

Η φύση των υπερμοριακών αλληλεπιδράσεων

Όπως τα άτομα αλληλεπιδρούν με γειτονικά άτομα με ισχυρές δυνάμεις που αποτελούν τους χημικούς δεσμούς έτσι και τα μόρια αλληλεπιδρούν μεταξύ τους μέσω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων.

Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, οι μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων είναι η κόλλα που ευθύνεται για το σχηματισμό των υπερμοριακών συστημάτων. Οι κυριότερες μεταξύ αυτών είναι:

- (α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις
(ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)
- (β) Δεσμοί υδρογόνου
- (γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π
- (δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)
- (ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

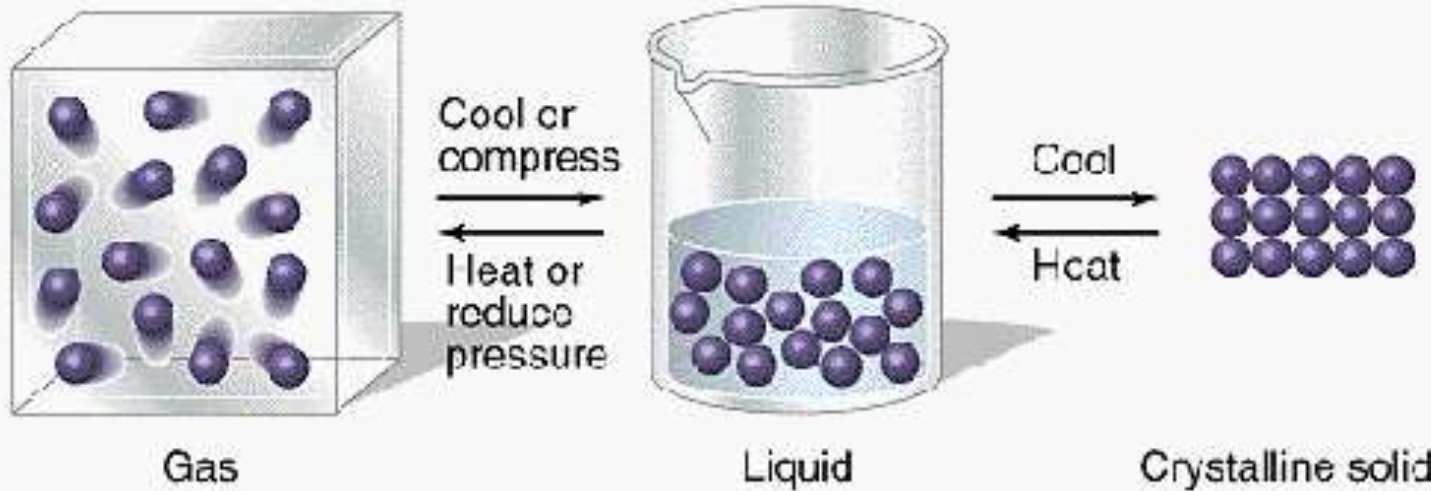
Γιατί οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις είναι τόσο σημαντικές;

Εάν ο πολιτισμός μας επρόκειτο να καταστραφεί από κάποιο κατακλυσμό και θα μπορούσαμε να περάσουμε μόνο μια πρόταση στη γενιά που θα επιζούσε αυτή θα ήταν:

“Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις προσδιορίζουν τον πληθυσμό των φάσεων της (μη-μεταλλικής) συμπυκνωμένης ύλης, των ατομικών και μοριακών συμπλεγμάτων και των βιομοριακών συσσωμάτων.”

Richard Feynman in *Lectures on Physics*

Κινητική Μοριακή Θεωρία και ερμηνεία φυσικών ιδιοτήτων της ύλης



Εντελώς αποδιατεταγμένα, αρκετός "κενός" χώρος, σωματίδια σε μεγάλες μεταξύ τους αποστάσεις με πλήρη ελευθερία κίνησης

Αποδιατεταγμένα, σωματίδια ή ομάδες σωματιδίων κινούνται ελεύθερα το ένα σε σχέση με το άλλο, βρίσκονται σε κοντινότερες μεταξύ τους αποστάσεις

Διάταξη σωματιδίων, βρίσκονται σε κοντινές μεταξύ τους αποστάσεις και ουσιαστικά σε καθορισμένες θέσεις

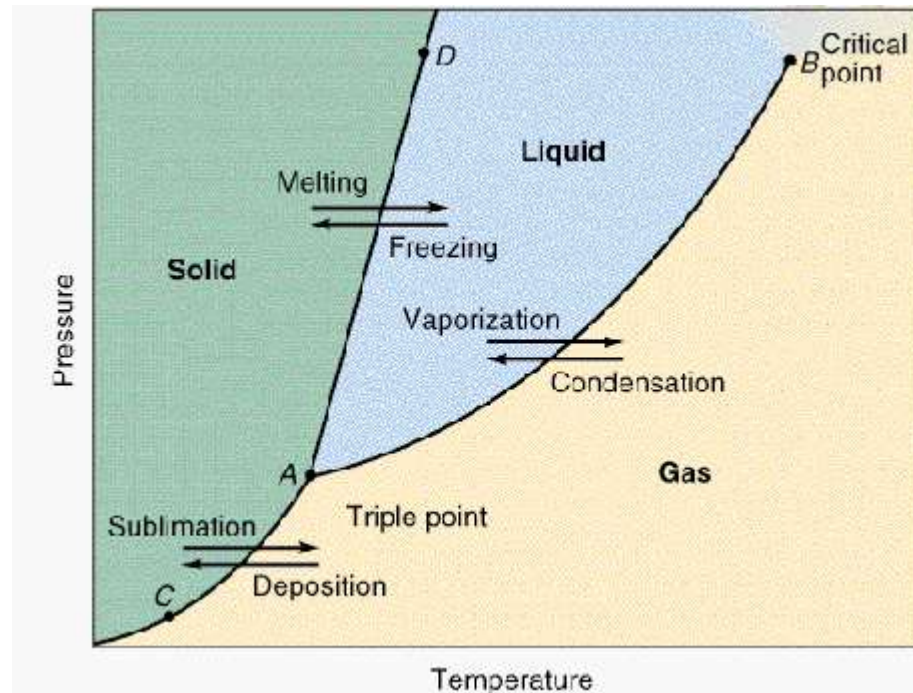
Κινητική Ενέργεια >> Δυναμική ενέργεια λόγω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων (**Πραγματικό**) (Διαμοριακές δυνάμεις ≈ 0 **Ιδανικό**)

Κινητική Ενέργεια \sim Δυναμική ενέργεια λόγω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων

Κινητική Ενέργεια << Δυναμική ενέργεια λόγω διαμοριακών αλληλεπιδράσεων

Κινητική Μοριακή Θεωρία και ερμηνεία φυσικών ιδιοτήτων της ύλης

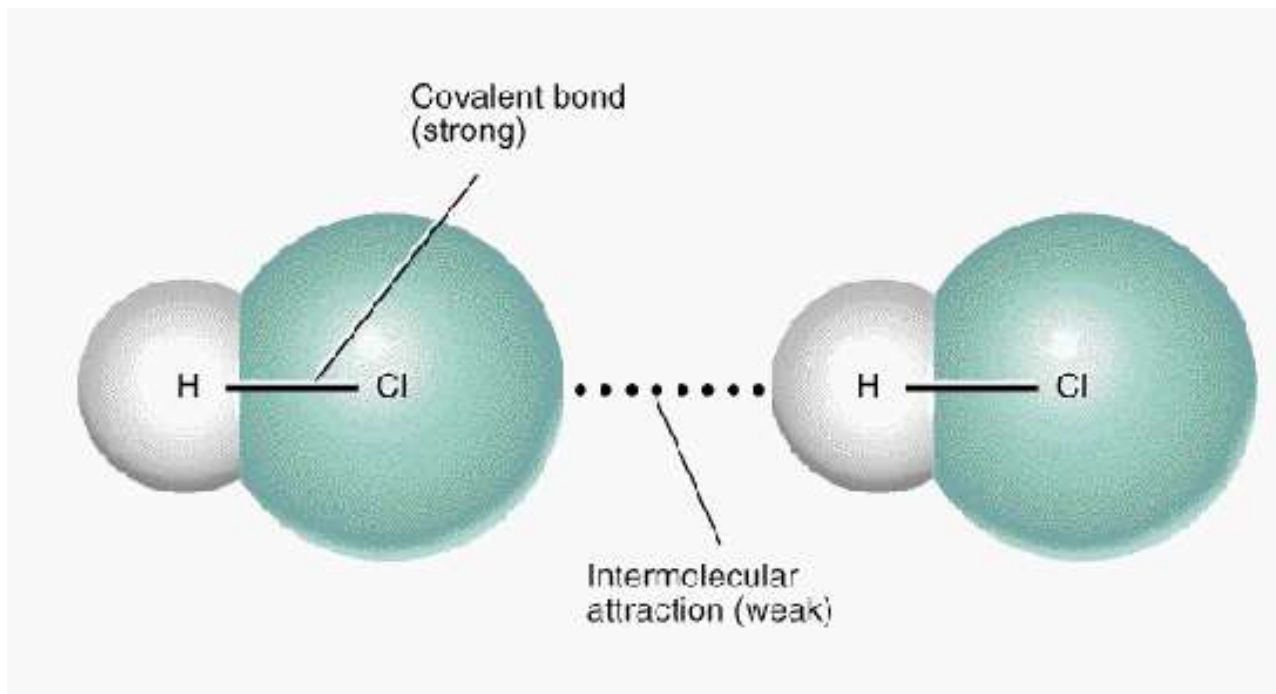
- Η μετατροπή **αερίου σε υγρό ή στερεό** απαιτεί να έρθουν τα μόρια του πλησιέστερα το ένα στο άλλο
 - **ψύξη ή συμπίεση**
- Η μετατροπή **στερεού σε υγρό ή αέριο** απαιτεί να διαχωριστούν τα μόρια του
 - **θέρμανση ή ελάττωση πίεσης**






- Οι δυνάμεις μεταξύ μορίων που συγκρατούν τα στερεά και τα υγρά ονομάζονται **διαμοριακές δυνάμεις**
- Οι ομοιοπολικοί δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο είναι **ενδομοριακές 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)



Bonding Forces versus Intermolecular Forces

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
<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

Nature of Supramolecular Interactions

Covalent bond energies:

C-O bond	340kJ / mol	1.43Å
C-C bond	360kJ / mol	1.53Å
C-H bond	430kJ / mol	1.11Å
C=C bond	600kJ / mol	1.33Å
C=O bond	690kJ / mol	1.21Å

Compared to most non-covalent interactions these are:

- • Very high energies
- • Very short distances
- • Highly dependant on orientation

Nature of Supramolecular Interactions

Driving Forces for the Formation of Supramolecular Structures

- | | |
|-----------------------------|--------------|
| ➤ hydrophobic interaction | <40 kJ/mol |
| ➤ electrostatic interaction | ~20 kJ/mol |
| ➤ hydrogen bond interaction | 12-30 kJ/mol |
| ➤ van der Waals interaction | 0.4-4 kJ/mol |
| ➤ cation π interaction | 5-80 kJ/mol |
| ➤ π - π stacking | 0-50 kJ/mol |
-
- The total inter-molecular force acting between two molecules is the **sum** of all the forces they exert on each other.

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η τυπική ενέργεια ενός απλού ομοιοπολικού δεσμού είναι γύρω στα 350 kJ mol^{-1} ενώ η τιμή του πολύ σταθερού τριπλού δεσμού στο N_2 φθάνει στα 942 kJ mol^{-1} .

Οι διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που συμμετέχουν στο σχηματισμό υπερμοριών είναι πολύ ασθενέστερες των ομοιοπολικών δεσμών.

Οι τιμές τους κυμαίνονται από 2 kJ mol^{-1} για τις δυνάμεις διασποράς σε 20 kJ mol^{-1} για τυπικούς δεσμούς υδρογόνου και 250 kJ mol^{-1} για αλληλεπιδράσεις ιόντος – ιόντος.

Η δημιουργία και σταθερότητα των υπερμοριακών συστημάτων οφείλεται στο συνδυασμό αρκετών τέτοιων ασθενών αλληλεπιδράσεων που έχει ως αποτέλεσμα την ισχυρή και εκλεκτική αναγνώριση συγκεκριμένων ξενιζομένων μορίων από τον ξενιστή.

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)

(β) Δεσμοί υδρογόνου

(γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π

(δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)

(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

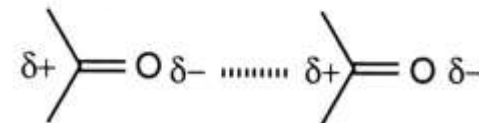
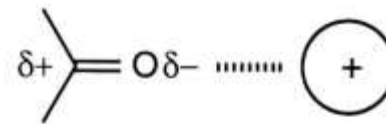
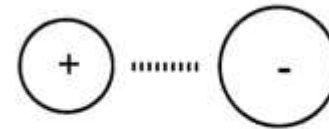
Η φύση τους είναι ελκτικές δυνάμεις Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ αντιθέτων ηλεκτρικών φορτίων.

Οι αλληλεπιδράσεις **Ιόντος – Ιόντος** δεν είναι κατευθυντικές (non-directional interactions).

Αντίθετα, στις περιπτώσεις αλληλεπιδράσεων **Ιόντος – Διπόλου**, το δίπολο ευθυγραμμίζεται κατάλληλα ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη απόδοση του δεσμού.

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις είναι οι ισχυρότεροι διαμοριακοί δεσμοί και αποτελούν πολύτιμο εργαλείο των υπερμοριακών χημικών για την επίτευξη δυνατής πρόσδεσης.

Υπάρχουν πολλοί υποδοχείς κατιόντων (crown ethers, cryptands και spherands) και ανιόντων (πρωτονιομένοι ή αλκυλιομένοι polyammonium macrobicycles) που αναπτύσσουν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις για να συγκρατήσουν το ξενιζόμενο.



Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος, ιόντος-διπόλου, διπόλου-διπόλου

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

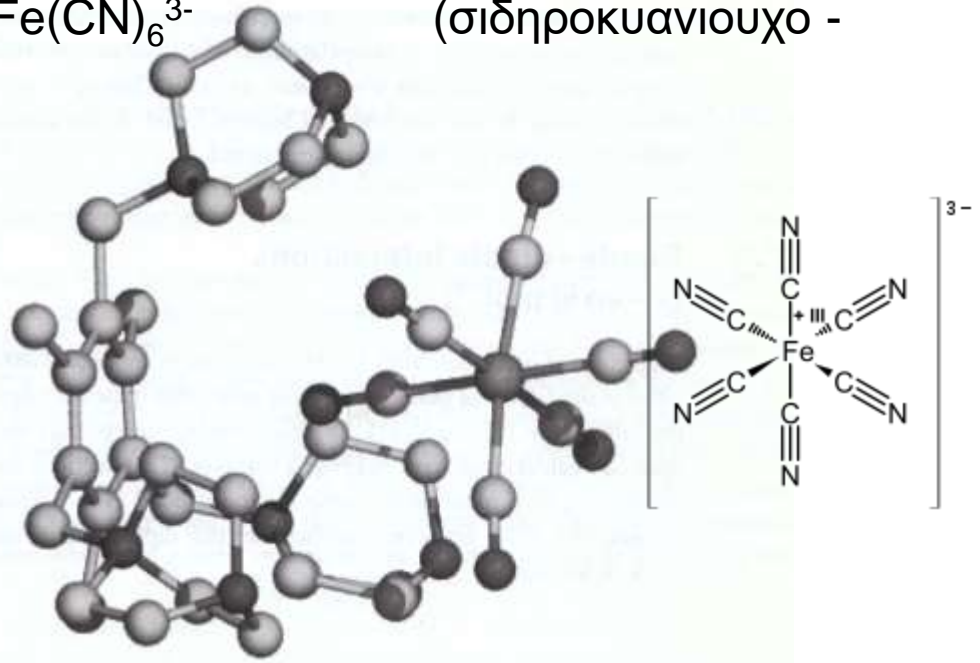
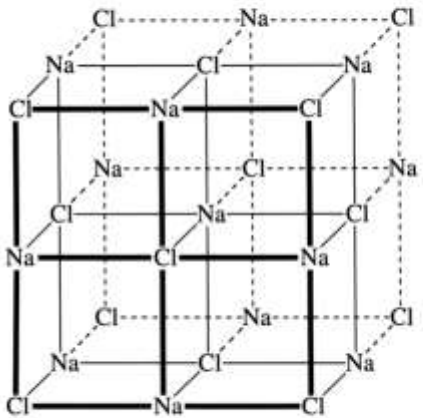
Αλληλεπιδράσεις Ιόντος - Ιόντος

Η ισχύς του ιοντικού δεσμού είναι συγκρίσιμη με αυτή του ομοιοπολικού (ενέργεια δεσμού = 100-350 kJ mol⁻¹).

- τυπικό ιοντικό στερεό NaCl: κυβικό πλέγμα όπου κάθε Na⁺ κατιόν περιβάλλεται από έξι Cl⁻¹ ανιόντα.

(δεν θεωρείται ως τυπικό υπερμοριακό σύστημα. Το απλό ιοντικό πλέγμα του διευκρινίζει τον τρόπο με τον οποίο ένα Na⁺ κατιόν είναι ικανό να οργανώσει γύρω του έξι συμπληρωματικά άτομα-δοτές ώστε να μεγιστοποιούνται οι μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος. Σημειώνεται, ότι αυτού του είδους οι πλεγματικές δομές αποσυντίθενται στο διάλυμα εξαιτίας δράσεων διαλύτωσης που έχουν ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ασταθών συμπλόκων όπως το οκτάεδρο Na(H₂O)⁶⁺.)

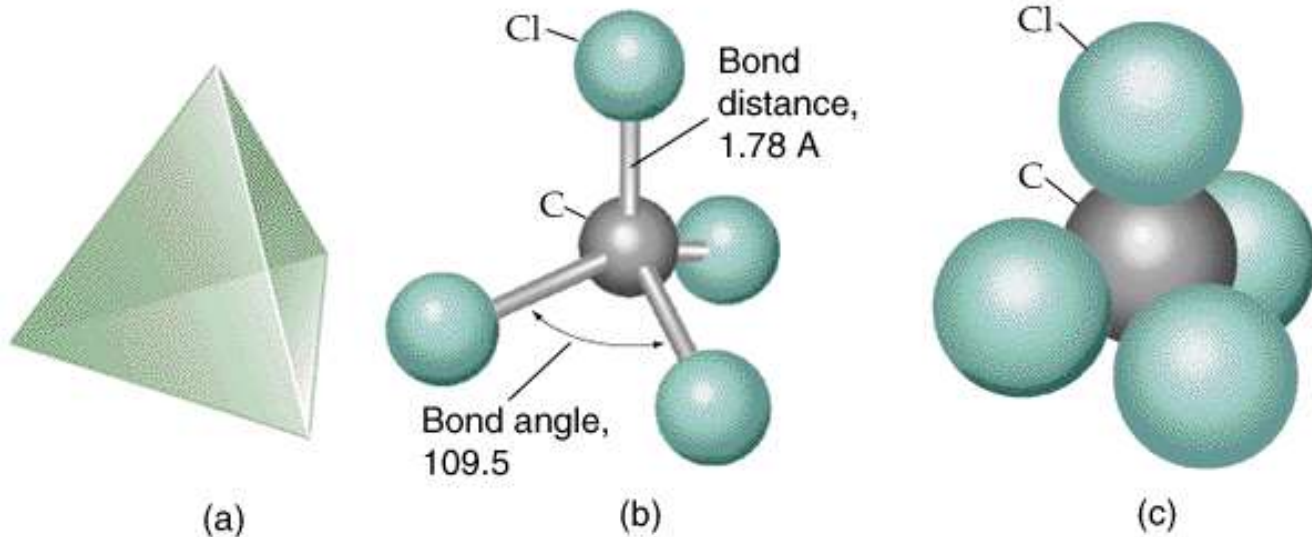
- Σύμπλοκο που προσομοιάζει πολύ περισσότερο στα υπερμοριακά συστήματα είναι αυτό που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση του ξενιστή: *tris*(diazabicyclooctane) ο οποίος έχει φορτίο 3⁺, με ανιόντα όπως το Fe(CN)₆³⁻ (σιδηροκυανιουχο - Ferricyanide)



(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΜΟΡΙΟΥ

- Η Γεωμετρία του μορίου καθορίζεται από τις γωνίες των δεσμών του
- Π.χ CCl_4 : πειραματικά βρίσκουμε ότι όλες οι Cl-C-Cl γωνίες των δεσμών είναι 109.5° .
 - Γι' αυτό το μόριο δεν μπορεί να είναι επίπεδο.
 - Όλα τα άτομα Cl βρίσκονται στις κορυφές τετραέδρου με το άτομο του C στο κέντρο του.



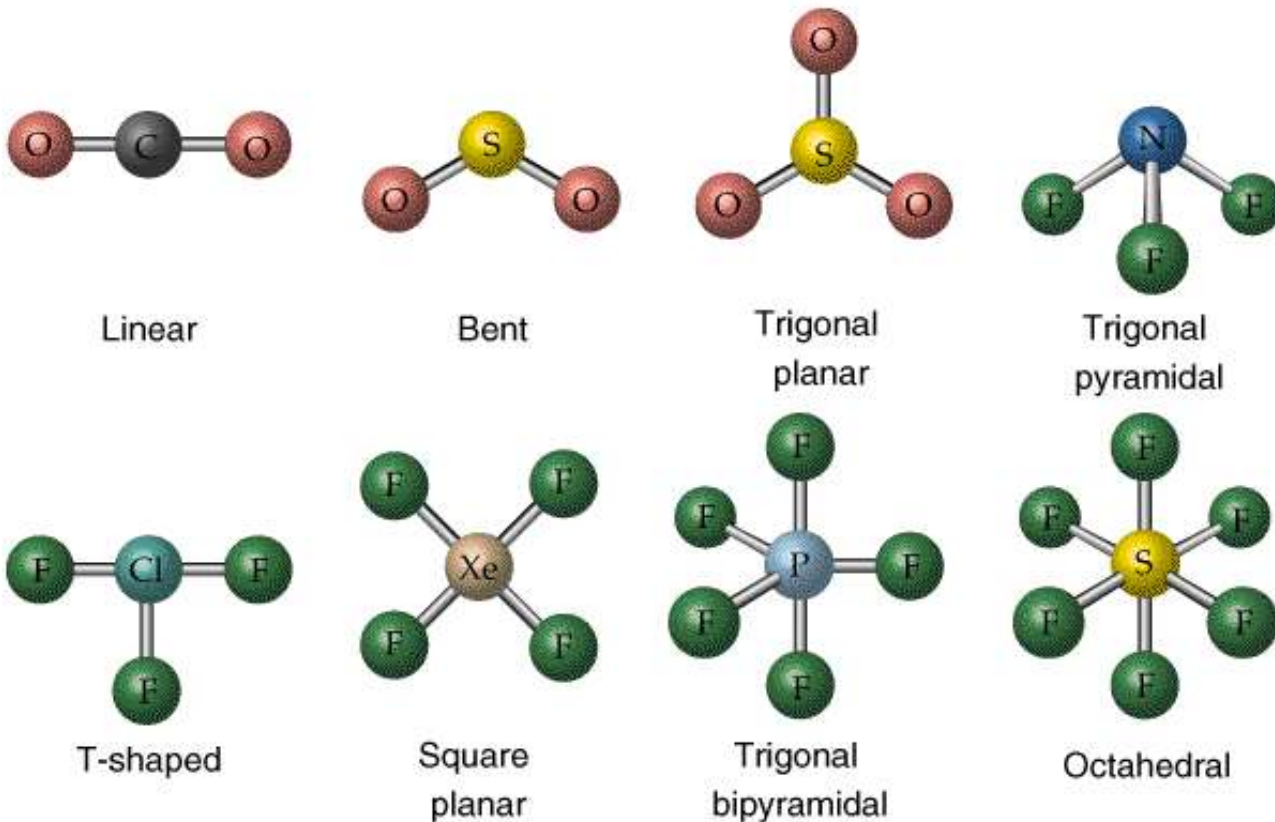
(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΜΟΡΙΟΥ

Για να προβλέψουμε τη γεωμετρία του μορίου στηρίζομαστε στην υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια σθένους απωθούνται μεταξύ τους.

Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) theory

Γι' αυτό το μόριο αποκτά τέτοια γεωμετρία ώστε να ελαχιστοποιεί αυτήν την άπωση.

