίων η οποία μπορεί πάλι να ανακτηθεί (*read out*) από το σχηματιζόμενο υπερμόριο.

Πληροφορία μπορεί να είναι **αποθηκευμένη** στην αρχιτεκτονική του υποδοχέα, στις περιοχές πρόσδεσης αλλά και αυτές που πλαισιώνουν το προσδεμένο σ.

Η πληροφορία **ανακτάται (*read out*)** από το ρυθμό σχηματισμού και διαχωρισμού του υπερμορίου. (σ.σ. deconvolution of interactions, solvent effects etc)

### **Επιστήμη χημικής πληροφορίας ή μοριακή πληροφορική**

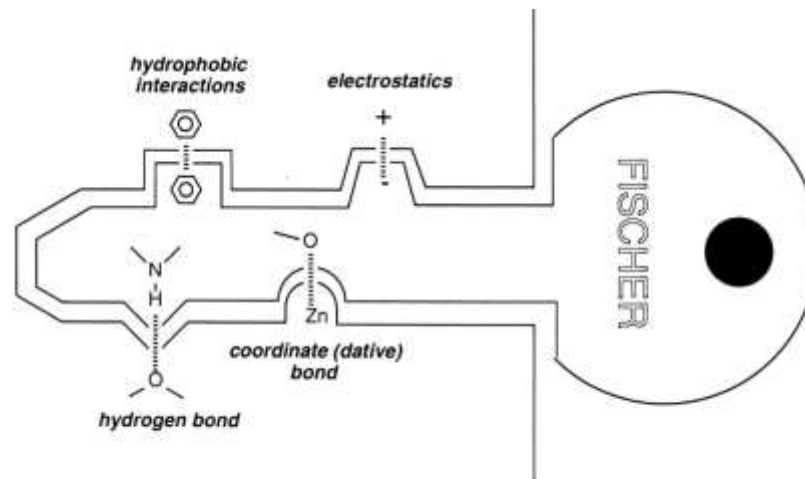
Η **πληροφορία** είναι λέξη κλειδί για την υπερμοριακή χημεία και μάλιστα η πιο γενική και θεμελιώδης αφού αποτελεί το κοινό νήμα που διατρέχει όλο το πεδίο. Από αυτή την σκοπιά, η υπερμοριακή χημεία μπορεί να θεωρηθεί επιστήμη χημικής πληροφορίας ή μοριακή πληροφορική που ασχολείται με τη μοριακή αποθήκευση και υπερμοριακή ανάκτηση και επεξεργασία της πληροφορίας μέσω των δομικών και μεταβλητών χαρακτηριστικών των μορίων και των υπερμορίων.

## Μοριακή αναγνώριση (Συμπληρωματικότητα)

Η αναγνώριση συνεπάγεται **συμπληρωματικότητα** στη γεωμετρία και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συνδυαζόμενων μερών.

Απαιτείται η πληροφορία που περιέχεται σε ένα υποδοχέα να είναι η βέλτιστη αναφορικά σε ένα δεδομένο υπόστρωμα. Αυτό ισοδυναμεί με μια **γενική αρχή διπλής συμπληρωματικότητας** που εκτείνεται σε **ενεργειακά και σε γεωμετρικά χαρακτηριστικά** όπως αναπαρίστανται και στην ιδέα του στερικού συνταιριάσματος "κλειδαριά-κλειδί" που προτάθηκε από τον Emil Fischer.

Η λέξη που πρότεινε ο J-M Lehn για τα συμπληρωματικά μέρη είναι **πληρωμερή (pleromers)** (από τις ελληνικές λέξεις πλήρωμα: complement και μέρος: part).



The lock and key principle: receptor sites in the host (lock) are complementary to the guest (key)

## Μοριακή αναγνώριση (Εκλεκτική αναγνώριση)

Η ιδιαίτερη **εκλεκτική αναγνώριση** από ένα υποδοχέα  $\rho$  χαρακτηρίζεται από μεγάλη διαφορά μεταξύ των ελευθέρων ενεργειών πρόσδεσης ενός δεδομένου υποστρώματος  $\sigma$  και άλλων υποστρωμάτων. Για να επιτευχθεί μια τέτοια διαφορά στην πρόσδεση θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν διάφοροι παράγοντες, όπως:

1) **στερική** (σχήμα και μέγεθος) **συμπληρωματικότητα** μεταξύ  $\sigma$  και  $\rho$ .

2) **συμπληρωματικές αλληλεπιδράσεις**, δηλ. παρουσία συμπληρωματικών περιοχών πρόσδεσης (ηλεκτροστατικές όπως, θετικό/αρνητικό, φορτίο/δίπολο, δίπολο/δίπολο, δότης/αποδέκτης υδρογονικού δεσμού κλπ) και σε κατάλληλη διεύθυνση πάνω στο  $\rho$  και στο  $\sigma$  ώστε να επιτυγχάνεται συμπληρωματική κατανομή ηλεκτρονίων και πυρήνων (ηλεκτροστατικές, δεσμοί υδρογόνου και van der Waals).

3) **μεγάλες περιοχές επαφής** ώστε να περιέχουν:

4) **πολλαπλές περιοχές αλληλεπιδράσεων**, αφού οι μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις είναι ασθενείς

5) **ισχυρή συνολική πρόσδεση**. Παρ' όλο που η σταθερότητα του συμπλόκου δεν συνδέεται επί της αρχής με την υψηλή εκλεκτικότητα συνήθως την επηρεάζει σημαντικά. Οι διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια πρόσδεσης είναι μεγαλύτερες όταν η πρόσδεση είναι ισχυρή. Μεγάλη ικανότητα πρόσδεσης (που σημαίνει ότι το προσδεδεμένο μέρος του  $\sigma$  είναι μεγαλύτερο από το ελεύθερο) απαιτεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Επομένως για την επίτευξη αποτελεσματικής αναγνώρισης (μεγάλης σταθερότητας και υψηλής εκλεκτικότητας) απαιτείται ισχυρή πρόσδεση του  $\sigma$  από το  $\rho$ .

# Μοριακή αναγνώριση

## Επίδραση του μέσου - Medium effect

Η επίδραση του μέσου (*medium effect*) παίζει σημαντικό ρόλο μέσω των αλληλεπιδράσεων των μορίων του διαλύτη με το  $\rho$  και το  $\sigma$  όπως και μεταξύ τους. Τα δύο μέρη ( $\rho$  και  $\sigma$ ) θα πρέπει να παρουσιάζουν γεωμετρικά ταιριαστές υδροφοβικές/υδροφοβικές ή υδροφιλικές/υδροφιλικές (γενικότερα διαλυτοφιλικές, διαλυτοφοβικές) περιοχές.

## Θετική - Αρνητική αναγνώριση

Ο διαχωρισμός γίνεται σύμφωνα με το αν η διάκριση διαφορετικών υποστρωμάτων από ένα συγκεκριμένο υποδοχέα κυριαρχείται από ελκτικές ή απωστικές-στερικές αλληλεπιδράσεις αντίστοιχα.

## Μοριακή αναγνώριση στα βιολογικά συστήματα

Αποτελεί την πιο πολύπλοκη έκφραση μοριακής αναγνώρισης και οδηγεί σε πρόσδεση υψηλής εκλεκτικότητας που επιτελεί λειτουργίες όπως δραστηκότητα, μεταφορά, ρύθμιση και άλλες. Η μελέτη αυτών των συστημάτων είναι διαφωτιστική για την κατανόηση των βασικών αρχών και δίνει έμπνευση για το σχεδιασμό προτύπων συστημάτων και αβιοτικών υποδοχέων.