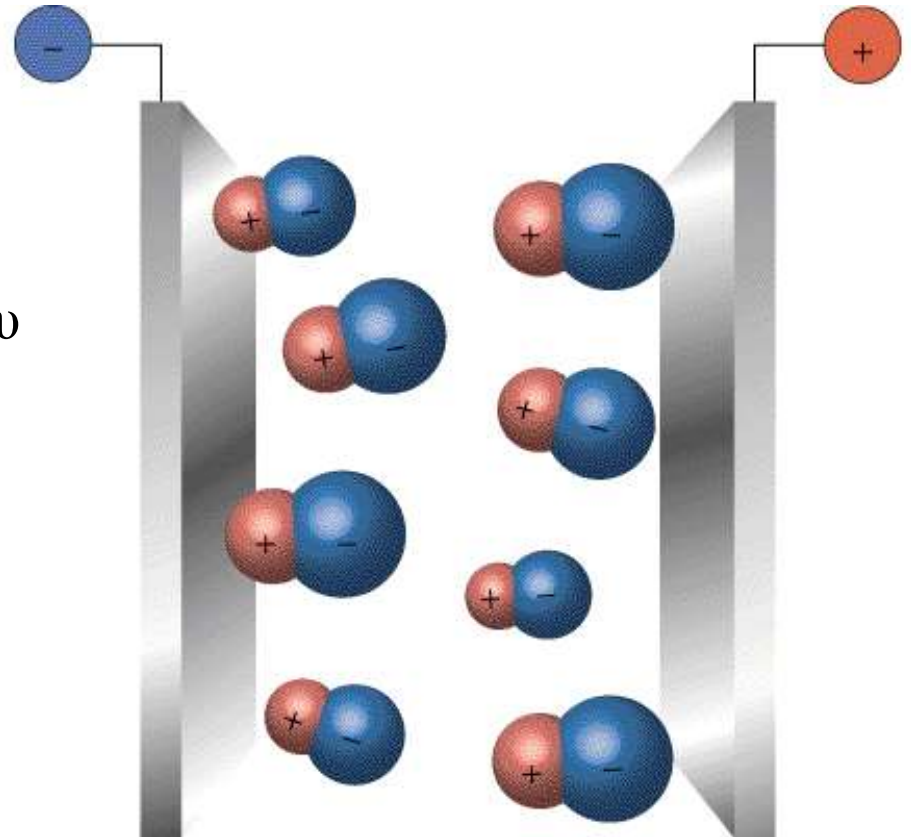


(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Πόλωση Μορίων

Τα πολωμένα μόρια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρικά πεδία

Στα εντελώς συμμετρικά μόρια (π.χ βενζόλιο ή αιθάνιο), το κέντρα του θετικού και του αρνητικού φορτίου συμπίπτουν. Αλλά υπάρχουν και μόρια, όπως το μόριο του νερού, όπου τα δύο αυτά κέντρα δεν συμπίπτουν, τα οποία λέγεται ότι αποτελούν *ηλεκτρικά δίπολα*.

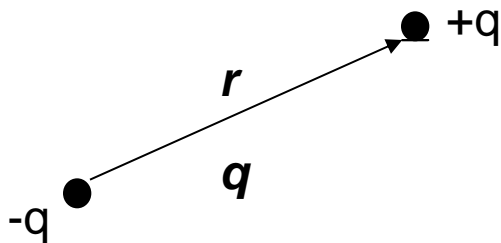


Πόλωση Μορίων – Ηλεκτρική ροπή

Τα ηλεκτρικά δίπολα και χαρακτηρίζονται από την **ηλεκτρική ροπή**.
Αν δύο αντίθετα φορτία q βρίσκονται σε απόσταση r , τότε ορίζεται ως ηλεκτρική ροπή το διάνυσμα \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = q\mathbf{r}$$

και έχει εξ ορισμού φορά από το αρνητικό φορτίο προς το θετικό.



Διπολική ροπή σε πολυατομικά μόρια

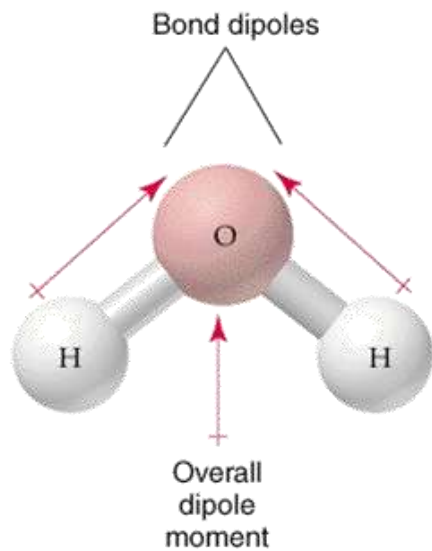
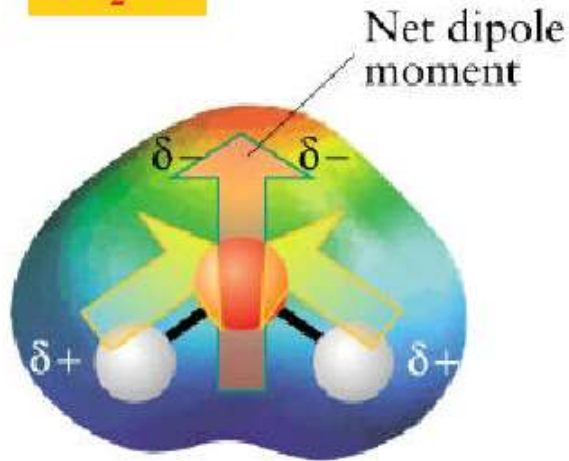
Σε ένα πολυατομικό μόριο κάθε δεσμός μπορεί να είναι δίπολο.

Ο προσανατολισμός αυτών των επιμέρους δίπολων καθορίζει εάν υπάρχει και πόση είναι η διπολική ροπή για όλο το μόριο συνολικά.

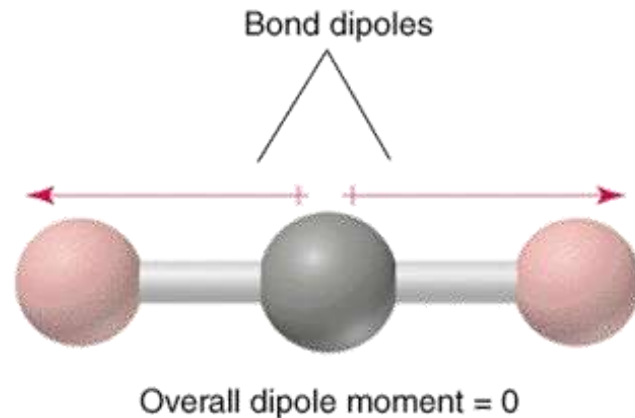
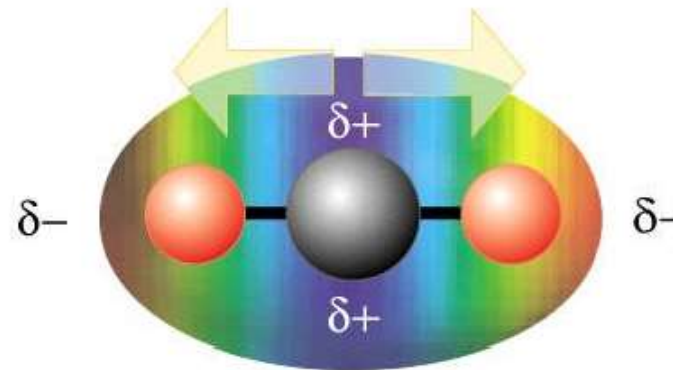
Όταν τα μόρια που δεν διαθέτουν μόνιμη ηλεκτρική ροπή βρεθούν κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, τα θετικά και αρνητικά φορτία μετατοπίζονται κατά αντίθετες φορές, τα κέντρα τους παύουν να συμπίπτουν και έτσι επάγεται εκ μέρους του πεδίου ηλεκτρική ροπή.

Παράδειγμα: στο CO_2 , οι ηλεκτρικές ροπές των C-O είναι αντίθετες και αναιρούνται επειδή το μόριο είναι γραμμικό. Στο H_2O , οι ηλεκτρικές ροπές H-O δεν αναιρούνται επειδή το μόριο "λυγίζει".

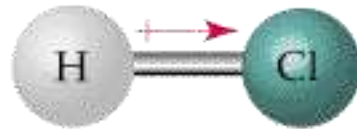
Water
 H_2O



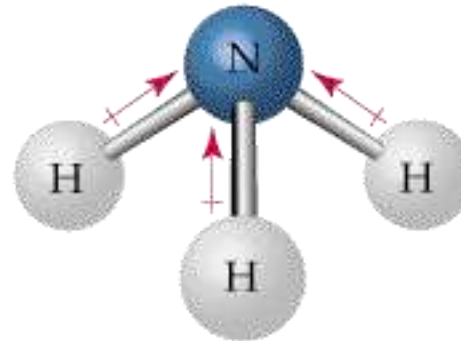
Carbon Dioxide
 CO_2



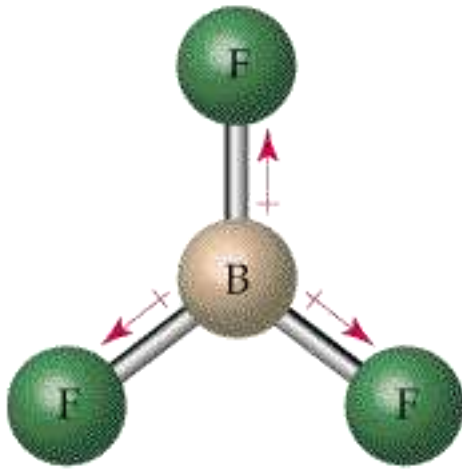
Ηλεκτρικές ροπές πολυατομικών μορίων



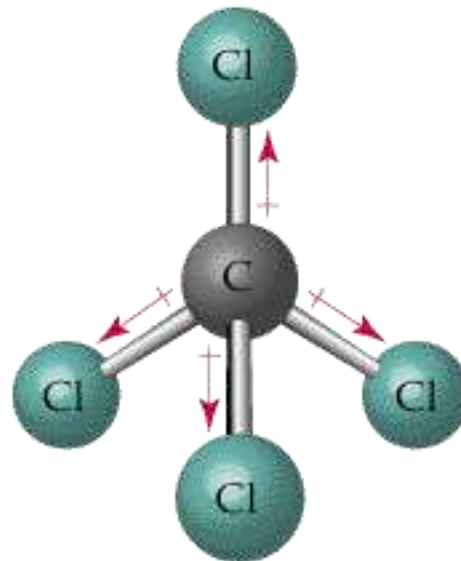
Polar



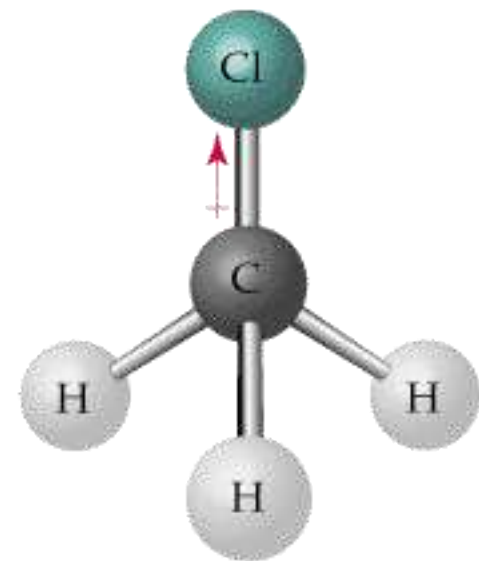
Polar



Nonpolar

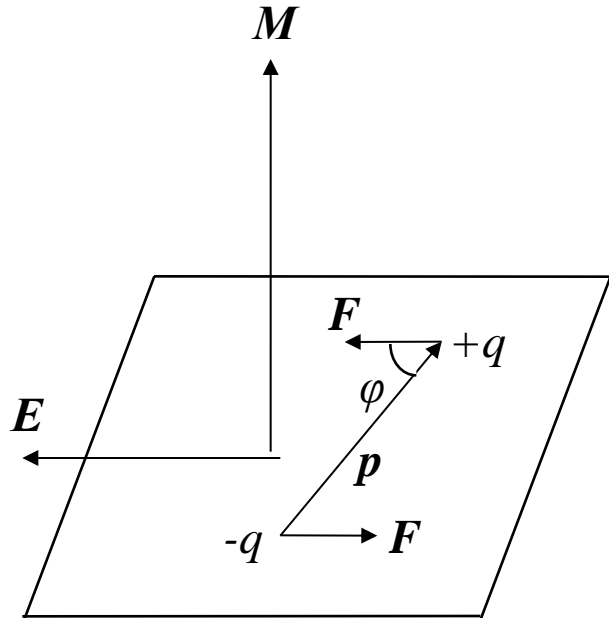


Nonpolar



Polar

ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΔΙΠΟΛΟ ΣΕ ΟΜΟΓΕΝΕΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΠΕΔΙΟ



Σε δίπολο που θα βρεθεί σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο έντασεως E ασκείται ζεύγος δυνάμεων κάθε μία από τις οποίες είναι:

$$F = qE$$

με αποτέλεσμα η μηχανική ροπή να είναι:

$$M = \mathbf{r} \times \mathbf{F} = \mathbf{r} \times q\mathbf{E} = q\mathbf{r} \times \mathbf{E}$$

$$M = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$$

Υπό την επίδραση της μηχανικής ροπής M το δίπολο μπορεί να στραφεί κατά στοιχειώδη γωνία $d\varphi$, οπότε παράγεται στοιχειώδες έργο:

$$dW = Md\varphi$$

Για πεπερασμένη μεταβολή το παραγόμενο έργο είναι:

$$W = \int_{\varphi_0}^{\varphi} Md\varphi = \int_{\varphi_0}^{\varphi} pE(\eta\mu\varphi)d\varphi = pE[(-\sigma\upsilon\nu\varphi) - (-\sigma\upsilon\nu\varphi_0)] = pE(\sigma\upsilon\nu\varphi_0 - \sigma\upsilon\nu\varphi)$$

όπου φ_0 γωνία που ορίζει μία θέση αναφοράς για το δίπολο. Ως τέτοια μπορεί να ορισθεί η γωνία για την οποία η ηλεκτρική ροπή είναι κάθετη προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου οπότε $\varphi_0=90^\circ$ και $\sigma\upsilon\nu\varphi_0=0$. Τότε:

$$W = -pE \sigma\upsilon\nu\varphi$$

Το έργο αυτό αποταμιεύεται στο δίπολο με τη μορφή δυναμικής ενέργειας

$$U = - \mathbf{p} \cdot \mathbf{E} \quad (2.3)$$

Για $\varphi=0$, τα διανύσματα \mathbf{E} και \mathbf{p} είναι παράλληλα, η δυναμική ενέργεια είναι αρνητική και το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας, ενώ για $\varphi=180^\circ$, τα διανύσματα \mathbf{E} και \mathbf{p} είναι αντιπαράλληλα, η δυναμική ενέργεια είναι θετική και το σύστημα είναι σε κατάσταση ασταθούς ισορροπίας.

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΡΟΠΗ ΕΞ ΕΠΑΓΩΓΗΣ

Σε πάρα πολλά μόρια, όπως Cl_2 , H_2 , βενζόλιο, λόγω συμμετρίας δεν υπάρχουν μόνιμες ηλεκτρικές ροπές, όπως ήδη αναφέρθηκε, αλλά αποκτούν ηλεκτρική ροπή εξ επαγωγής όταν βρεθούν μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο εντάσεως \mathbf{E} , η οποία είναι:

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

Το μέγεθος α που υπεισέρχεται στη σχέση αυτή είναι σταθερά χαρακτηριστική του μορίου και ονομάζεται **συντελεστής πολώσεως**.

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

ΑΣΚΗΣΗ

Ένα μόριο νερού (H_2O) σε αέρια κατάσταση εμφανίζει ηλεκτρική διπολική ροπή $p = 6,2 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$.

i) Πόση απόσταση χωρίζει τα κέντρα θετικού και αρνητικού φορτίου στο μόριο;

ii) Εάν το μόριο τοποθετηθεί σε ηλεκτρικό πεδίο $E = 1,5 \times 10^4 \text{ N/C}$ πόση είναι η μέγιστη ροπή που το πεδίο μπορεί να ασκήσει στο μόριο;

iii) Πόσο είναι το έργο που πρέπει να δαπανηθεί ώστε θεωρώντας αρχικά το μόριο ευθυγραμμισμένο με το πεδίο ($\theta_{\text{αρχ}} = 0$) να περιστραφεί κατά 180° .

(φορτίο ηλεκτρονίου $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

- Υπάρχουν 10 ηλεκτρόνια και 10 πρωτόνια στο μόριο

$$p = q \cdot d = (10e)(d) \Rightarrow d = \frac{p}{10e} = \frac{6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{10(1.6 \times 10^{-19} \text{ C})} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ m} = 3.9 \text{ pm}$$

ii) Μέγιστη ροπή όταν $\theta = 90^\circ$ ($\mathbf{M} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}$)

$$M = pE\eta\mu\theta = (6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})(1.5 \times 10^4 \text{ N / C})(\eta\mu 90^\circ) \\ = 9.3 \times 10^{-26} \text{ N} \cdot \text{m}$$

iii) Α' ΤΡΟΠΟΣ

$$W = \int_{\theta_0}^{\theta} M d\theta = \int_{\theta_0}^{\theta} pEd(-\sigma\upsilon\nu\theta) = (-pE\sigma\upsilon\nu\theta) - (-pE\sigma\upsilon\nu\theta_0) = pE(\sigma\upsilon\nu\theta_0 - \sigma\upsilon\nu\theta)$$

$$W = \int_0^{180^\circ} M d\theta = \int_0^{180^\circ} pE\eta\mu\theta d\theta = pE(\sigma\upsilon\nu 0 - \sigma\upsilon\nu 180^\circ) = 2pE$$

$$W = 2(6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})(1.5 \times 10^4 \text{ N / C}) = 1.9 \times 10^{-25} \text{ Joule}$$

Β' ΤΡΟΠΟΣ: Έργο = διαφορά δυναμικής ενέργειας μεταξύ των θέσεων
 $\theta = 180^\circ$ και $\theta = 0^\circ$

$$W = U(180^\circ) - U(0^\circ) = (-pE\sigma\upsilon\nu 180^\circ) - (-pE\sigma\upsilon\nu 0^\circ) = 2pE = 1.9 \times 10^{-25} \text{ Joule}$$

ΠΟΛΩΣΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΥ – ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΕΠΙΔΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ

Ονομάζεται **πόλωση διηλεκτρικού \mathbf{P}** , η ηλεκτρική ροπή $d\mathbf{p}$ την οποία παρουσιάζει στοιχειώδης όγκος dV του διηλεκτρικού διά του όγκου αυτού.

$$\mathbf{P} = \frac{d\mathbf{p}}{dV}$$

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 \mathbf{E} :

$$\mathbf{P} = \chi_e \mathbf{E}$$

όπου χ_e σταθερά, η **ηλεκτρική επιδεκτικότητα** που εξαρτάται από το υλικό, τη θερμοκρασία και την ίδια την ένταση \mathbf{E} .

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

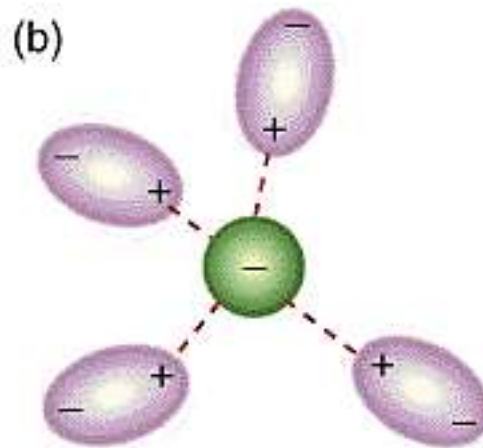
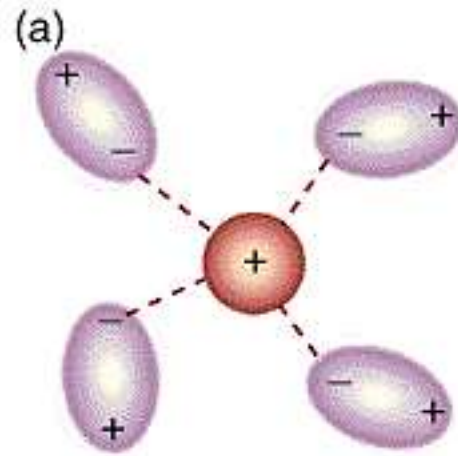
Αλληλεπιδράσεις ιόντος - διπόλου (50 – 200 kJ mol⁻¹)

- Η ισχυρότερη από όλες τις διαμοριακές δυνάμεις
- 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



(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Αλληλεπιδράσεις ιόντος - διπόλου (50 – 200 kJ mol⁻¹)

Είναι παρόμοιοι με τους δεσμούς που εμφανίζονται στις ενώσεις σύνταξης (σύμπλοκα ή ενώσεις συναρμογής) της ανόργανης χημείας και αφορούν κυρίως σε μεταλλικά ιόντα.

Σε αυτά τα σύμπλοκα, μερικές βάσεις κατά Lewis προσφέρουν (donors) τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους σε μεταλλικά κατιόντα τα οποία δρουν σαν οξέα κατά Lewis και δέχονται τα ηλεκτρόνια (acceptors).

Οι ενώσεις σύνταξης που σχηματίζονται ονομάζονται και σύμπλοκα σύνταξης ενώ οι δότες ηλεκτρονίων ονομάζονται προσδέτες (ligands).



(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

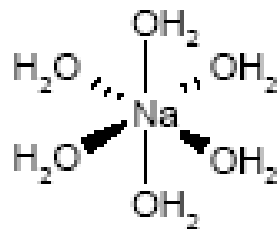
Αλληλεπιδράσεις ιόντος - διπόλου (50 – 200 kJ mol⁻¹)

Παράδειγμα τέτοιων αλληλεπιδράσεων αποτελεί ο τρόπος με τον οποίο «δένεται» το κατιόν Na⁺ σε έξι μόρια νερού κατά τη διάλυση του NaCl σε νερό όπως αναφέρθηκε στην § 'αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος'.

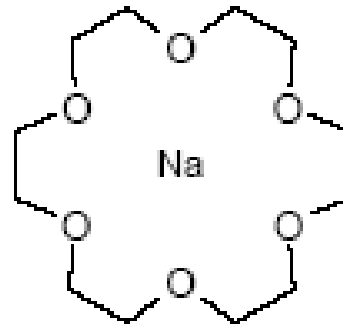
Την ίδια σύνταξη ακολουθεί το Na⁺ καθώς προσδένεται στα έξι οξυγόνα δότες του προσδέτη 18-κορώνιο-6 στέμμα αιθέρα (18-crown-6 ether ligand).

Σε κάθε περίπτωση τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων έλκονται από το θετικό φορτίο του κατιόντος.

Επειδή η φύση των δεσμών σύνταξης είναι η ίδια με αυτή των ομοιοπολικών δεσμών η διάκριση μεταξύ υπερμοριακών και μοριακών ενώσεων δεν είναι ξεκαθαρή σε αυτές τις περιπτώσεις.



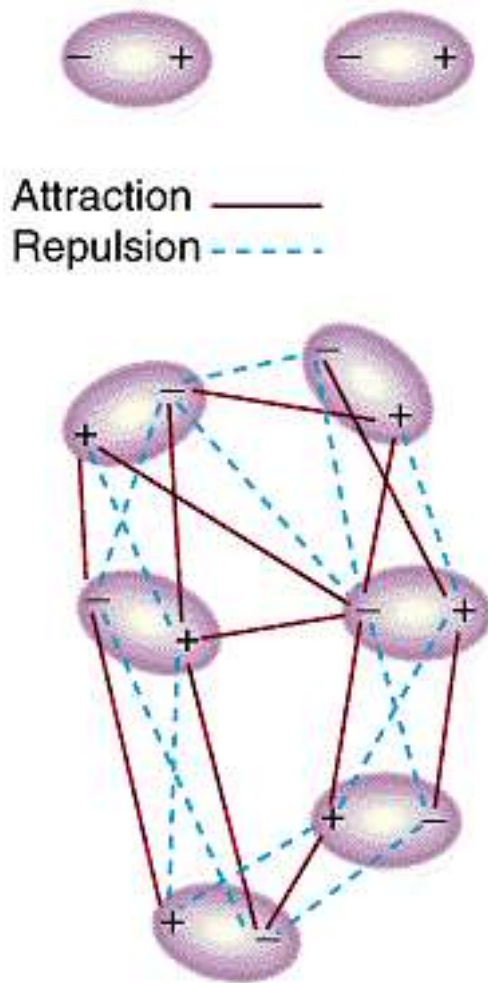
(α)
[Na(OH₂)₆]⁺



(β)
Na(18-crown-6)]⁺
Na⁺ crown ether complex

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου ($5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$)



- 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:

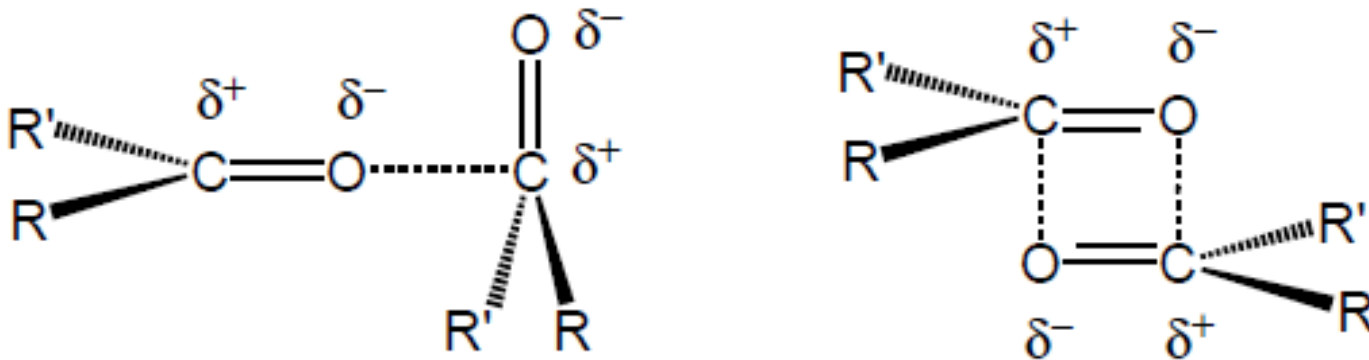
$$U = -\frac{2}{3} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{p_1^2 p_2^2}{kT r^6}$$

όπου r η απόσταση μεταξύ των δύο διπόλων, T η απόλυτη θερμοκρασία, ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού και k η σταθερά του Boltzmann

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις

Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου ($5 - 50 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Σημαντικές ελκτικές δυνάμεις μπορούν να προκύψουν από την κατάλληλη ευθυγράμμιση ενός ή περισσότερων διπόλων που βρίσκονται σε γειτονικά μόρια. Ένα καλό παράδειγμα για αλληλεπιδράσεις αυτού του είδους αποτελούν οι κετόνες αν και το χαμηλό σημείο βρασμού τους δείχνει ότι οι αλληλεπιδράσεις αυτές είναι σχετικά ασθενείς.



Αλληλεπιδράσεις διπόλου – διπόλου σε οργανικά καρβονύλια.

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)

(β) Δεσμοί υδρογόνου

(γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π

(δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)

(ε) Υδροφοβικές και στεरिकές αλληλεπιδράσεις

(β) Δεσμός Υδρογόνου (4 – 120 kJ mol⁻¹)

Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διπόλου – 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 ιδίου 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 αυτών 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:



(β) Δεσμός Υδρογόνου (4 – 120 kJ mol⁻¹)

- Η ονομασία “γέφυρα” οφείλεται στο ότι το άτομο του υδρογόνου “συνδέει” εν είδει 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.**

(β) Δεσμός Υδρογόνου (4 – 120 kJ mol⁻¹)

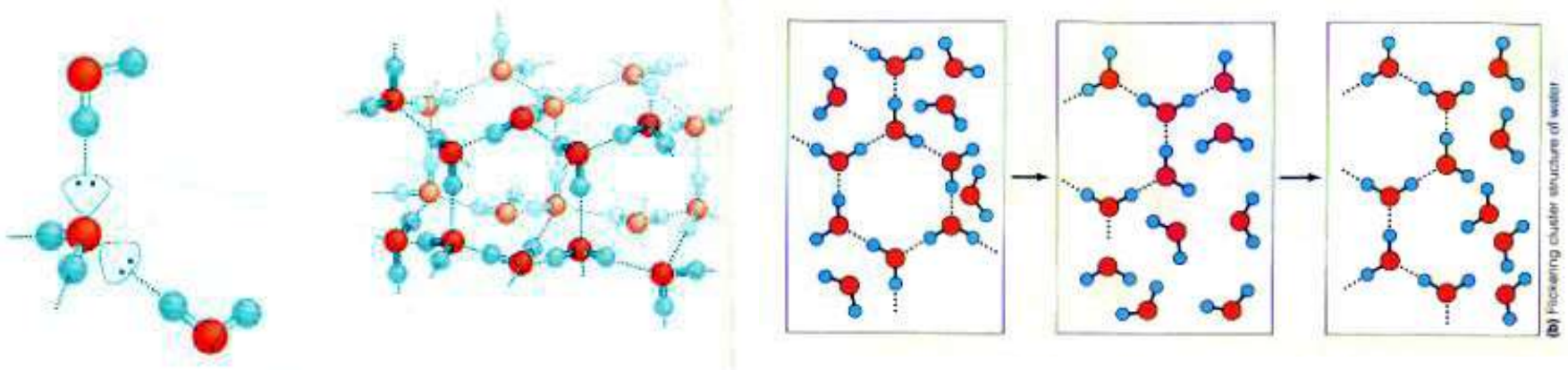
Η σημασία του δεσμού υδρογόνου

Ιδιότητες του νερού σε σύγκριση με άλλες ενώσεις παρόμοιου μοριακού βάρους

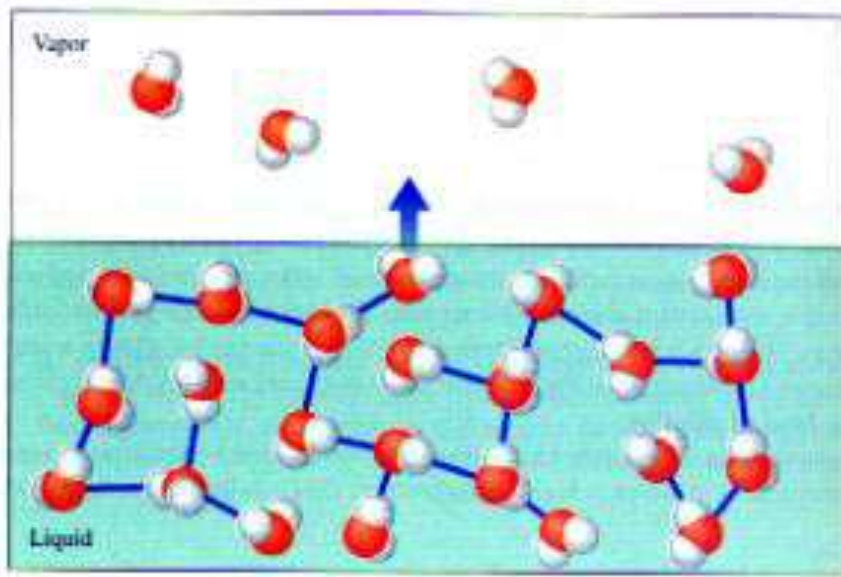
Ένωση	Μοριακό Βάρος	Σημείο τήξεως (°C)	Σημείο ζέσεως (°C)	Θερμότητα εξάτμισης (kJ/mol)
CH ₄	16.04	-182	-162	8.16
NH ₃	17.03	-78	-33	23.26
H ₂ O	18.02	0	+100	40.71
H ₂ S	34.08	-86	-61	18.66

ΔΕΣΜΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ – ΓΙΑΤΙ ΕΠΙΠΛΕΙ Ο ΠΑΓΟΣ

- Τα στερεά είναι συνήθως περισσότερο συμπιεσμένα από τα υγρά
- Γι' αυτό τα στερεά είναι πυκνότερα από τα υγρά
- 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.



(β) Δεσμός Υδρογόνου



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 υδατάνθρακες και τα νουκλεϊκά οξέα. Οι ιδιότητες και οι λειτουργίες αυτών των βιολογικών μορίων εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τους δεσμούς υδρογόνου. Μικροί υδατάνθρακες όπως η γλυκόζη είναι ιδιαίτερα διαλυτοί στο νερό εξαιτίας της ικανότητάς τους να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού.

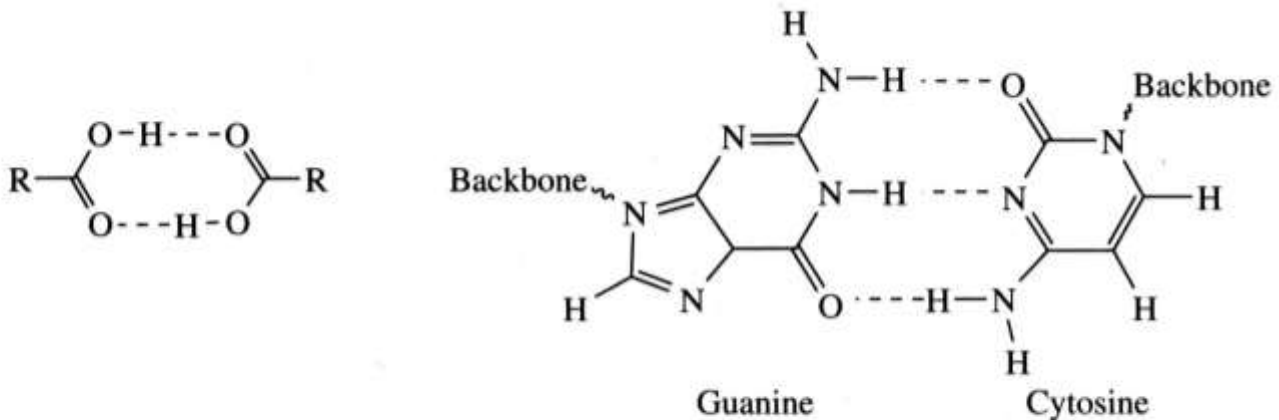
(β) Δεσμός Υδρογόνου

Εξαιτίας της φύσης τους οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυροί και εμφανίζουν ιδιαίτερη κατευθυντικότητα συγκριτικά με τις άλλες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

Αλληλεπιδράσεις ‘πασπαρτού’ για την υπερμοριακή χημεία.

Βοηθούν σημαντικά στο χτίσιμο με ακρίβεια των υπερμοριακών συστημάτων, διευκολύνουν την κατασκευή πολύπλοκων υπερμοριακών αρχιτεκτονικών και είναι γι’ αυτό ελκυστικοί στους σχεδιαστές υπερμοριών.

Δεσμοί υδρογόνου, όπως αυτοί που παρατηρούνται σε **βιολογικά συστήματα (π.χ. διπλή έλικα DNA, 3-D δομή πολλών πρωτεϊνών, μοριακή αναγνώριση υποστρώματος από πολλά ένζυμα)**, χρησιμοποιούνται από υποδοχείς σχεδιασμένους για την πρόσδεση ουδέτερων οργανικών μορίων όπως βαρβιτουρικά, μικρές αλυσίδες αλκοολών και αμίδια.



Hydrogen bonded carboxylic acid dimers and base pairing in DNA by hydrogen bonding.

(β) Δεσμός Υδρογόνου

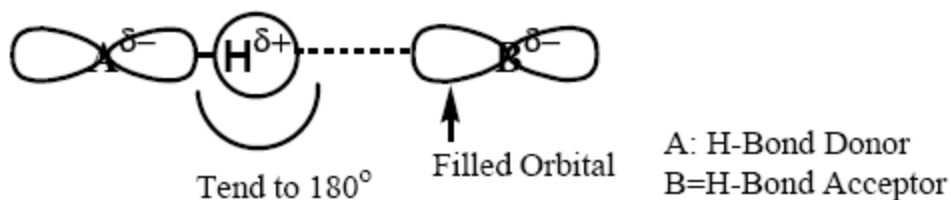
Τα άτομα Α και Β μπορεί να είναι, εκτός από οξυγόνο, άζωτο, θείο, αλογόνα κ.λπ (πάντως ηλεκτραρνητικά).

Σε υδρογονικούς δεσμούς με άτομα μεγαλύτερα του οξυγόνου, όπως το χλώριο, οι αποστάσεις H...Αλογόνου είναι μεγαλύτερες και οι δεσμοί υδρογόνου ασθενέστεροι εξαιτίας της μειωμένης ηλεκτραρνητικότητας που εμφανίζουν οι μεγαλύτεροι αυτοί σε ατομική ακτίνα αποδέκτες ηλεκτρονίων δηλ. τα αλογονίδια (= κάθε ένωση δύο στοιχείων εκ των οποίων το ένα είναι αλογόνο, π.χ. τα αλκυλαλογονίδια είναι ενώσεις του τύπου RX (R: αλκύλιο, X: F, Cl, Br, I)).

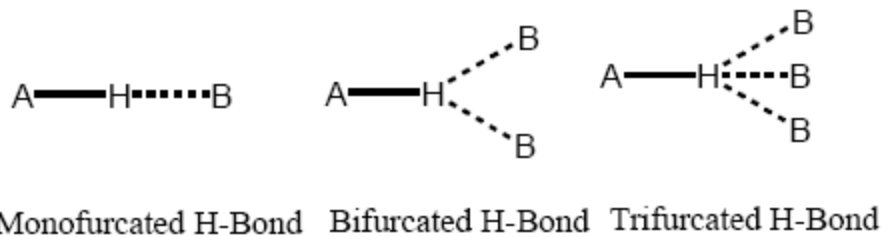
Η ακριβής ισχύς, όμως, ενός υδρογονικού δεσμού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το περιβάλλον του.

(β) Δεσμός Υδρογόνου

- Hydrogen Bonds:** Interaction of a hydrogen atom covalently bound to an electron rich atom with another atom also rich in electrons.



Types:



A) Conventional			B) Non-Conventional		
A	B	Example	A	B	Example
F	F	FH	C	π -system	Alkynes
O	O	Carboxylic Acids			hydrogen cyanide
		Water			arenes
		Alcohols			metal carbonyls
		Oximes	C	Cl	Chloroform
C	O	Esters	S	S	thiols
		Aldehydes			mercaptanes
		Ketones	M	M	Metal Complexes
N	O	Amides			
N	N	Amines			

(β) Δεσμός Υδρογόνου

Table 1.5 Properties of hydrogen bonded interactions.

	Strong	Moderate	Weak
A–H···B interaction	Mainly covalent	Mainly electrostatic	Electrostatic
Bond energy (kJ mol ⁻¹)	60–120	16–60	<12
Bond lengths (Å)			
H···B	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
A···B	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Bond angles (°)	175–180	130–180	90–150
Relative IR vibration shift (stretching symmetrical mode, cm ⁻¹)	25%	10–25%	<10%
¹ H NMR chemical shift downfield (ppm)	14–22	<14	?
Examples	Gas phase dimers with strong acids/bases Proton sponge HF complexes	Acids Alcohols Biological molecules	Minor components of bifurcated bonds C–H hydrogen bonds O–H···π hydrogen bonds

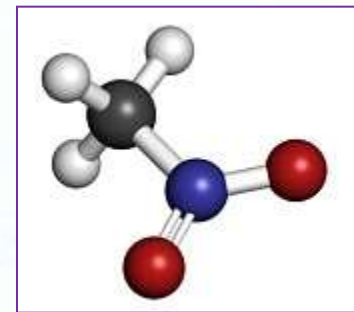
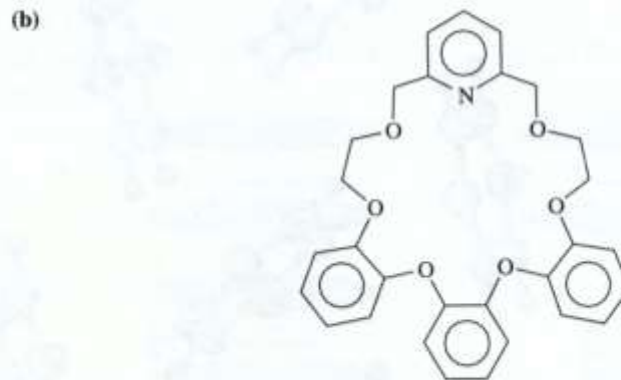
(β) Δεσμός Υδρογόνου

Στην περίπτωση υδρογονικών δεσμών μεταξύ ουδετέρων μορίων, είναι εν γένει αποδεκτό ότι η ισχύς του υδρογονικού δεσμού (σε όρους ενέργειας σχηματισμού) σχετίζεται άμεσα με την **κρυσταλλογραφικά προσδιορισμένη απόσταση** μεταξύ του δότη και του δέκτη υδρογονικού δεσμού.

Δεσμοί υδρογόνου που δημιουργούνται από υδρογόνα συνδεδεμένα με άτομο άνθρακα αντί για τα συνήθη ηλεκτραρνητικά άτομα όπως N και O (τιμές ηλεκτραρνητικότητας: C: 2.55, H: 2.20, N:3.04, O:3.44). Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν τις χαμηλότερες ενέργειες από όλους τους υδρογονικούς δεσμούς. Η παρουσία, όμως, ηλεκτραρνητικών ατόμων κοντά στον άνθρακα μπορεί να ενισχύσει σημαντικά την οξύτητα του C–H πρωτονίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία διπόλου με σημαντική διπολική ροπή.

Παράδειγμα **C–H...N** και **C–H...O**

υδρογονικών δεσμών είναι οι αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται μεταξύ του μεθυλίου του νιτρομεθανίου και του pyridyl του στέμματος αιθέρα



Νιτρομεθάνιο

(a) C–H...N (2.21 Å) and C–H...O (2.41 Å, average) hydrogen bonding in a crown ether complex with nitromethane (after Weber *et al.* 1986). (b) Schematic of the relevant crown ether.

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)

(β) Δεσμοί υδρογόνου

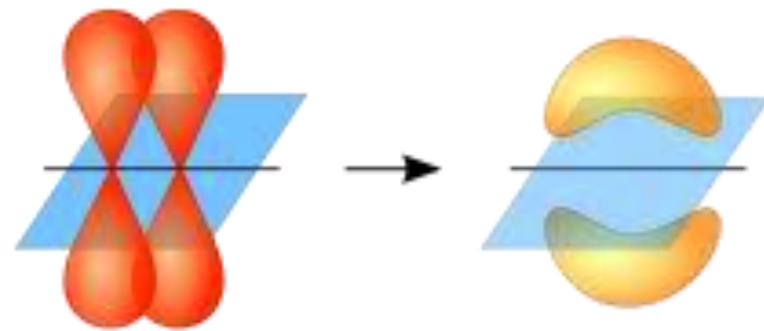
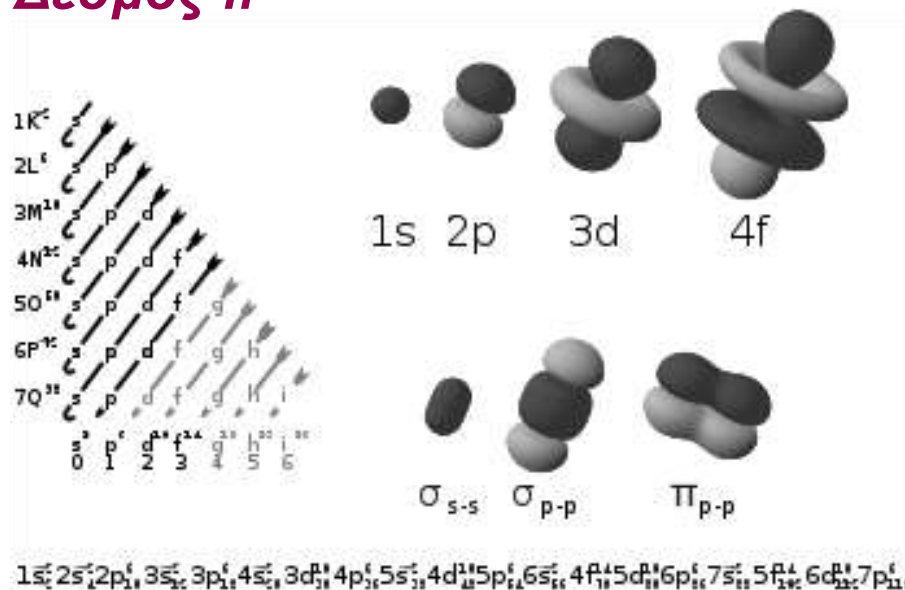
(γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π

(δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)

(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις ($5 - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$)

Δεσμός π



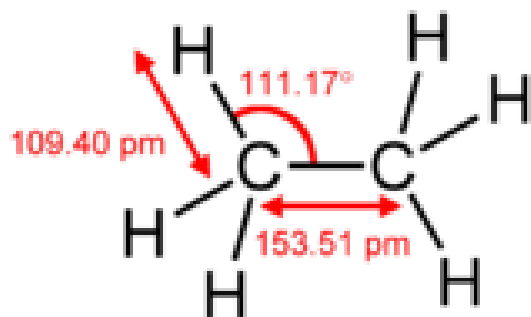
- **pi bonds (π bonds)** are covalent chemical bonds where two lobes of one involved electron orbital overlap two lobes of the other involved electron orbital.
- The Greek letter π in their name refers to p orbitals, since the orbital symmetry of the pi bond is the same as that of the p orbital when 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.

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις ($5 - 80 \text{ kJ mol}^{-1}$)

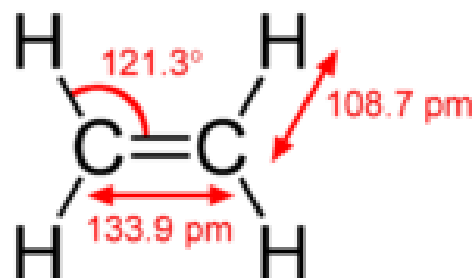
Δεσμός π

Atoms connected via a double bond or triple bond have, in addition to one sigma bond, one or two pi bonds, respectively.

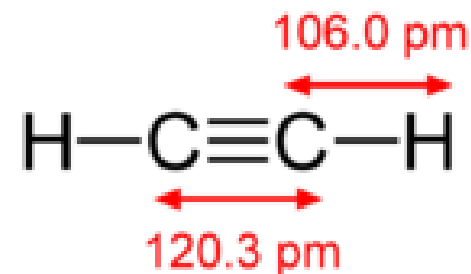
Although the pi bond by itself is weaker than a sigma bond, pi bonds are often components of multiple bonds, together with sigma bonds. **The combination of pi and sigma bond is stronger than either bond by itself.** The enhanced strength of a multiple bond versus a single (sigma bond) is indicated in many ways, but most obviously by a contraction in bond lengths.



ethane (154 pm)



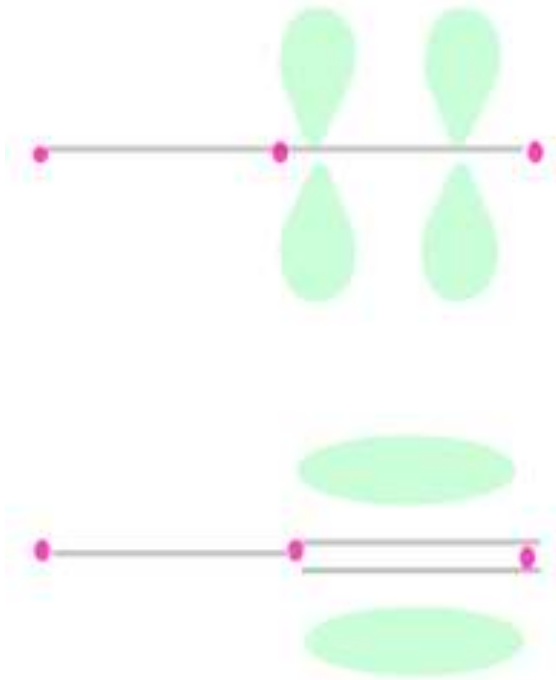
ethylene (133 pm)



acetylene (120 pm)

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

Δεσμός π



Top: two parallel p-orbitals. Bottom: pi bond formed by overlap. Pink and gray represent a ball and stick model of the molecular fragment that contains the pi bond.

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

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.

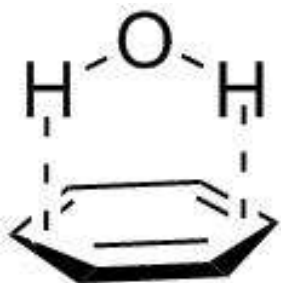
Οι μη-ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που σχετίζονται με π-συστήματα παίζουν μεγάλο ρόλο σε βιολογικά γεγονότα όπως είναι η μοριακή αναγνώριση πρωτεΐνης – προσδέτη (protein-ligand recognition)

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

Τύποι π-αλληλεπιδράσεων

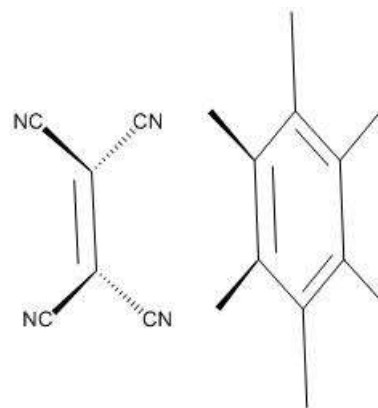
The most common types of π-interactions involve:

- **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**) 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

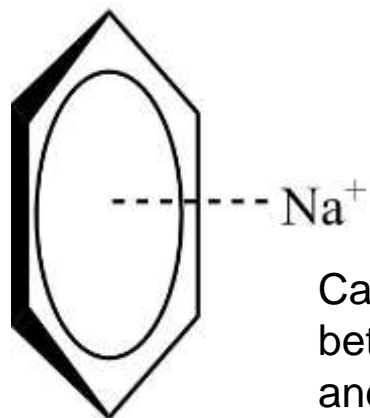
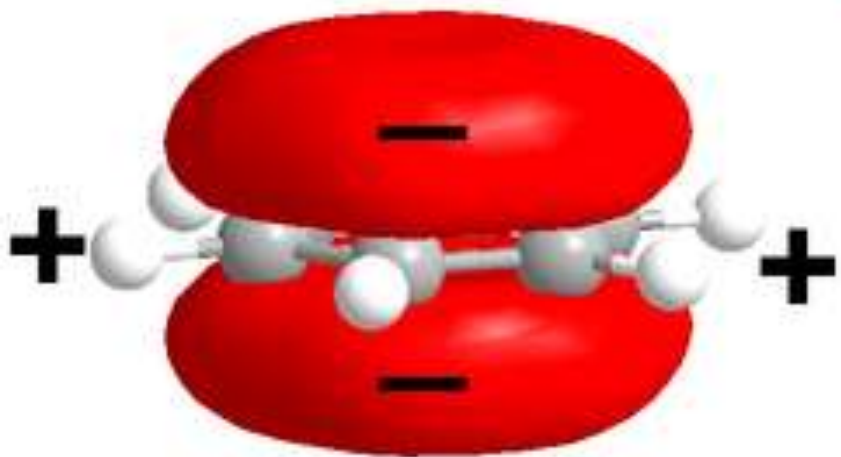


Εικόνα 2

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

(γ) 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. Li^+ , 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.

(γ) 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_{ion} , is evident.

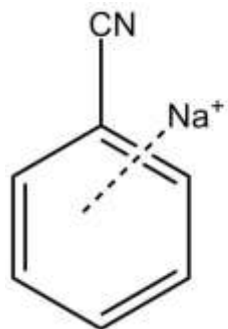
M⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺
-ΔG (kcal/mol)	38	27	19	16
r_{ion}	76	102	138	152

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

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

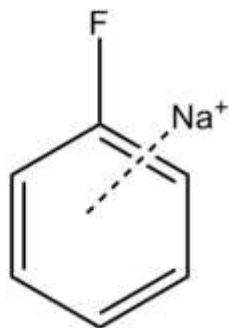
criteria influence the strength of the bonding:

- **the substituents on the π system**



15.7

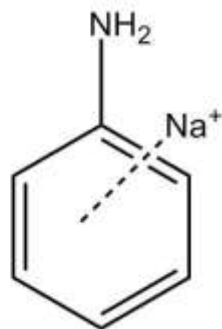
electron withdrawing



22.0



27.1



31.8

electron donating

Binding energy (in kcal/mol) for 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

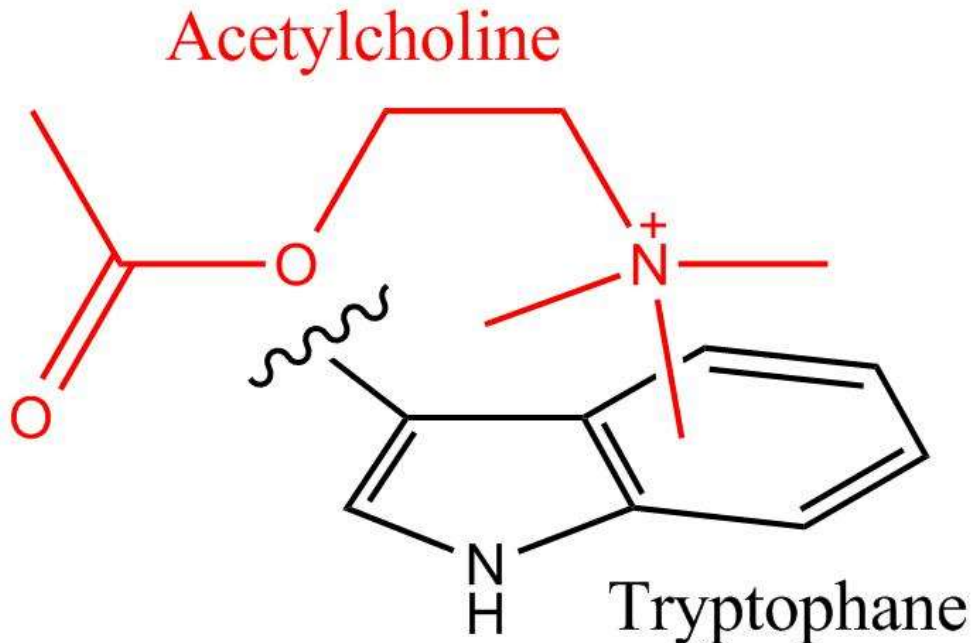
(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

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.

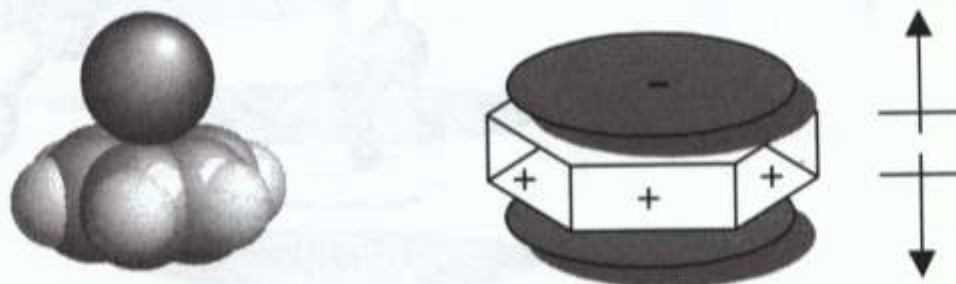


An alternative role of the cation-π interaction is seen in the **nicotinic acetylcholine receptor** which binds its endogenous ligand, acetylcholine (a positively charged molecule), via a cation-π interaction to the quaternary ammonium

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

Cation – π Interactions (5–80 kJ mol⁻¹)

Transition metal cations such as Fe²⁺, Pt²⁺ etc. are well known to form complexes with olefinic and aromatic hydrocarbons such as ferrocene [Fe(C₅H₅)₂] and Zeise's salt [PtCl₃(C₂H₄)]⁻. The bonding in such complexes is strong and could by no means be considered noncovalent, since it is intimately linked with the partially occupied *d*-orbitals of the metals. Even species such as Ag⁺ ··· C₆H₆ have a significant covalent component. The interaction of alkaline and alkaline earth metal cations with C=C double bonds is, however, a much more noncovalent 'weak' interaction, and plays a very important role in biological systems. For example, the interaction energy of K⁺ and benzene in the gas phase is about 80 kJ mol⁻¹ (Fig. 1.15). By comparison, the association of K⁺ with a single water molecule is only 75 kJ mol⁻¹. The reason K⁺ is more soluble in water than in benzene is related to the fact that many water molecules can interact with the potassium ion, whereas only a few bulkier



Schematic drawing of the cation–π interaction showing the contact between the two. The quadrupole moment of benzene, along with its representation as two opposing dipoles, is also shown.

(γ) Κατιόν – π αλληλεπιδράσεις

Cation-π Interactions: Fundamentally an electrostatic interaction between a positively charged species (a cation) and the electrons that make up one or more π-bond

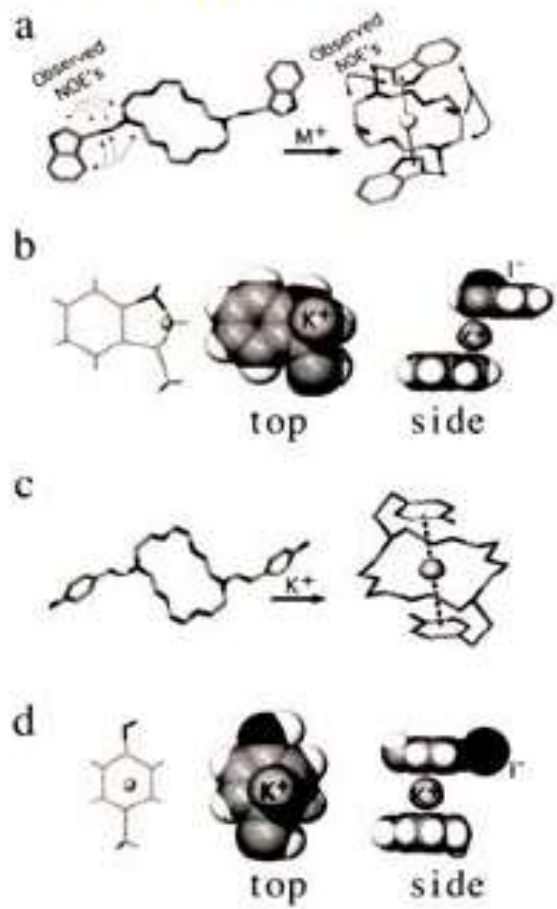
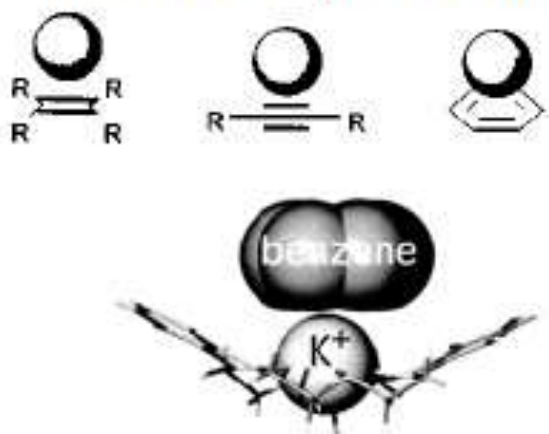
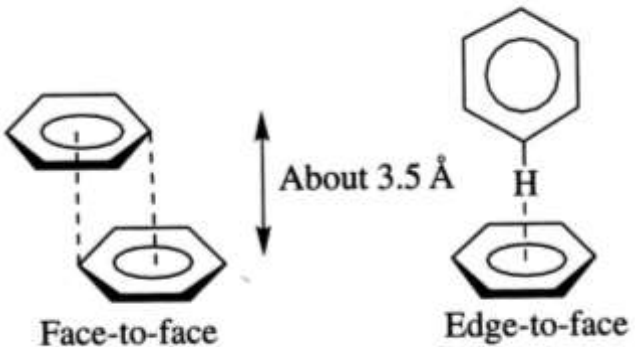


Figure 4. The active site of methylamine dehydrogenase; the Cs⁺ ion (light gray sphere) is coordinated by the aromatic side chains of a phenylalanine and a tyrosine; coordinates kindly provided by Prof. F. S. Mathews

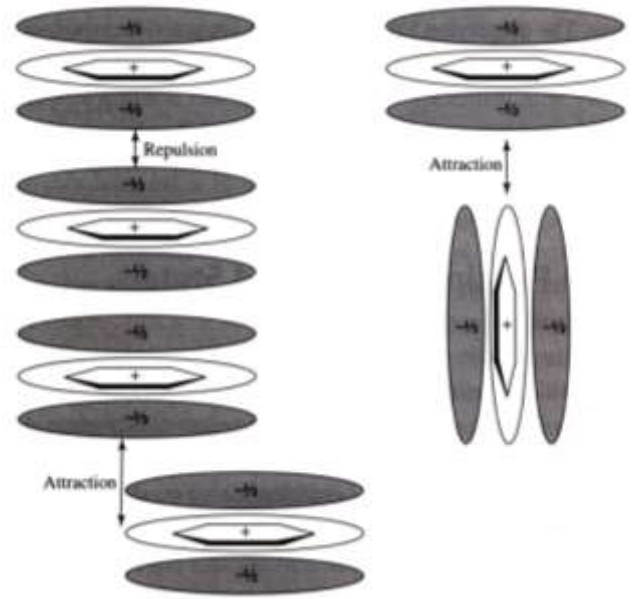
(γ) π – π επιστοίβαγμα (stacking) (0-50 kJ mol⁻¹)

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.



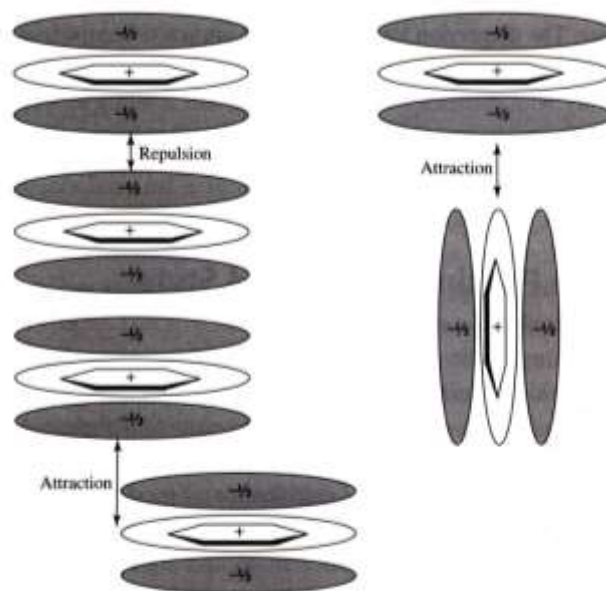
Οι δύο συνηθέστεροι τύποι π-π επιστοίβαξης. Στο face-to-face mode παρατηρείται μετατόπιση (επιστοίβαξη σε πλήρη στοίχιση είναι απωστική)



αλληλεπίδραση π-quadrupoles

(γ) $\pi - \pi$ stacking

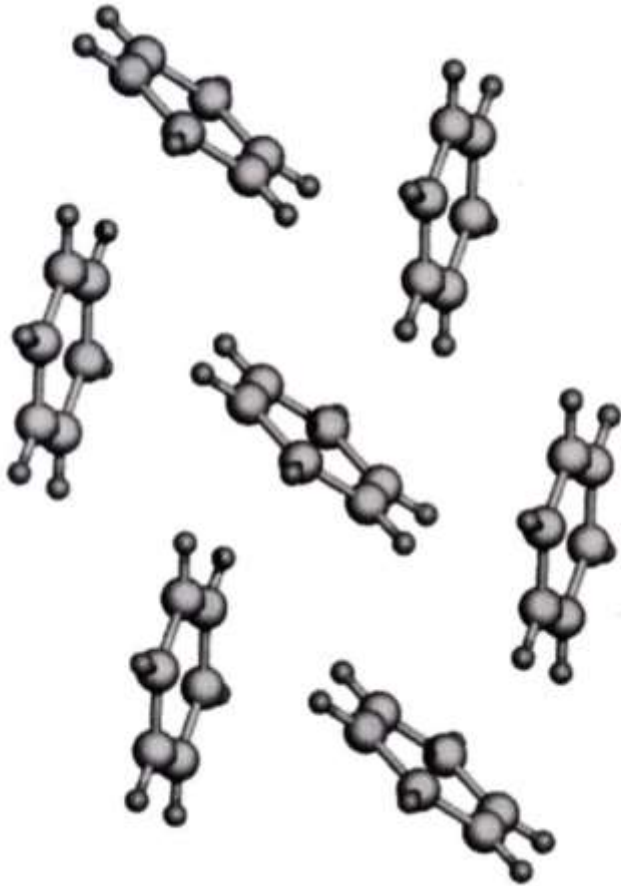
Jeremy Sanders and Chris Hunter from the Universities of Cambridge and Sheffield, UK, have proposed a simple model based on competing electrostatic and van der Waals influences, in order to explain the variety of geometries observed for $\pi - \pi$ stacking interactions and to predict quantitatively the interaction energies. Their model is based on an overall attractive van der Waals interaction (section 1.7.7), which is proportional to the contact surface area of the two π -systems. This attractive interaction dominates the overall energy of the $\pi - \pi$ interaction and may be regarded as an attraction between the negatively charged π -electron cloud of one molecule and the positively charged σ -framework of an adjacent molecule. The relative orientation of the two interacting molecules is determined by the electrostatic repulsions between the two negatively charged π -systems (Fig. 1.18).



Interacting π -quadrupoles.

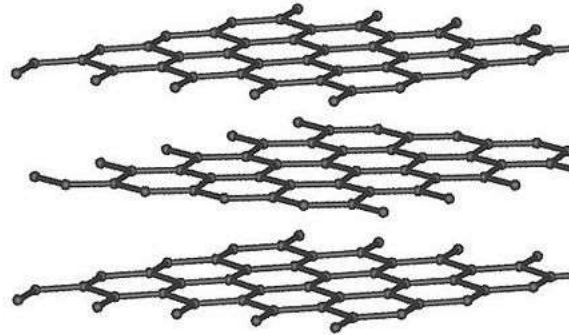
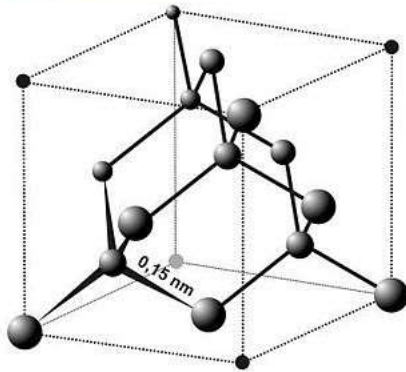
(γ) π – π επιστοιίβαγμα (*stacking*) (0-50 kJ mol⁻¹)

Οι **face-to-face** π-stacking αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για την ικανότητα του γραφίτη να 'γλιστράει'. Παρόμοιες π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ των δακτυλίων των ζεύγων των νουκλεοβάσεων βοηθούν στη σταθεροποίηση της διπλής έλικας του DNA.



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 π-νέφος του άλλου. Πολλοί μικροί αρωματικοί υδατάνθρακες όπως το βενζόλιο κρυσταλλώνουν με τη **χαρακτηριστική μοριακή διεύθυνση 'ψαροκόκαλου (herring-bone)'** μεγιστοποιώντας κατ' αυτόν τον τρόπο τις 'edge-to-face' επαφές

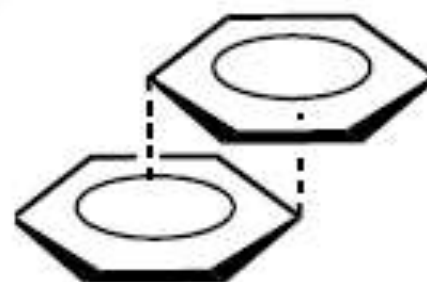
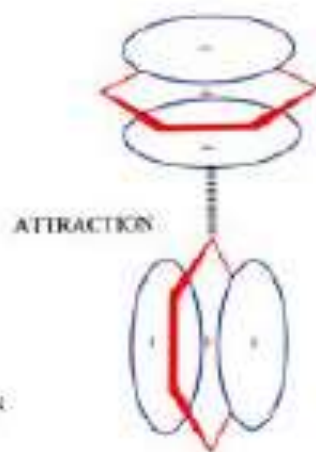
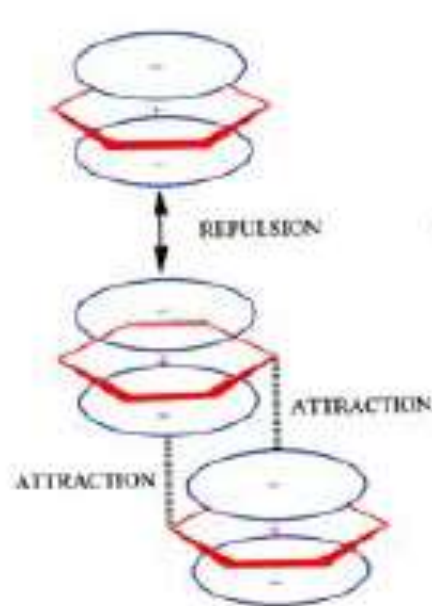
Κρυσταλλική δομή με ακτίνες-Χ του βενζολίου που διευθετείται σύμφωνα με το μοτίβο ψαροκόκαλου εξαιτίας των edge-to-face αλληλεπιδράσεων



Diamond and graphite are two [allotropes](#) of carbon: pure forms of the same element that differ in structure.

(γ) $\pi - \pi$ stacking

- π - π Interactions:** Weak electrostatic interactions that sometimes occur between aromatic rings. π - π interactions control for instance the vertical base-base interactions in DNA, which constitutes the major contributor to the stability of the double helical structure of DNA; they control the intercalation of drugs to DNA; the packing of aromatic molecules in crystals; the tertiary structure of proteins, porphyrin aggregation and conformation and binding preferences of poly-aromatic macrocycles.

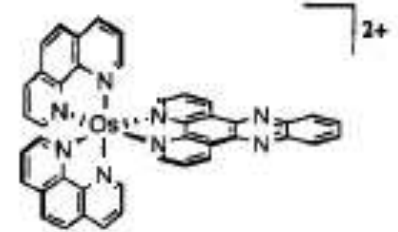
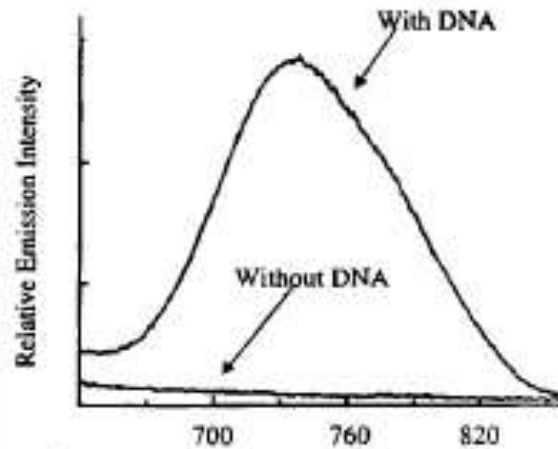
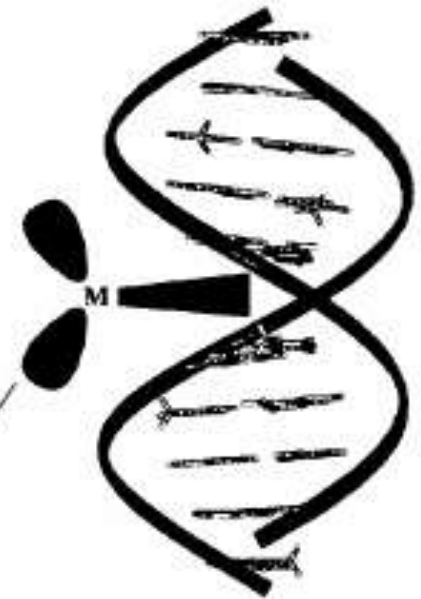
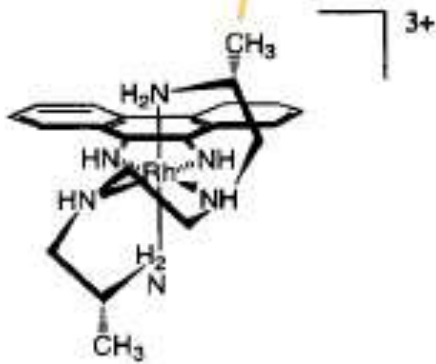
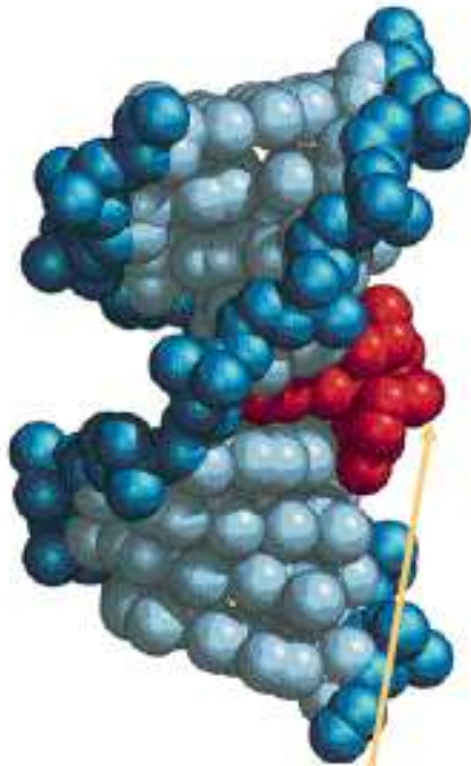


Face-to-Face



Edge-to-Face

(γ) π – π stacking



ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

(α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)

(β) Δεσμοί υδρογόνου

(γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π

(δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)

(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

(δ) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* (<5 kJ mol⁻¹)

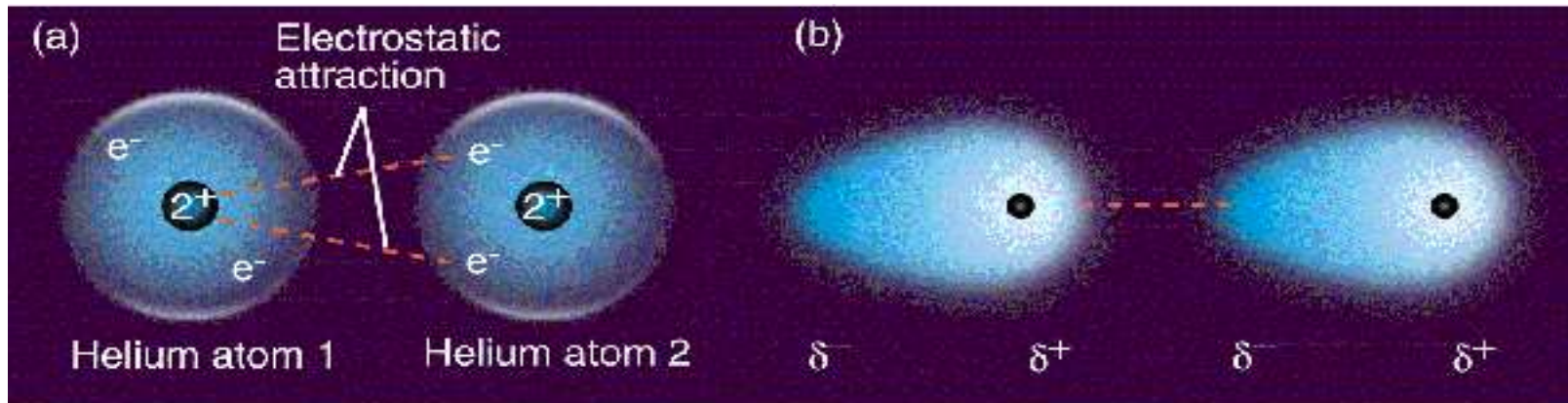
- Δυνάμεις διασποράς (ή αλληλεπιδράσεις επαγόμενου διπόλου – επαγόμενου διπόλου)
- Είναι πολύ ασθενείς και μη κατευθυντικές.
- Ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ μη πολικών μορίων όταν η στιγμιαία κατανομή των ηλεκτρονικών νεφών γύρω από κάθε μόριο αλληλεπιδρά ευνοϊκά για το σχηματισμό επαγόμενου διπόλου.
- Οι *van der Waals* δυνάμεις παρέχουν επιπρόσθετη ενθαλπική σταθερότητα κατά την σύνδεση (εγκλεισμό) ενός υδροφοβικού ξενιζόμενου σε μια υδροφοβική κοιλότητα. Εξ αιτίας της φύσης τους, όμως, μπορούν να εμφανιστούν σχεδόν παντού και γι' αυτό είναι δύσκολο να σχεδιάσει κανείς υποδοχείς που να εκμεταλλεύονται ειδικά αυτές τις δυνάμεις. Ένα τέτοιο σύστημα μπορεί να είναι π.χ. ένα αυτο-συναρμολογούμενο σύστημα που μοιάζει με μπάλα του τένις (self-assembled 'tennis-ball') και το οποίο μπορεί να εγκλείσει άτομα Ξένου (Xe) χρησιμοποιώντας δυνάμεις *van der Waals*.

(δ) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* (<5 kJ mol⁻¹)

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 α** .
- Όσο μεγαλύτερο είναι το μόριο (και επομένως μεγαλύτερος ο αριθμός των ηλεκτρονίων του) τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα του πόλωσης.

(δ) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* (<5 kJ mol⁻¹)

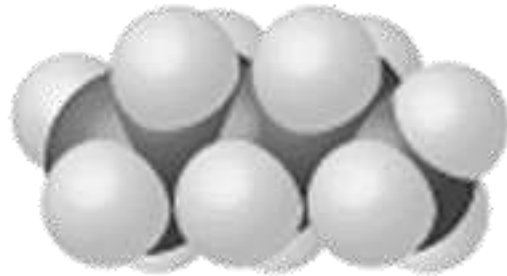
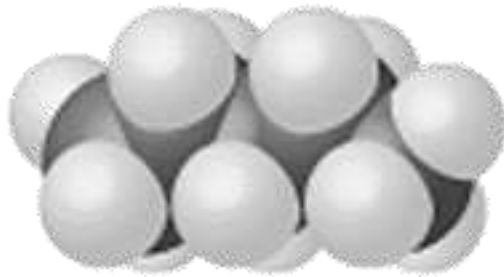


Δυνάμεις διασποράς London

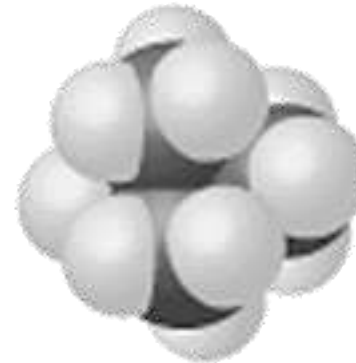
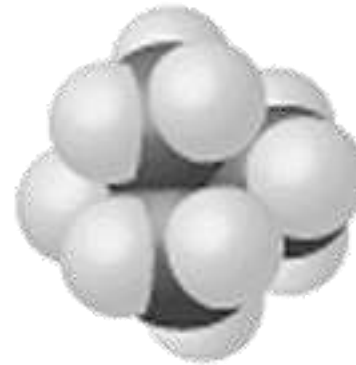
- Οι δυνάμεις διασποράς London γίνονται ισχυρότερες με την αύξηση του μοριακού βάρους.
- Οι δυνάμεις διασποράς London εμφανίζονται μεταξύ όλων των μορίων.
- Οι δυνάμεις διασποράς London εξαρτώνται από την γεωμετρία του μορίου.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη επιφάνεια σύνδεσης τόσο ισχυρότερες είναι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

(δ) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* (<5 kJ mol⁻¹)

Δυνάμεις διασποράς - London



n-Pentane
(bp = 309.4 K)



Neopentane
(bp = 282.7 K)

(δ) αλληλεπιδράσεις *Van der Waals* (<5 kJ mol⁻¹)

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 α_1 , α_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	$\text{H--Cl} \cdots \text{H--Cl}$
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	$\text{F--F} \cdots \text{F--F}$

Η συνολική διαμοριακή ενέργεια

- Η δυναμική ενέργεια $U(r)$ των διαμοριακών δεσμών είναι αρνητική. Το αρνητικό πρόσημο σημαίνει ότι οι αντίστοιχες δυνάμεις είναι **ελκτικές**.
- Επίσης η δυναμική ενέργεια $U(r)$ των διαμοριακών δεσμών είναι αντιστρόφως ανάλογη της απόστασεως 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 διαμοριακών δυνάμεων τα μόρια τείνουν να πλησιάσουν. Αλλά η μεταξύ τους απόσταση δεν μπορεί να μικρύνει πέρα από κάποιο όριο, γιατί *το ηλεκτρονικό νέφος του ενός μορίου επικαλύπτεται από το αντίστοιχο του άλλου και εμφανίζεται ισχυρή άπωση*. Τότε η αντίστοιχη δυναμική ενέργεια είναι θετική και τείνει προς το άπειρο όταν η απόσταση r μικραίνει και τείνει να μηδενισθεί.

Η συνολική διαμοριακή ενέργεια

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 μορίων. 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 ενώ το n παίρνει τιμές μεταξύ 9 και 12.** Στην περίπτωση απλών μορίων το n παίρνει την τιμή 12 και η δυναμική ενέργεια ονομάζεται τότε **δυναμικό των Lenard-Jones 6-12.**

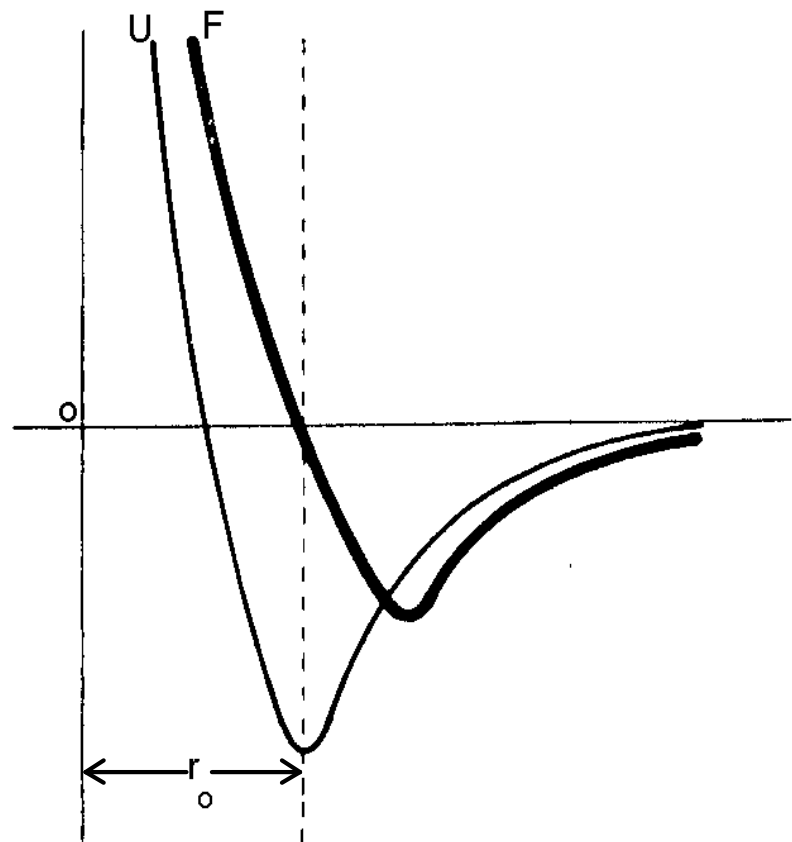
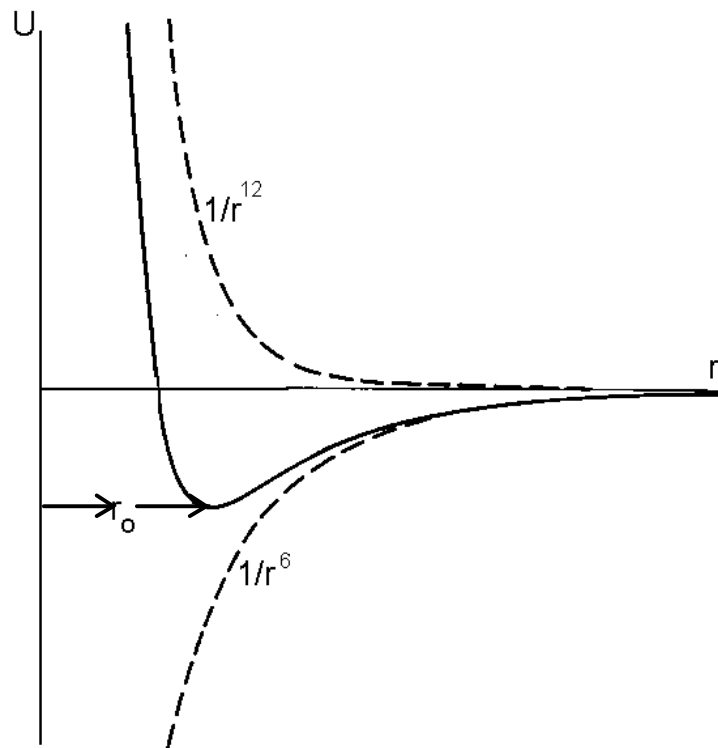
Η αναλυτική μορφή της δυνάμεως δίνεται από την:

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

Η συνολική διαμοριακή ενέργεια

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

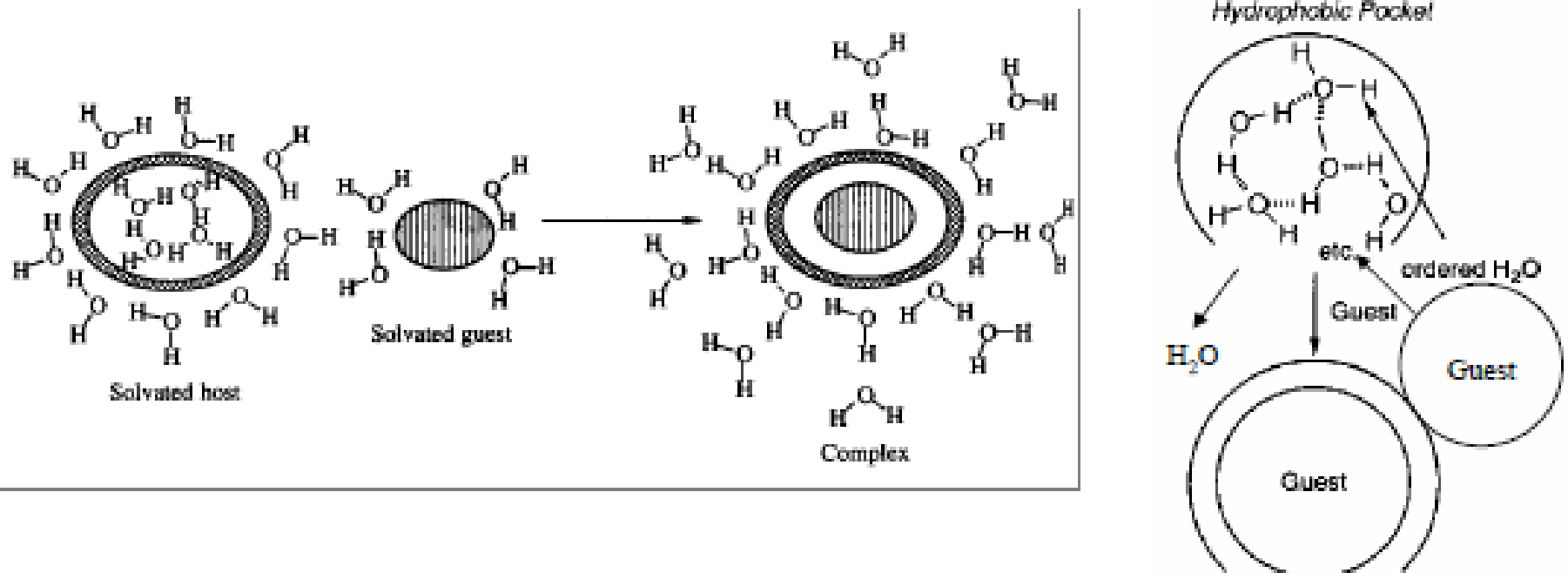


ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

- (α) Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις ιόν-ιόν, ιόν-δίπολο, δίπολο-δίπολο)
- (β) Δεσμοί υδρογόνου
- (γ) Αλληλεπιδράσεις κατιόντος-π και επιστοίβαγμα π-π
- (δ) αλληλεπιδράσεις διασποράς και επαγόμενες (Van der Waals)
- (ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις**

(ε) Υδροφοβικές και στεरिकές αλληλεπιδράσεις

Hydrophobic Effect: The hydrophobic effect represents the driving force for association of an apolar host with and apolar guest molecules in polar solvents. Thus the apolar host has molecules in a site that is hydrophobic leading to unfavourable interactions, as the apolar guest approaches the host cavity these water molecules are “squeezed” out of the binding pocket. As a result two favourable effects: water molecules that left the cavity can form more favourable interactions and apolar groups of the guest can interact with apolar groups of the host.



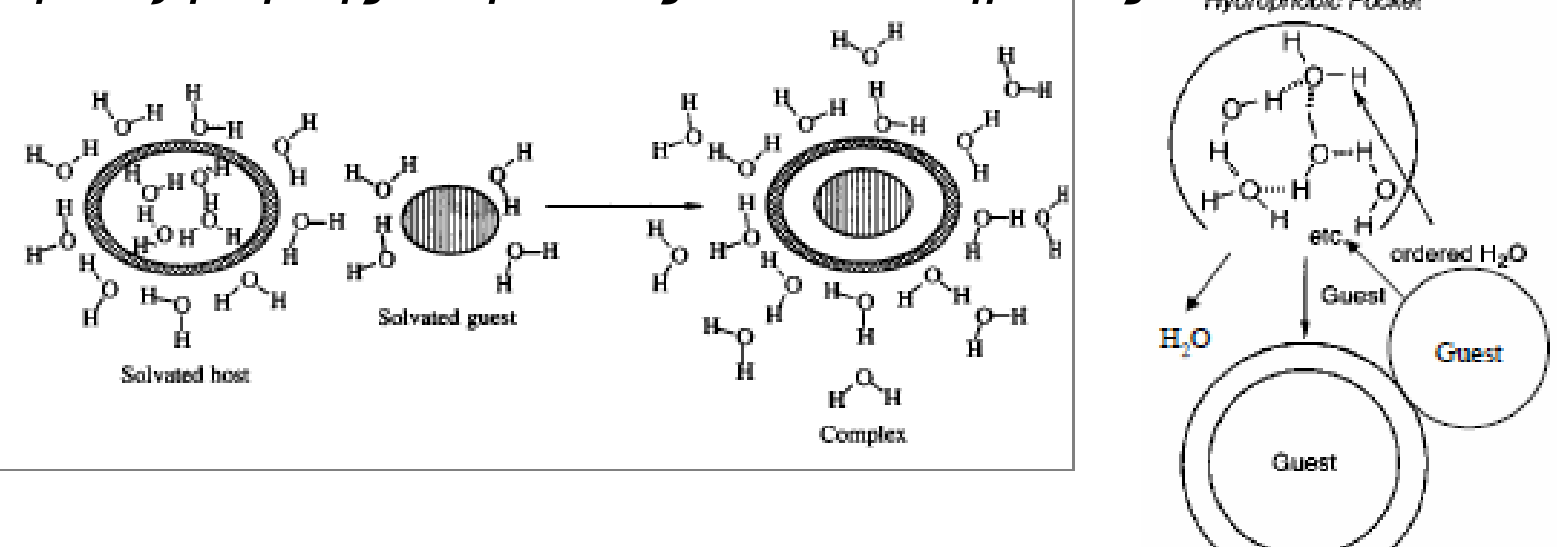
(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

Οι 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*.



(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

Οι 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.

(ε) Υδροφοβικές και στερικές αλληλεπιδράσεις

Στερικές απώσεις

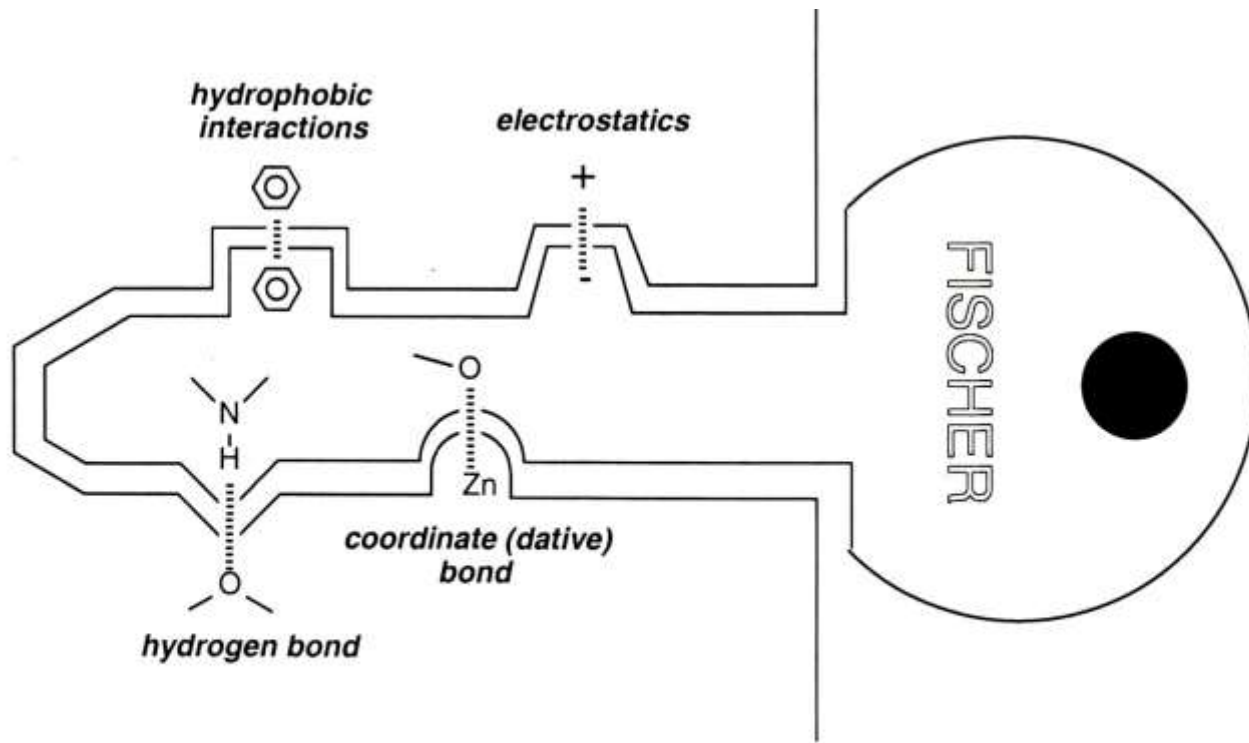
Ελαττώνουν τις αλληλεπιδράσεις αφού δύο μόρια δεν μπορούν να καταλαμβάνουν τον ίδιο χώρο. Σύμφωνα, όμως, με την αναλογία «κλειδί-κλειδαριάς» παίζουν σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα των υποδοχέων ως προς τα υποστρώματα και στη σταθερότητα συγκεκριμένων συμπλόκων. Οι δυνάμεις που περιγράφονται μπορούν 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

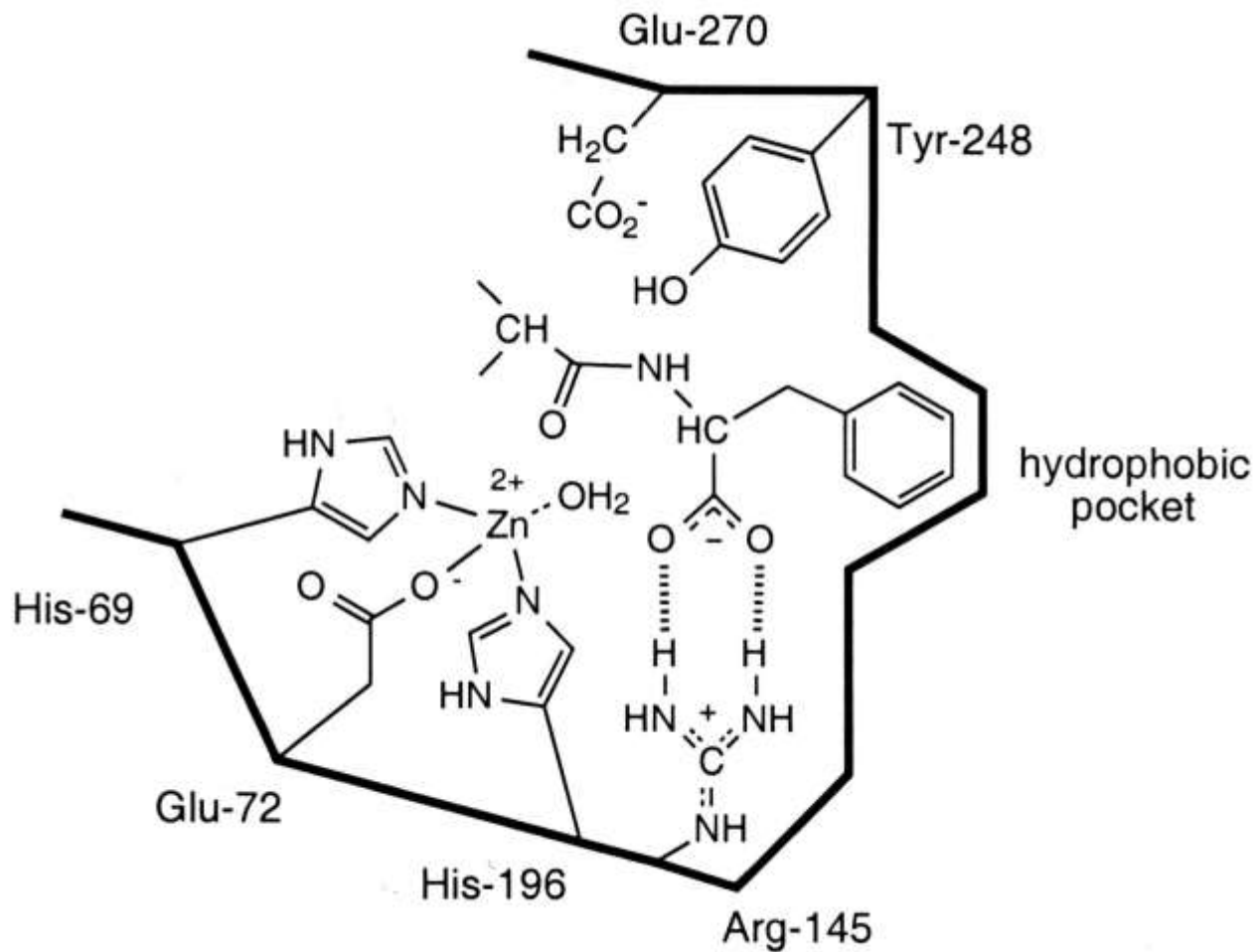
In the solid state (crystal) structures need to achieve a close packed arrangement. This is a significant driving force.

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.



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

Summary of the most common types of interactions and the approximate energy associated with them.

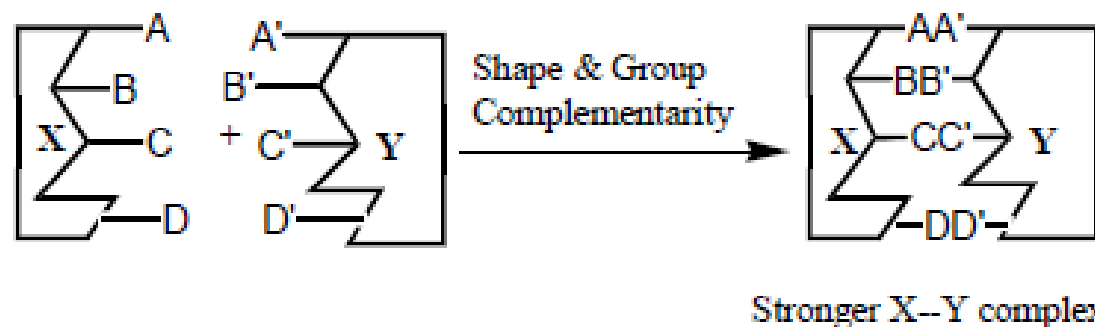
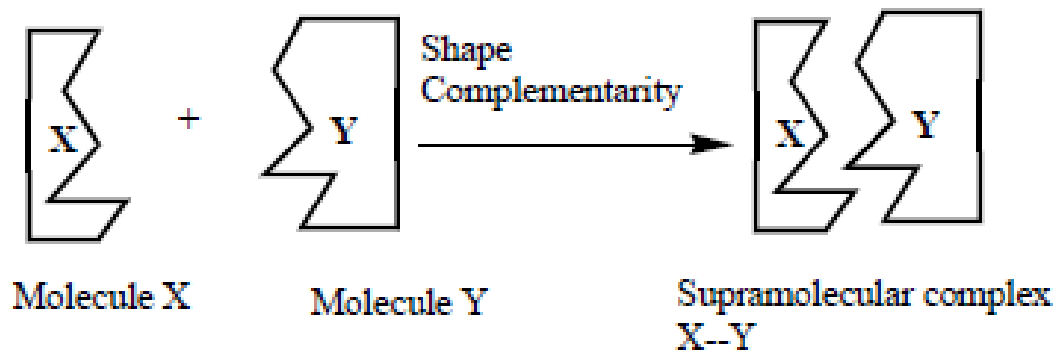
	<i>Interaction</i>	<i>approximate magnitude (kJ/mol)</i>
<i>Chemical</i>	<i>Covalent</i>	<i>100-1000</i>
	<i>Ion-ion</i>	<i>100-1000</i>
<i>Intermolecular</i>	<i>Ion-dipole</i>	<i>1-70</i>
	<i>Dipole-dipole</i>	<i>.1-10</i>
	<i>Dispersion (London)</i>	<i>.1-10</i>
	<i>Hydrogen bonds</i>	<i>5-130</i>

Some Important Concepts so Far:

- Many intermolecular interactions contribute to the overall structure of Supramolecular systems.
- It is the number and relative strength of different intermolecular interactions what defines the structure and stability of any molecular aggregate.
- Different interactions cooperate to form the assembly in biological systems. These are the most perfectly designed supermolecules.

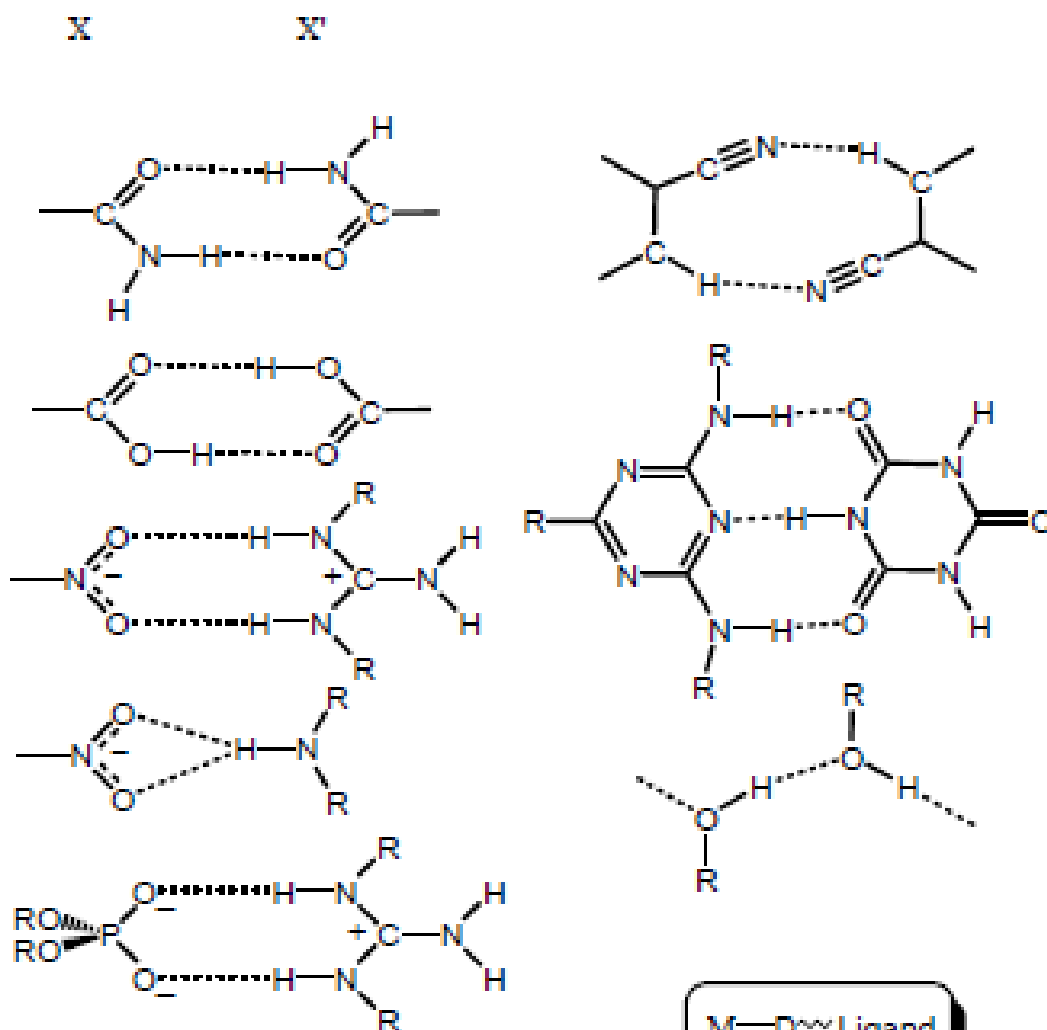
Μοριακή αναγνώριση - Αυτοσυναρμογή

Molecular Recognition and Self-Assembly: The self-assembly from relatively simple molecular building blocks represents the most important synthetic strategy in the formation of supramolecular complexes.

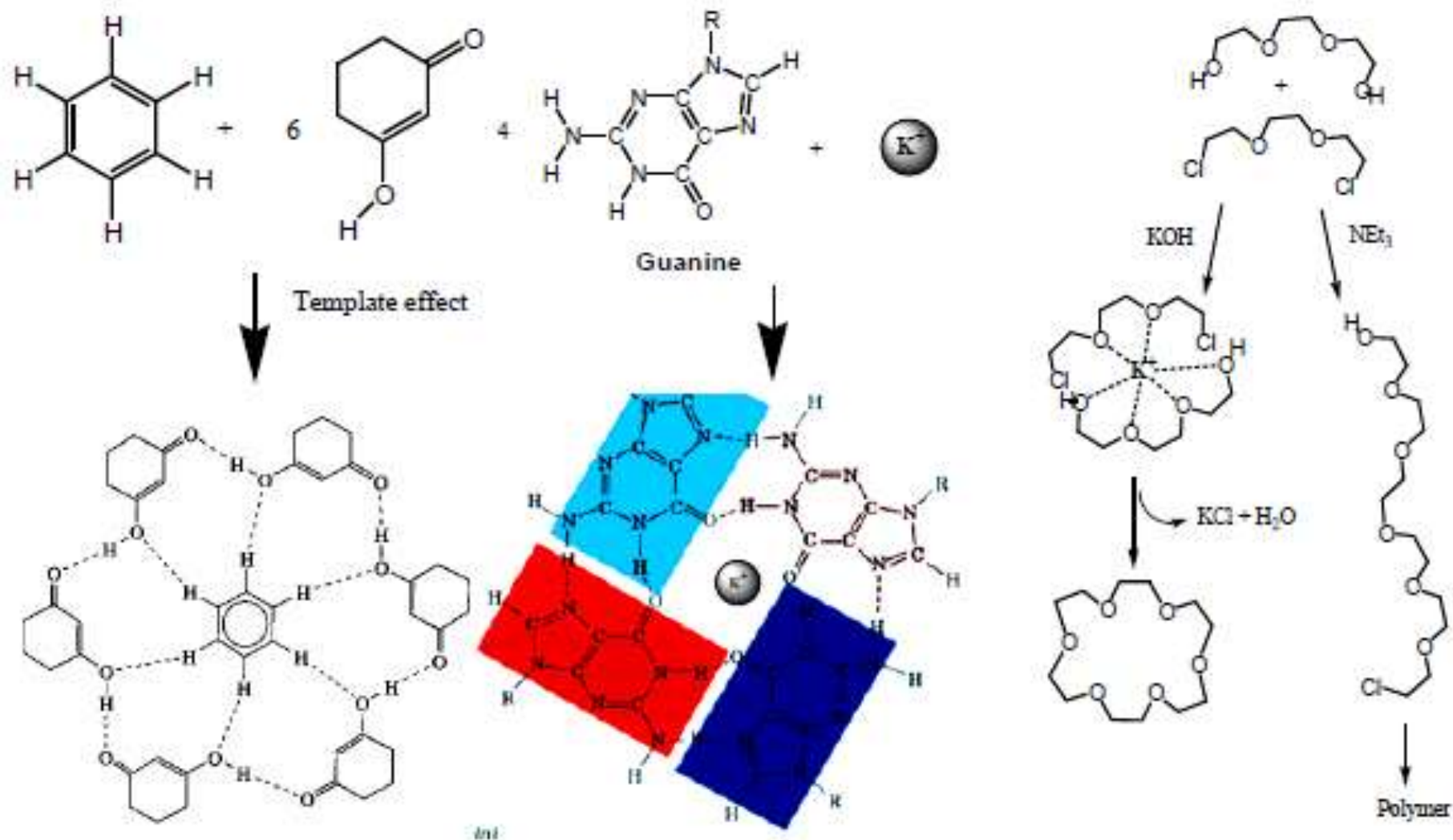


Lawrence (1995) "...Picture a process in which all the components of a car have been magically endowed with the ability to seek out, recognize and associate with their appropriate partners in the final product. Now, imagine releasing these tens of thousands of individually animated pieces so that the car can instantaneously assemble..."

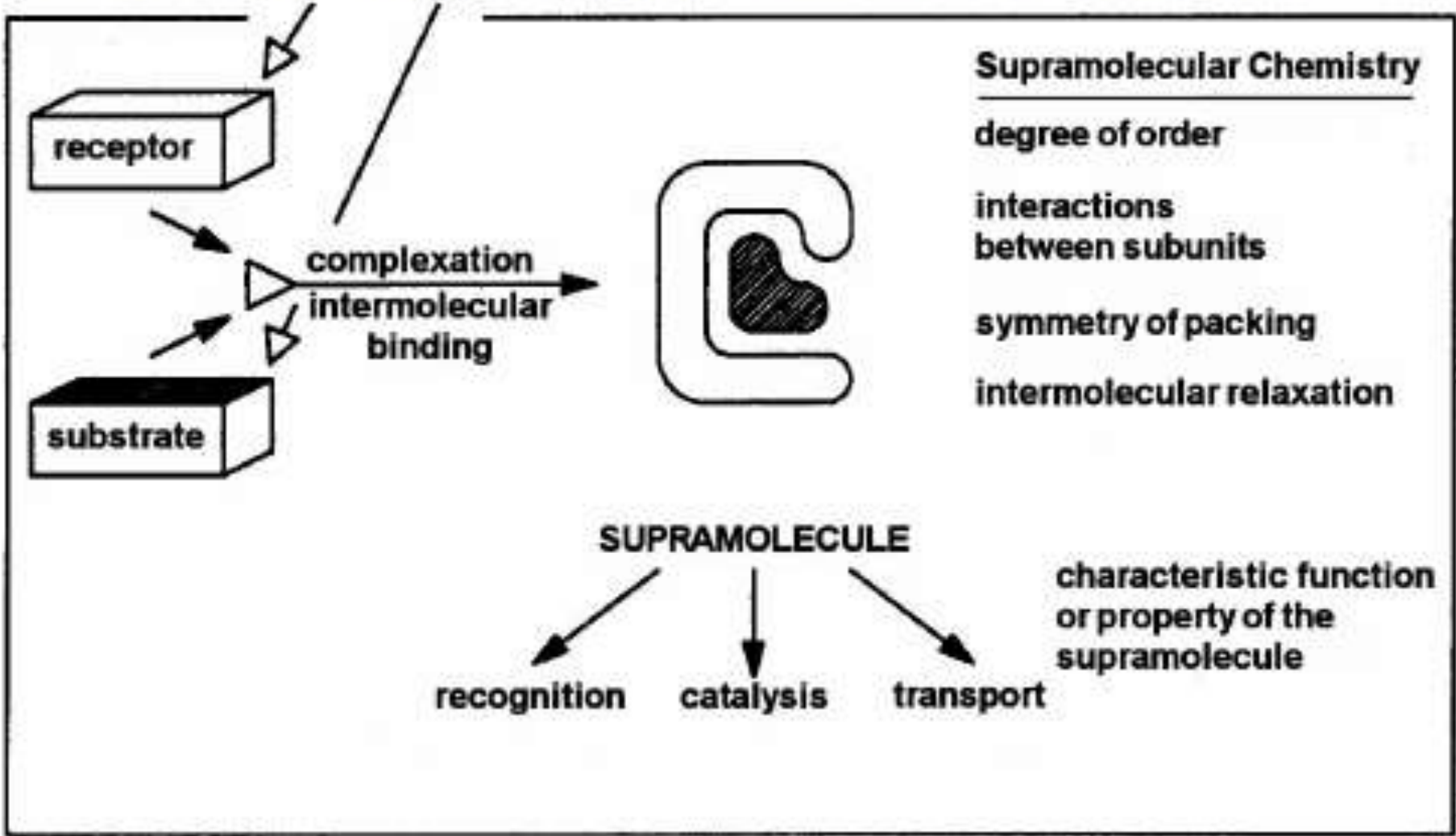
Examples of Self-Complementary Groups



Template effect and self-assembly



Receptors, Coordination and the Lock and Key Analogy



Supramolecular chemistry according to F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 1992.

Μοριακή αναγνώριση (Αναγνώριση, Πληροφορία, Συμπληρωματικότητα)

Η μοριακή αναγνώριση προσδιορίζεται από την **ενέργεια και την πληροφορία** που εμπλέκονται στην επιλογή και στην πρόσδεση υποστρωμάτων (σ) σε δεδομένο υποδοχέα (ρ).

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 σ στο ρ 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

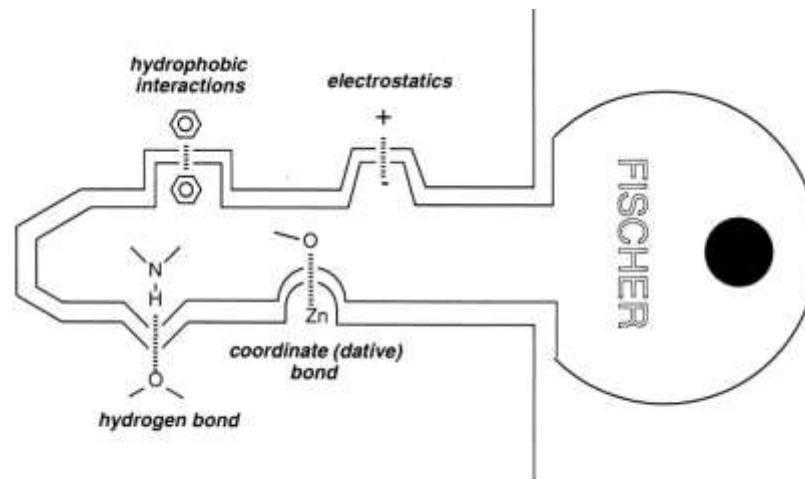
Η πληροφορία είναι λέξη κλειδί για την υπερμοριακή χημεία και μάλιστα η πιο γενική και θεμελιώδης αφού αποτελεί το κοινό νήμα που διατρέχει όλο το πεδίο. Από αυτή την σκοπιά, η υπερμοριακή χημεία μπορεί να θεωρηθεί επιστήμη χημικής πληροφορίας ή μοριακή πληροφορική που ασχολείται με τη μοριακή αποθήκευση 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 ρ χαρακτηρίζεται από μεγάλη διαφορά μεταξύ των ελευθέρων ενεργειών πρόσδεσης ενός δεδομένου υποστρώματος σ 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 σ και ρ .

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 ρ και στο σ 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 προσδεμένο μέρος του σ είναι μεγαλύτερο από το ελεύθερο) απαιτεί ισχυρές αλληλεπιδράσεις. Επομένως για την επίτευξη αποτελεσματικής αναγνώρισης (μεγάλης σταθερότητας και υψηλής εκλεκτικότητας) απαιτείται ισχυρή πρόσδεση του σ από το ρ .

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 ρ και το σ όπως και μεταξύ τους. Τα δύο μέρη (ρ και σ) 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.

Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: Χηλικός και μακροκυκλικός εγκλεισμός

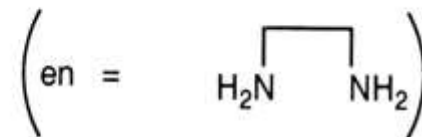
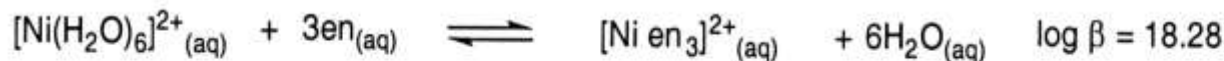
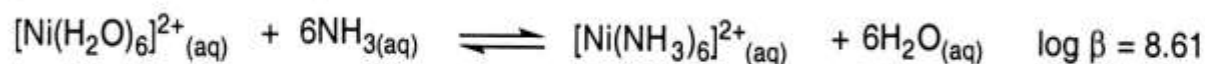
Για να επιτευχθεί η αναγνώριση και η πρόσδεση ενός συγκεκριμένου ξενιζομένου μορίου θα πρέπει να εφαρμοστούν κάποιες *αρχές σχεδιασμού* οι οποίες οδηγούν στην επίτευξη των επιθυμητών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων υπό προϋποθέσεις που αυξάνουν τη σταθερότητα του προτεινόμενου συμπλόκου ξενιστή-ξενιζομένου.

Τέτοιες αρχές αναφέρονται συνήθως στο σχεδιασμό **χηλικών ή μακροκυκλικών** υποδοχέων τα σύμπλοκα των οποίων εμφανίζουν υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα.

Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: 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.



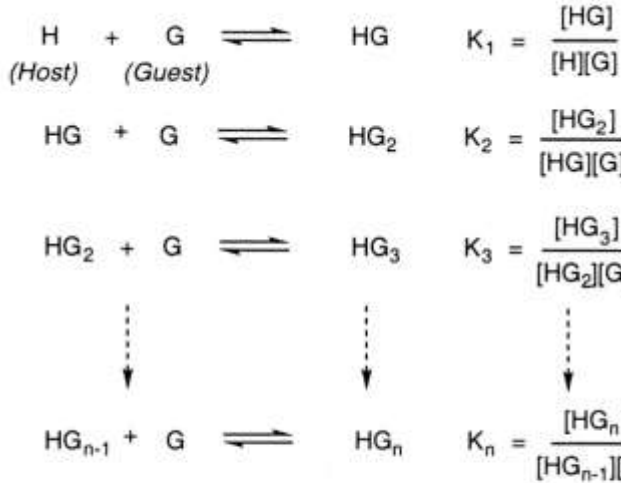
Chelating ligands bind metal ions more strongly.

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.

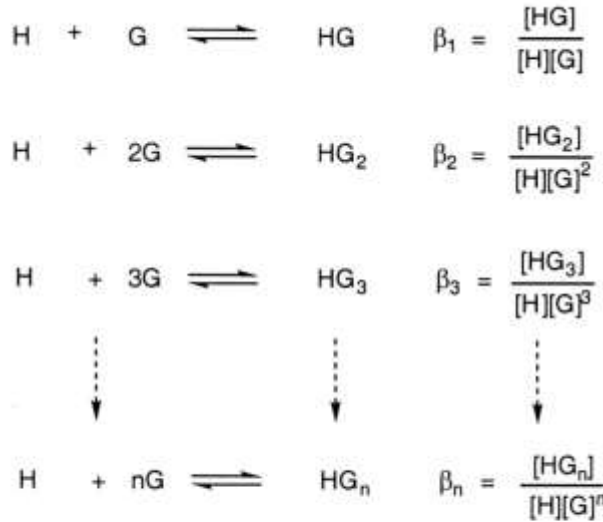
Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: Χηλικός εγκλεισμός

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 ΔG° :

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

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

Αύξηση της συνολικής σταθεράς σύνδεσης (β) αντιστοιχεί σε **πιο αρνητική τιμή** (μεγαλύτερη κατά απόλυτη τιμή αρνητική τιμή) της ΔG° (εξ. 1).

Αυτό μπορεί να συμβεί επειδή η συμπλοκοποίηση προσφέρει **είτε πιο αρνητικές τιμές στην ενθαλπία ΔH° είτε πιο θετικές τιμές στην εντροπία ΔS°** (εξ. 2).

Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: Χηλικός εγκλεισμός

Θερμοδυναμική θεώρηση συμπλόκων:

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 ΔS° και σύμφωνα με την εξίσωση 2 να ελαττώνεται η ΔG° .

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.

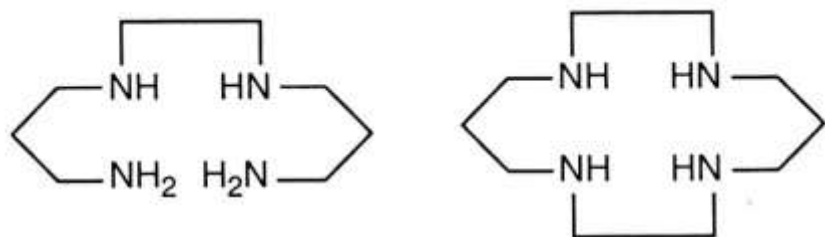
Ένας ακόμη παράγοντας σταθερότητας του συμπλόκου της αιθυλενοδιαμινής:

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

Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: 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
- ΔH° (kJ mol ⁻¹)	44.4	61.9
ΔS° (kJ mol ⁻¹)	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.

Βασικές αρχές σχεδιασμού υπερμοριακών συστημάτων: 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


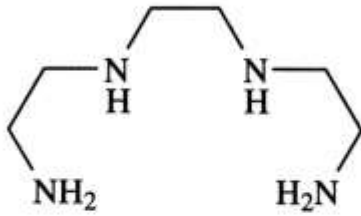
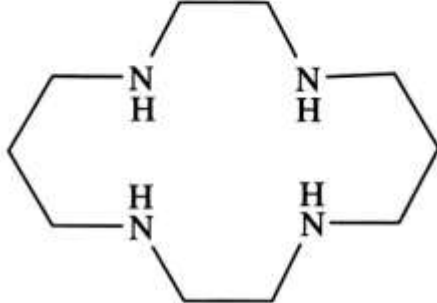
Οι μακροκυκλικοί ξενιστές είναι λιγότερο επιδιαλυτωμένοι (less heavily solvated) από τους ανάλογους άκυκλους ξενιστές και γι' αυτό απαιτείται λιγότερη ενέργεια για την αποδιαλύτσή τους (desolvation). Ο σχηματισμός, επομένως, της ενώσεως ένταξης είναι ευνοϊκότερος ενθαλπικά για τους μακροκυκλικούς ξενιστές.

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

3. Χαρακτηρισμός Υπερμοριακών Συστημάτων

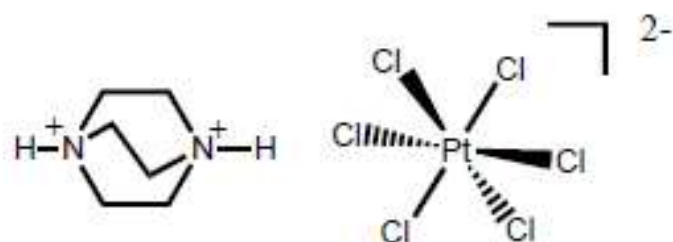
Στην υπερμοριακή χημεία, όπως και στην αρχιτεκτονική, θα πρέπει κάποιος να ελέγχει σειρά διαμοριακών αλληλεπιδράσεων με σκοπό να επιτύχει ισχυρή και εκλεκτική μοριακή αναγνώριση. Ακόμα, όμως, και μετά το σχεδιασμό και τη σύνθεση ενός υπερμοριακού συστήματος θα πρέπει αυτό να *χαρακτηριστεί* επαρκώς. Οι σημαντικές πληροφορίες για το υπερμόριο είναι:

- *Δομικές* - Ποια είναι η δομή του; Είναι όπως σχεδιάστηκε; (κρυσταλλογραφία, NMR (NOESY), Άλλες τεχνικές (φασματοσκοπία UV-vis, mass spectrometry, χρωματογραφία)
- *Κινητικές* - Πόσο γρήγορα σχηματίζεται; (NMR καμπύλη τιτλοδότησης)
- *Θερμοδυναμικές* – Πόσο ισχυρές είναι οι αλληλεπιδράσεις; [Differential scanning calorimetry (DSC), Isothermal titration calorimetry (ITC)]

- **Liquids, solids, crystals:**

- *Crystal:* A crystal is a supramolecular entity formed by **millions of molecules in a periodic arrangement** as the result of a delicate balance of intermolecular interactions.

- Example:



Molecular Structure of $[DABCOH_2][PtCl_6]$

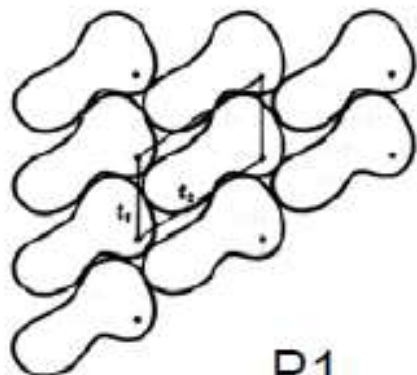


Crystal Structure of $[DABCOH_2][PtCl_6]$

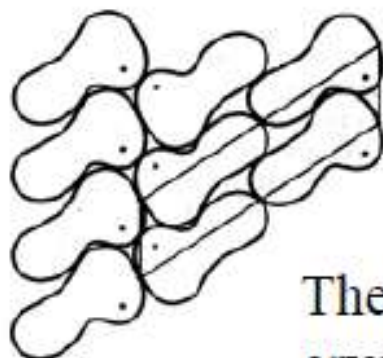
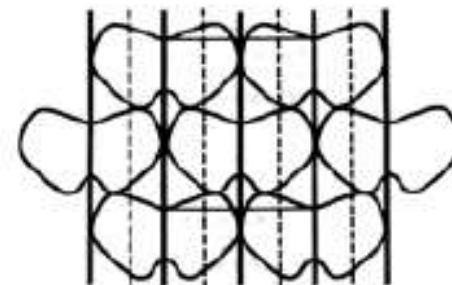
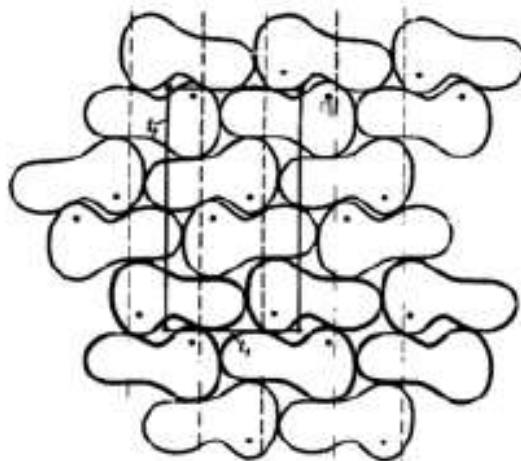
A crystal is a supermolecule self-crafted by balancing close-packing effects (geometrically dictated) and the directional requirements of intermolecular interactions.

- The overall ambitious goal in this field is to **design crystals**. That is, to be able to establish the connection between molecular and supramolecular or crystal structure. It involves a precise use of intermolecular interactions and is based on the identification of robust motifs that can be carried over from crystal to crystal.
- Crystallisation is a type of molecular recognition phenomena and/or a self-assembly process in that; the component molecules must find and recognise one another in solution and find their optimum relative orientation in a given time and under specific conditions. Then, these aggregates seek out further synthons to ultimately form an ordered nucleus which can grow.
- Crystal engineering depends on the ability to multiple matching of functionalities among molecular components so as to optimise a number of intermolecular interactions that may be of different strengths, directionalities and distance dependence properties. This is something very difficult.
- Important Tools:
 - CSD:
 - Computational Methods

Important determinants of a crystal structure: Molecular Packing Arrangements

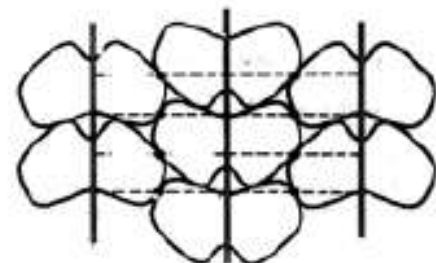


P1

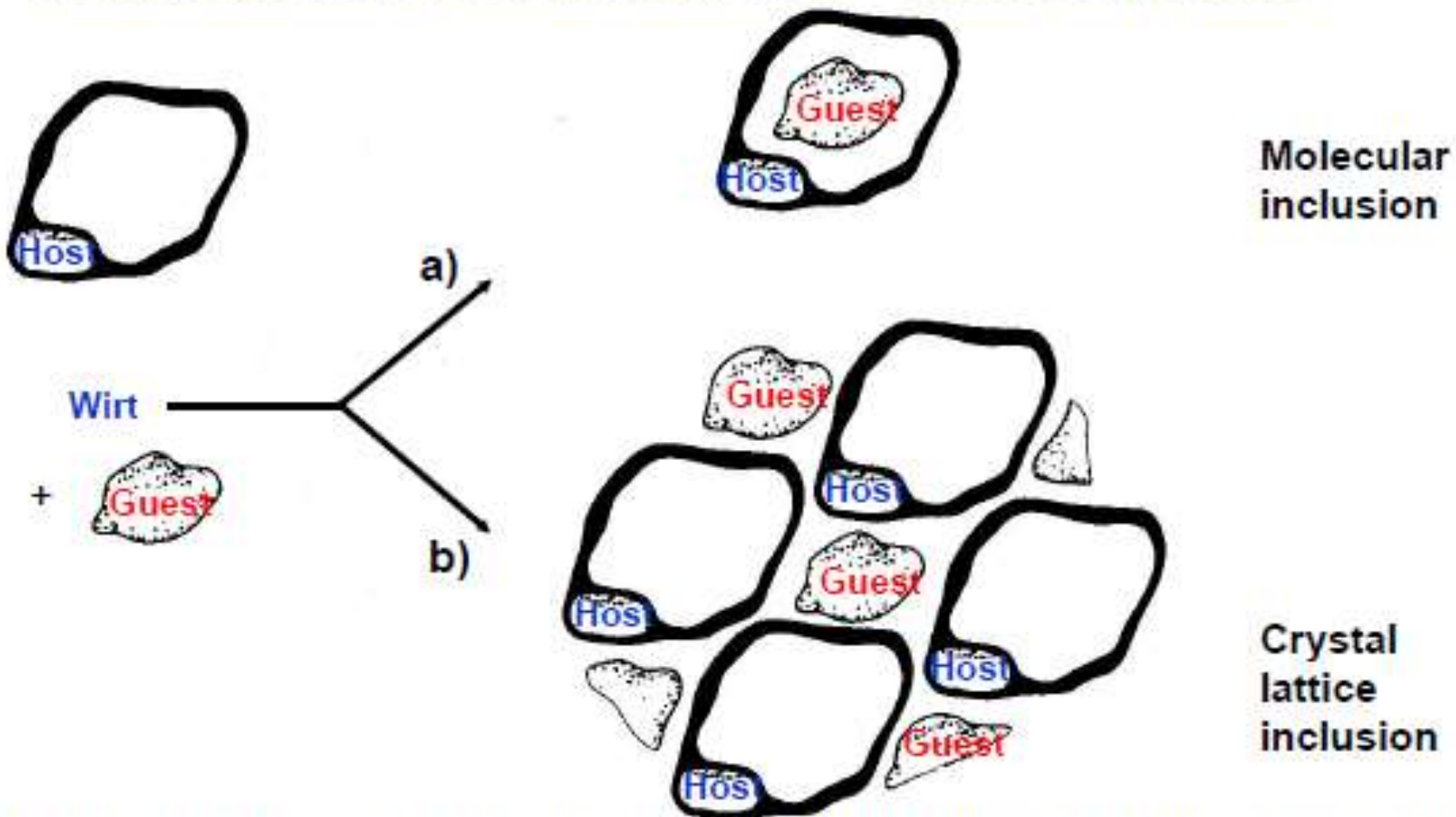


Kitaigorodskii's close packing principles

The packing coefficient in molecular crystals is high and this is only possible if “bumps” of one molecule fit into the “holes” of another.



Classification of Supramolecular Host – Guest Compounds



- 1.4 Difference between a cavity and a clathrate. a) Inclusion of a guest into the cavity of the host; b) Inclusion of guest molecules in the lattice, converting clathrands into clathrates. (from F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985).

Supramolecular Synthesis: Networks of Organic and Inorganic Molecules

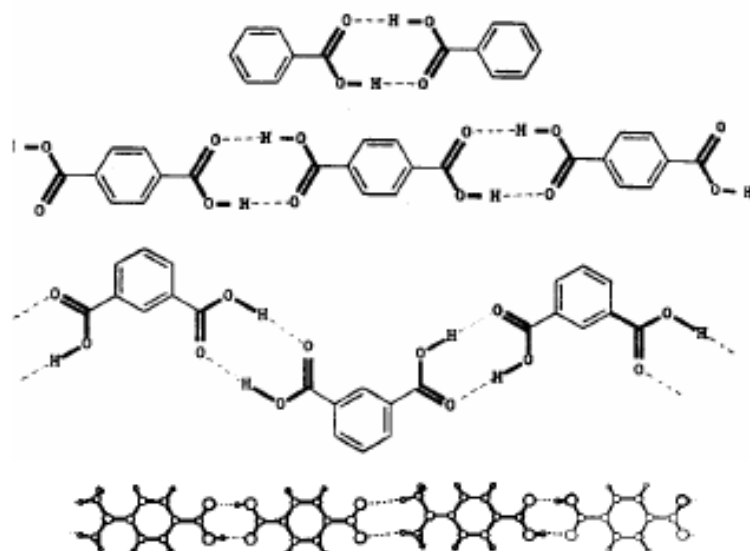
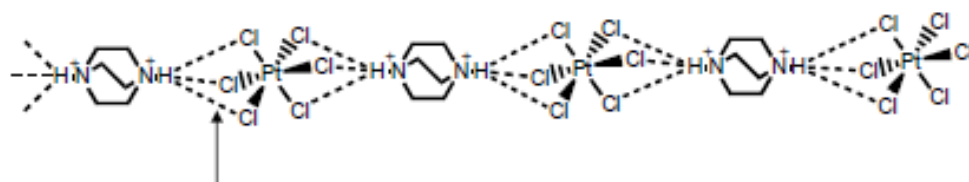


Figure 3 O—H...O and C—H...O dimers in the crystal structure of the 1:1 complex 4-(*N,N*-dimethylamino)benzoic acid–4-nitrobenzoic acid (source: Sharma *et al.*¹⁹).

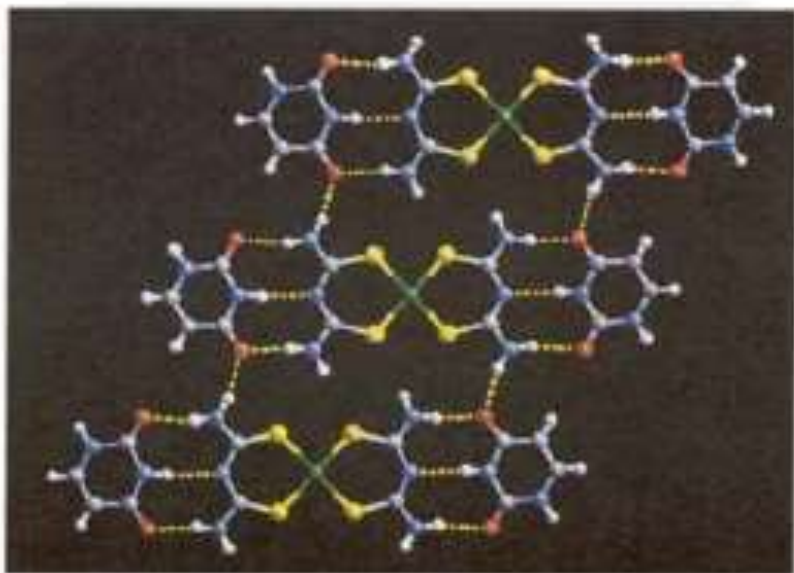
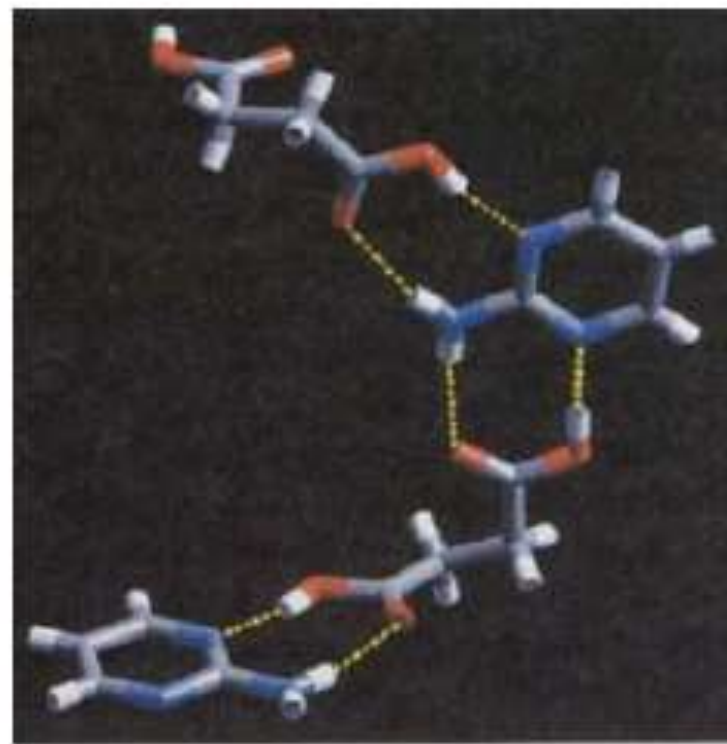
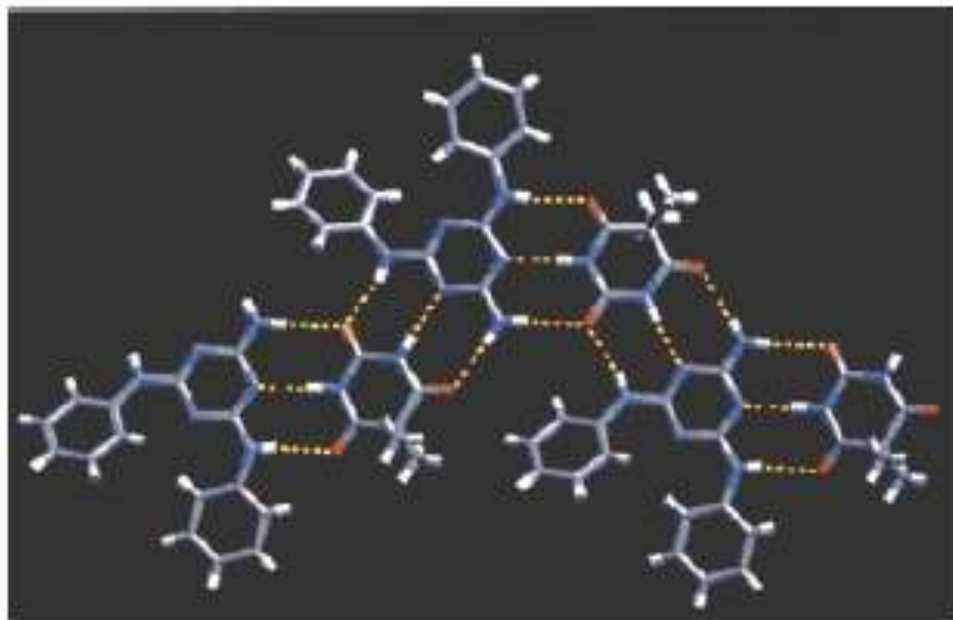
- **Dimers**
- **Chains:**
 - Linear
 - Zig-zag
 - Combination of Synthons



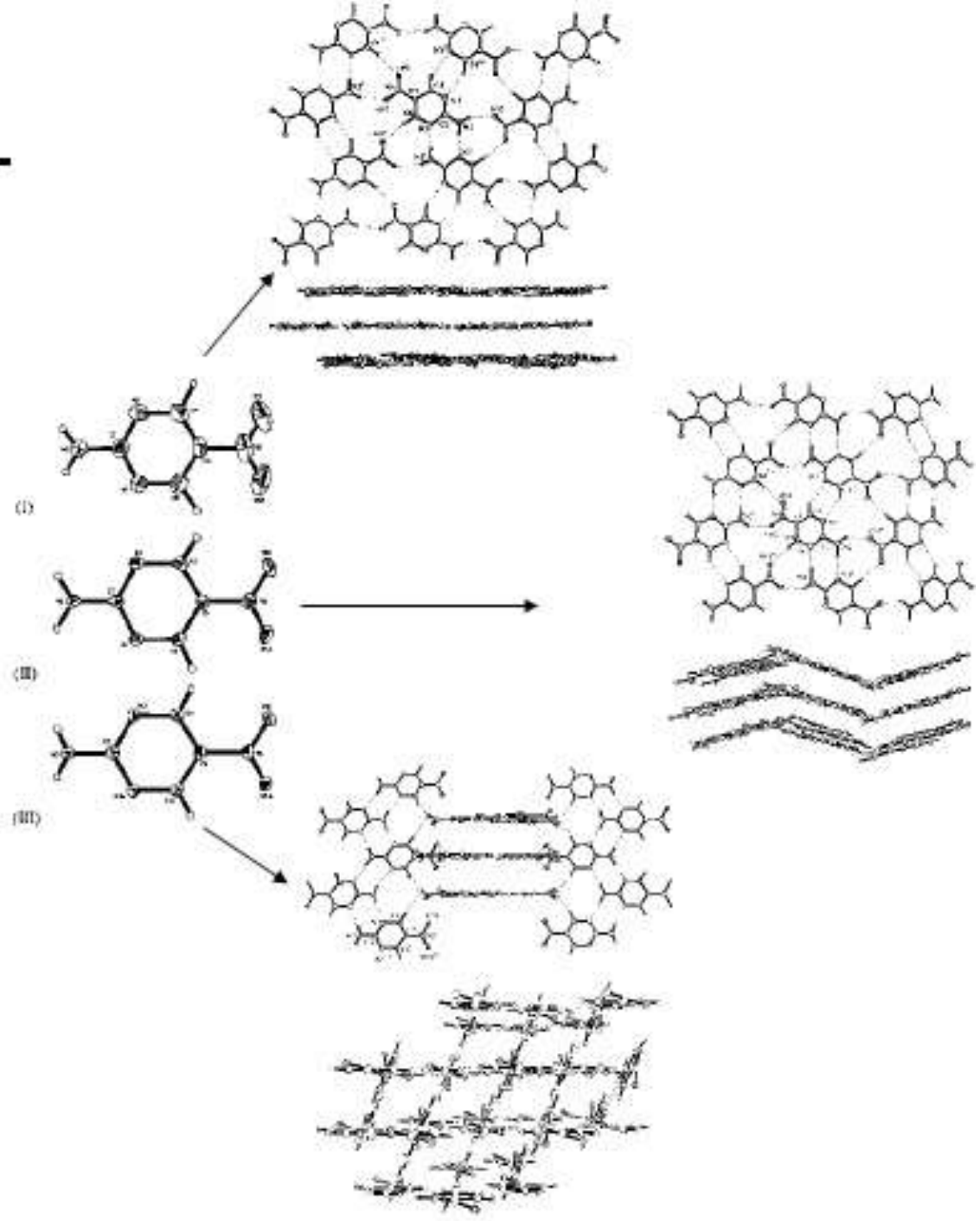
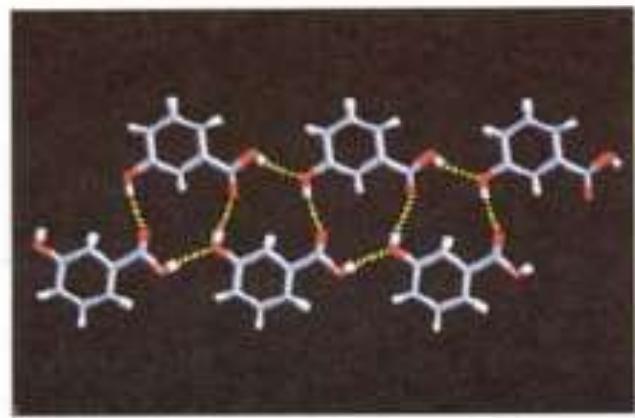
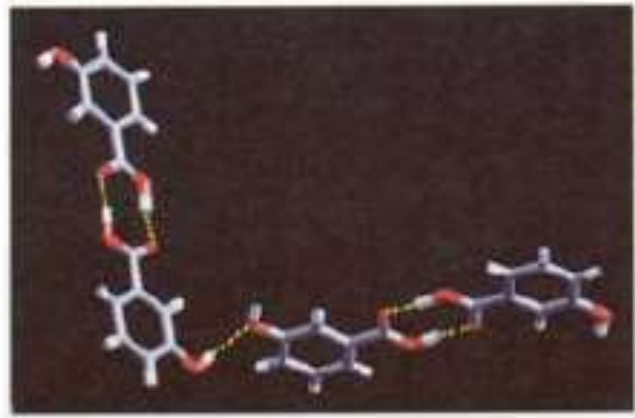
– Inorganic Synthons

Co-operation leading to a robust synthon.

Cocrystals



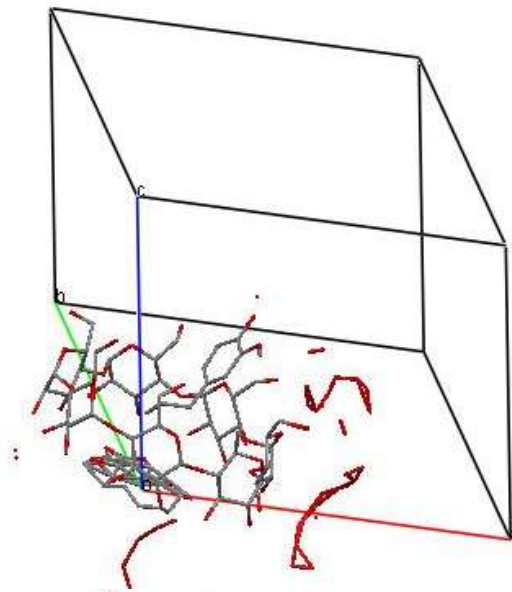
Polymorphism



Ο Μονοκρύσταλλος ως υπερμοριακό σύστημα*

✓ 1ο επίπεδο οργάνωσης:

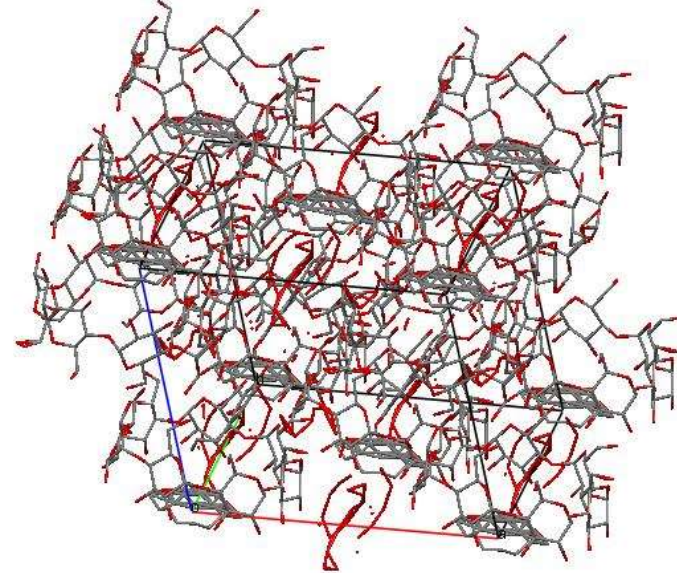
συναρμόζονται σε ένα αρχικό πυρήνα τα στοιχεία που αποτελούν τα περιεχόμενα της **ασύμμετρης μονάδας**. Τέτοια μπορεί να είναι άτομα (ιόντα), τμήμα μορίου, ολόκληρα ένα ή περισσότερα μόρια.



✓ 2ο επίπεδο οργάνωσης:

ο πυρήνας αυτός επαναλαμβάνεται στις τρεις διαστάσεις ακολουθώντας συγκεκριμένες πράξεις συμμετρίας και σχηματίζοντας, έτσι, **ένα κανονικό τρισδιάστατο μοτίβο**.

Στην ασύμμετρη μονάδα, τα μέρη που αποτελούν το υπερμοριακό σύστημα συνδέονται με μη-ομοιοπολικούς δεσμούς.

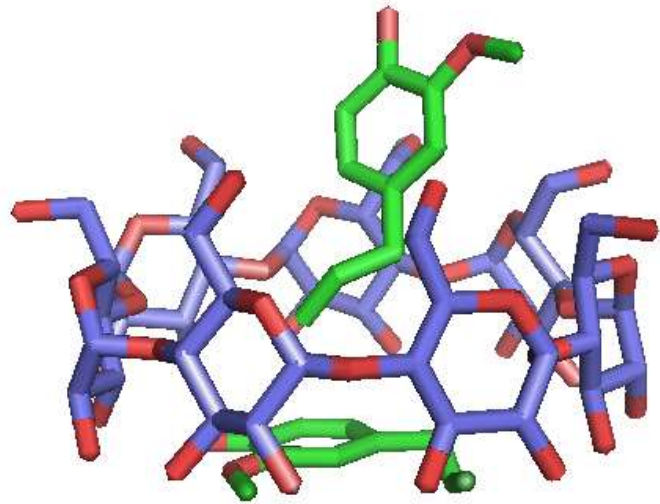


*CLAUDINE PASCARD, "THE SINGLE CRYSTAL AS A SUPER MOLECULE" Crystallography of Supramolecular Compounds. Edited by Georges Tsoucaris, Jerry L. Atwood and Janusz Lipkowski, 1996 Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands.

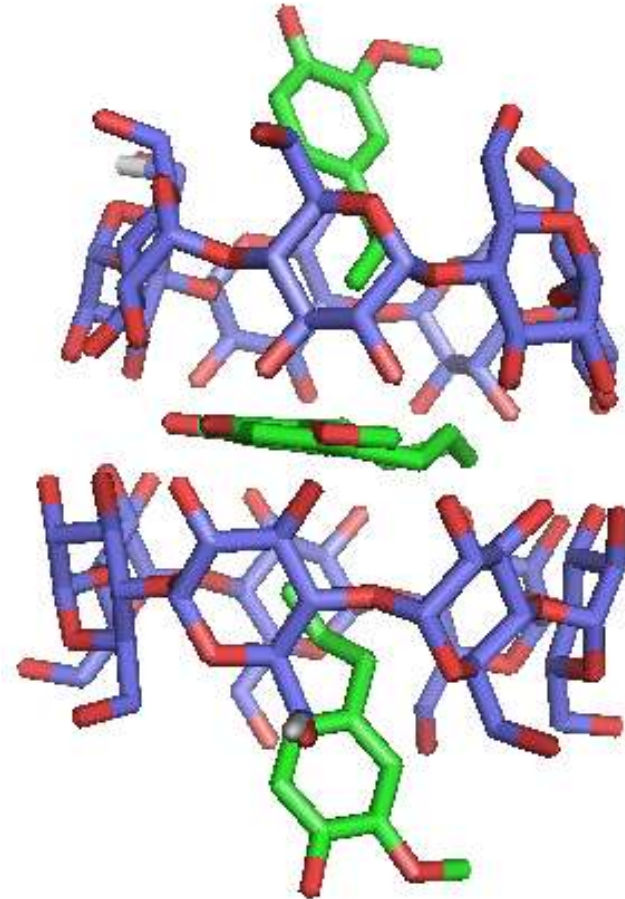
- Ο κρύσταλλος είναι μία σταθερή και **περιοδική διάταξη** μονάδων στις 3 διαστάσεις του χώρου
- Μονάδα = μόριο (ή σύμπλοκο, ολιγομερές...)
= **ασύμμετρη μονάδα** (γενικότερα)
- Η ασύμμετρη μονάδα επαναλαμβάνεται στον χώρο, σύμφωνα με τις ιδιότητες συμμετρίας του κρυστάλλου. Επειδή η ίδια δεν έχει συμμετρικά μέρη, είναι το μικρότερο αδιαίρετο στοιχείο που, επαναλαμβανόμενο με περιοδικότητα στον χώρο, σχηματίζει τον κρύσταλλο.

Κρυσταλλογραφική Συμμετρία

Η ασύμμετρη μονάδα επαναλαμβάνεται με ακρίβεια σύμφωνα με τις πράξεις συμμετρίας που ορίζει η κρυσταλλική ομάδα χώρου στην οποία ανήκει ο κρύσταλλος.



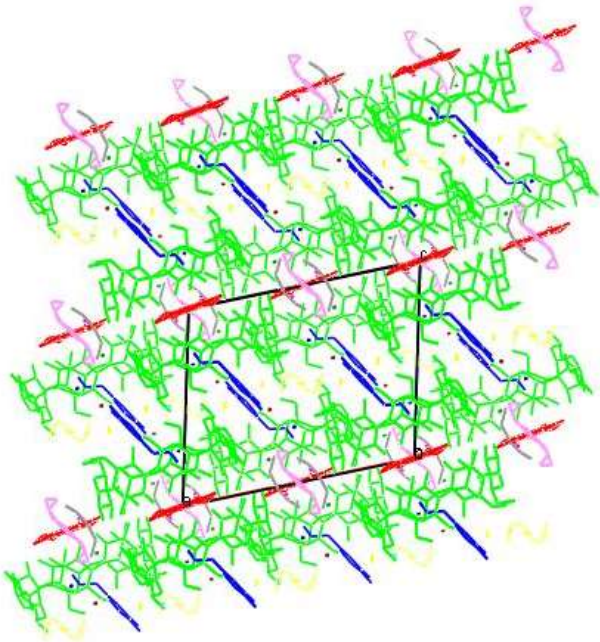
Ασύμμετρη μονάδα κρυσταλλικής δομής συμπλόκου ευγενόλης σε β -κυκλοδεξτρίνη.



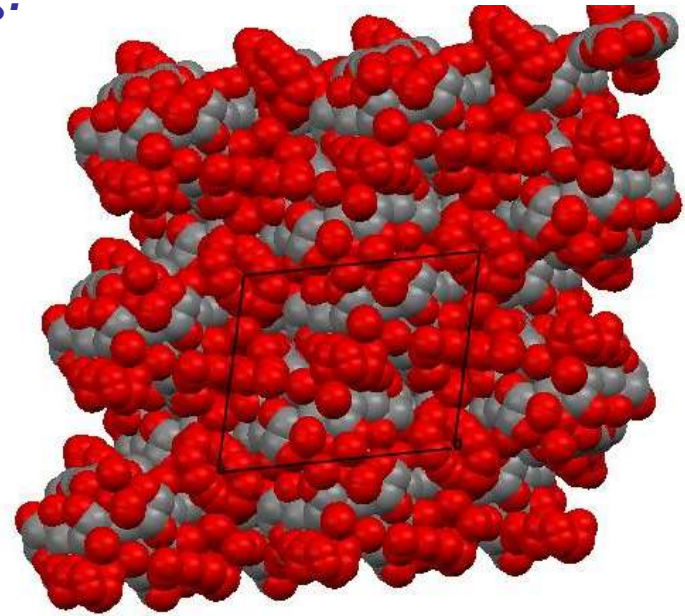
Σχηματισμός διμερούς από τις ισοδύναμες συμμετρικές θέσεις της ασύμμετρης μονάδας σύμφωνα με την πράξη συμμετρίας που ορίζει η κρυσταλλογραφική συμμετρία (C_2). Το σύμπλοκο εμφανίζει τελικώς στοιχειομετρία ξενιστή ξενιζομένου 2:3.

Για την καθαρότητα των εικόνων δεν συμπεριλαμβάνονται τα μόρια νερού.

Αναπαράσταση ενός τμήματος του σχηματιζόμενου κρυστάλλου από τις πράξεις συμμετρίας.

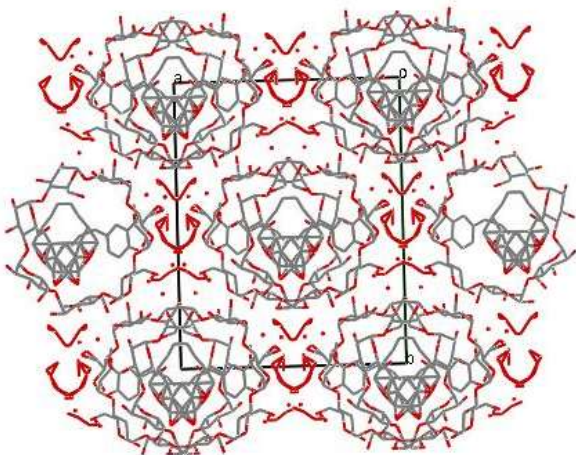


επίπεδο *ac*

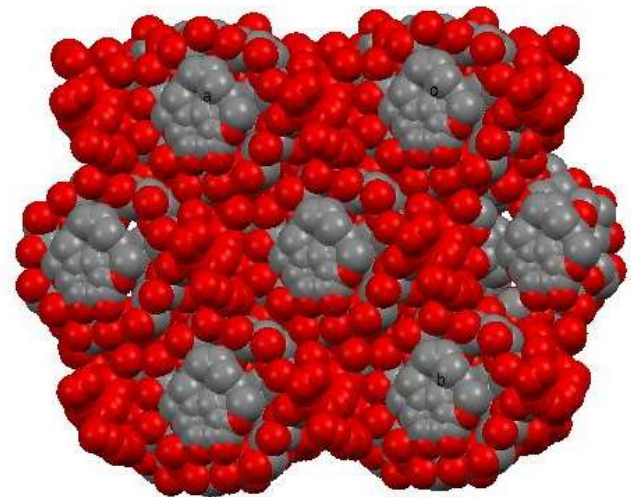


Χωροπληροματικό μοντέλο

Τα συμμετρικά μόρια αναπαρίστανται με ίδιο χρώμα.



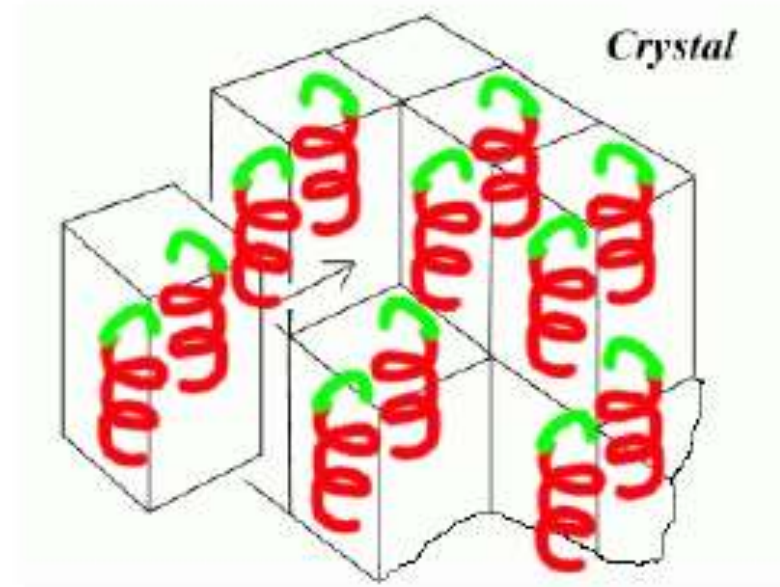
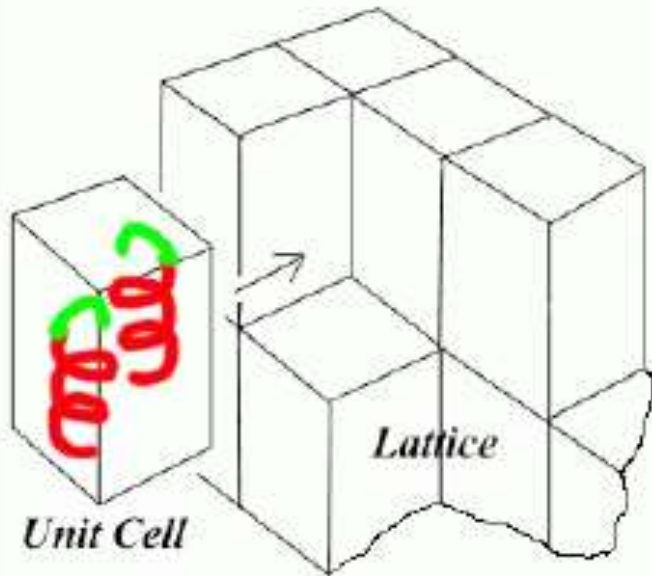
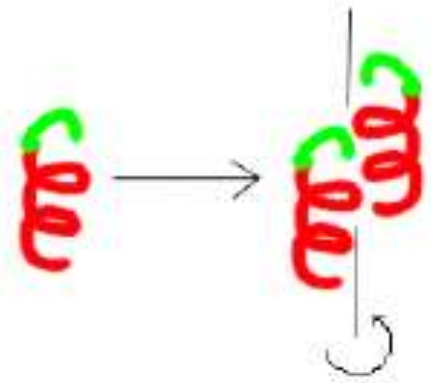
επίπεδο *ab*





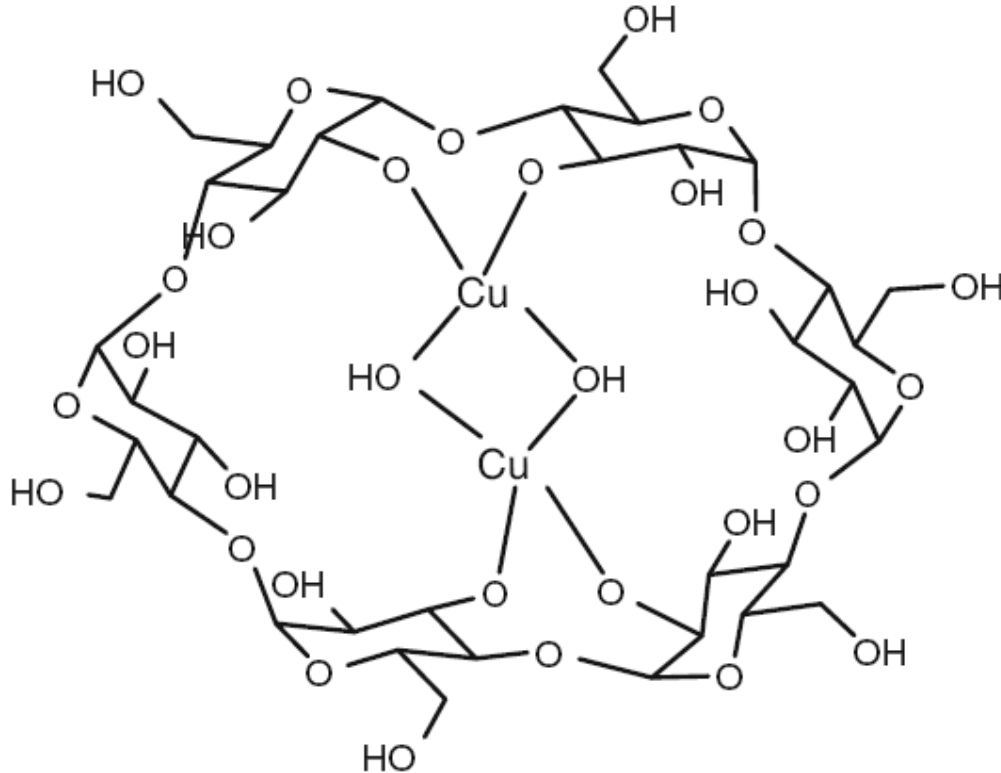
Motif

yielding differently oriented copies. Let's just use a 2-fold axis for now :



Ψεύδο- ή μη κρυσταλλογραφική συμμετρία

είναι η συμμετρία που παρατηρείται μέσα στην ασύμμετρη μονάδα. Οι συμμετρικά ισοδύναμες θέσεις προκύπτουν από την εφαρμογή (όχι με απόλυτη ακρίβεια) πράξεων συμμετρίας οι οποίες δεν προκύπτουν από την κρυσταλλική τάξη του κρυστάλλου.



Ασύμμετρη μονάδα που περιέχει κρυσταλλικής δομής συμπλόκου Cu(II) με α-κυκλοδεξτρίνη (2:1). Η ασύμμετρη μονάδα εμφανίζει ψευδοσυμμετρία με άξονα 2ης τάξης.

[Eugenijus Norkus, “Metal ion complexes with native cyclodextrins. An overview”, J Incl Phenom Macrocycl Chem (2009) 65:237–248]

Πως συγκρατούνται τα μόρια σε ένα κρύσταλλο;

Μόριο – Μέσο – Μόριο ή Μόριο – Μόριο
(διαλύτης-ιόντα)

Οι δυνάμεις που συγκροτούν τα περιεχόμενα του κρυστάλλου είναι: *ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, π-π και υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις.*

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές εμφανίζονται μεταξύ των μερών της ασύμμετρης μονάδας αλλά και συνδέουν τις ασύμμετρες μονάδες οι οποίες επαναλαμβάνονται σύμφωνα με την κρυσταλλογραφική συμμετρία.

Το μοτίβο που προκύπτει είναι μια τρισδιάστατη, εκτεινόμενη στο άπειρο διάταξη μορίων συνδεδεμένων με τέτοιες αλληλεπιδράσεις

■ Η αρχική συσσωμάτωση οφείλεται σε τυχαίες συγκρούσεις και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μορίων στο διάλυμα, αρχικώς τοπικές και παροδικές.

■ Δημιουργία κρίσιμης μάζας: στοχαστικό φαινόμενο, του οποίου όμως η πιθανότητα αυξάνει όσο αυξάνει ο λόγος υπερκορεσμού.

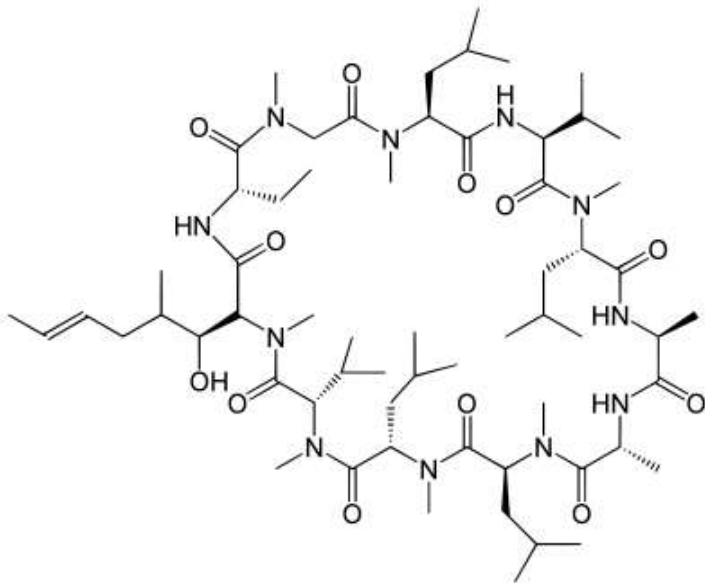
Η οργάνωση τους βασίζεται στη διαδικασία της μοριακής αναγνώρισης η οποία οδηγεί αρχικά στο σχηματισμό **κρυσταλλοπυρήνων** και στη συνέχεια σε ανάπτυξη μονοκρυστάλλου. Για να αναπτυχθεί ένας μονοκρύσταλλος νέα μόρια προσδένονται στον αρχικό πυρήνα μέσω ενός δικτύου αλληλεπιδράσεων μακράς εμβέλειας και η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως το άπειρο.

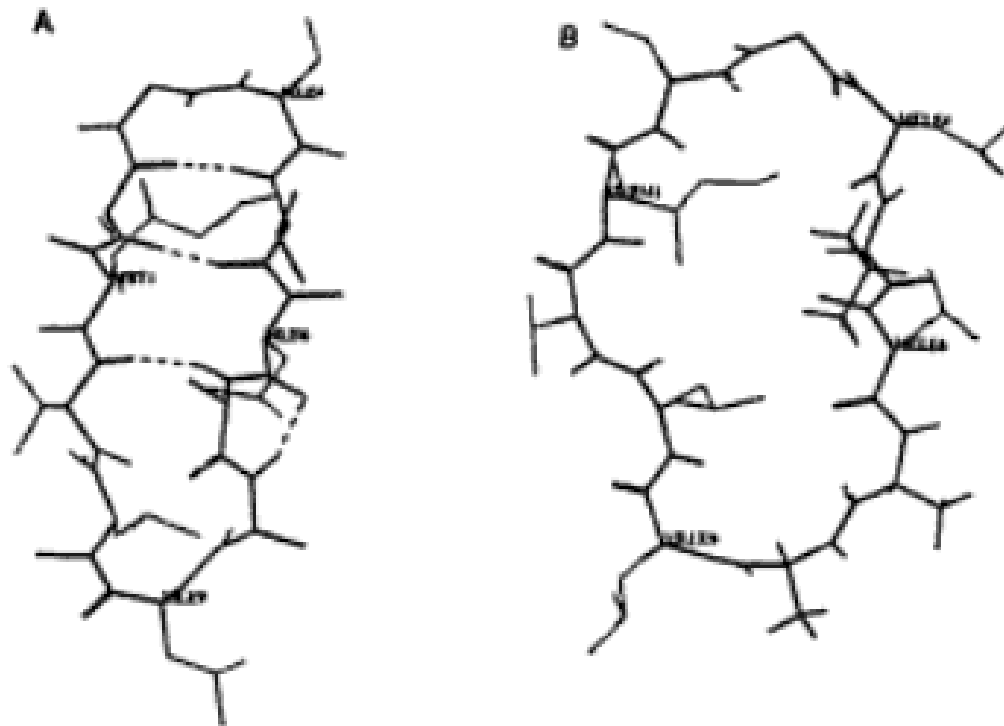
Τα μόρια που προσεγγίζουν κάθε φορά αυτά που ήδη συμμετέχουν στον κρύσταλλο θα πρέπει στο κρυσταλλικό μέσο να φτιάχνουν π.χ. τους ίδιους δεσμούς υδρογόνου με τα κρυσταλλωμένα μόρια ώστε να γίνουν δεκτά. Εάν ένα μόριο παρόμοιου σχήματος αλλά με διαφορετικές περιοχές πρόσδεσης σε σχέση με τα μόρια του κρυστάλλου, που βρίσκεται ως **ακαθαρσία** (impurity) στο διάλυμα, προσδεθεί σε μια αναπτυσσόμενη κρυσταλλική επιφάνεια, η ισορροπία του δικτύου των δεσμών υδρογόνου θα διαταραχθεί, η πρόσδεση θα είναι λιγότερο σταθερή και η κρυσταλλική αυτή επιφάνεια θα αναπτυχθεί βραδύτερα.

Η σημασία του μέσου

Η συνεκτικότητα μιας μοριακής διάταξης συχνά οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του διαλύτη. Το σχήμα και η διαμόρφωση ευέλικτων αμφιφιλών μορίων επηρεάζεται από το περιβάλλον τους. Εάν είναι δυνατή η πρόσδεση τους με πολικά μόρια διαλύτη τότε προσαρμόζονται έτσι ώστε οι πολικές περιοχές τους να στρέφονται προς το περιβάλλον τους. Εάν το περιβάλλον είναι υδροφοβικό, τα μόρια στρέφουν τις υδροφοβικές περιοχές τους προς το μέσο.

Παράδειγμα: Κυκλοσπορίνη, κυκλικό μη-ριβοσωμικό πεπτιδίο αποτελούμενο από 11 αμινοξέα





(A) Η διαμόρφωση της όπως βρέθηκε στη στερεή κατάσταση (Petcher, T. J. *et al*, 1976) αλλά και στο διάλυμα με μελέτες NMR (Loosli, H.-R. *et al*, 1985) (διαμόρφωση A). Τέσσερις δεσμοί υδρογόνου δένουν και επιμηκύνουν το κυκλικό αυτό μόριο. Επίσης, στη διαμόρφωση αυτή παρατηρείται ένας *cis* πεπτιδικός δεσμός.

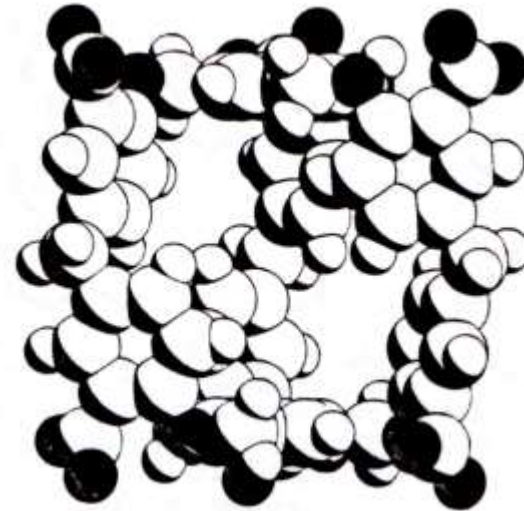
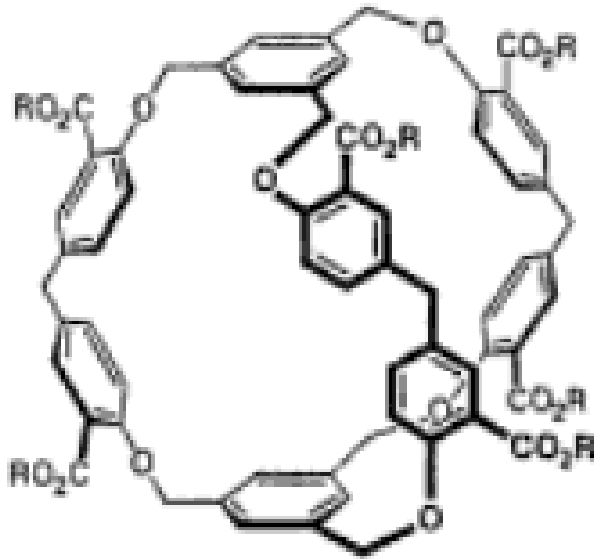
(B) NMR μελέτες του συμπλόκου κυκλοσπορίνης-κυκλοφιλίνης (Weber *et al.*, 1991) και η ανάλυση δομής με κρυσταλλογραφία ακτίνων-X του συμπλόκου της κυκλοσπορίνης με ένα τμήμα A-Fab (Altschuh *et al.*, 1992) έδειξαν ότι η κυκλοσπορίνη μπορεί να αποκτήσει και τη διαμόρφωση B (εικόνα 5B) στην οποία όλοι οι δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται εξωτερικά με τον υποδοχέα και ο πρώην *cis* πεπτιδικός δεσμός παρατηρείται ως *trans*.

Η διαμόρφωση A παρουσιάζεται σε μη-πολικό περιβάλλον (ακετόνη, CDCl_3), ενώ η παρουσία δοτών και αποδεκτών δεσμών υδρογόνου προκαλεί το αναποδογύρισμα των δραστικών ομάδων (διαμόρφωση B) ώστε να προσδεθούν στο δεκτικό περιβάλλον.

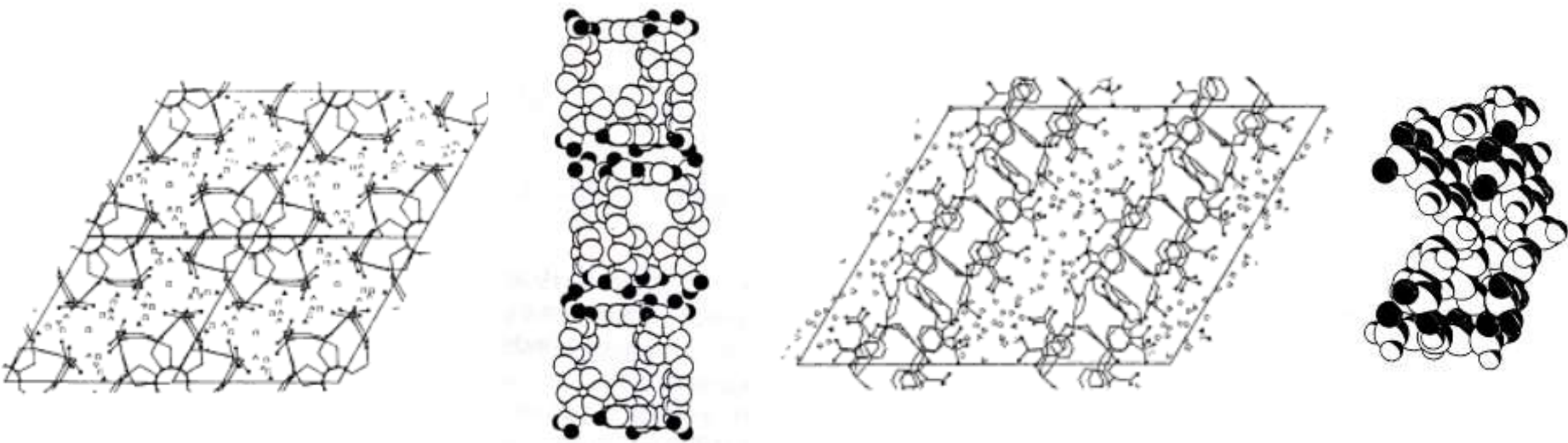
Οργάνωση του μέσου

Η οργάνωση του μέσου επηρεάζει τον τρόπο σύνδεσης των μορίων.

μακρο-δι-κυκλικό (macrobicycle) μόριο που φέρει carboxylate ομάδες σε υδροφοβικό σκελετό αρκετά ευέλικτο ώστε να μπορεί να προσαρμόζει το σχήμα ΤΟΥ.



Το άλας νατρίου παράγωγο του κρυσταλλώνει σε υδατικό διάλυμα σε δύο μορφές με 14 και 18% υδατικό περιεχόμενο αντίστοιχα (Cesario *et al.*, 1993). Παρατηρούμε δύο τύπους μοριακών διευθετήσεων:



λευκά τετράγωνα = Na^+ , λευκά τρίγωνα = νερά, μαύρα τρίγωνα = μεθανόλη (MeOH)

- **Κρυσταλλική δομή μορφής I:** κάθετη προβολή στον εξαγωνικό άξονα
 - στον κρύσταλλο I (ομάδα χώρου P63) το μακροδικυκλικό μόριο έχει κυλινδρικό σχήμα (βαρέλι) με τις όξινες ομάδες να δείχνουν προς τα έξω και να σχηματίζουν δύο αρνητικά φορτισμένες κορώνες γύρω από κάθε σκέπασμα του βαρελιού. Αυτά τα βαρέλια στοιβάζονται το ένα πάνω στο άλλο κατά μήκος του **c** άξονα με π-αλληλεπιδράσεις. Προκύπτουν έτσι εκτεταμένοι κύλινδροι, εμβαπτισμένοι στο διάλυμα που περιέχει Na^+ , οι οποίοι σχηματίζουν εξαγωνική κρυσταλλική διάταξη.

- **Κρυσταλλική δομή μορφής II:** μονοκλινική προβολή
 - Στον κρύσταλλο II (ομάδα χώρου Cc) το μόριο διαμορφώνεται σε ένα πιο επίπεδο σχήμα ώστε να διατηρήσει τις φορτισμένες ομάδες του προσανατολισμένες προς το μέσο. Διατάσσεται έτσι σε στοιβάδες (layers) και οι σκελετοί κυκλοφάνιων σχηματίζουν μονομοριακό υδροφοβικό στρώμα επικαλυμμένο σε κάθε πλευρά με στρώμα ανιόντων οξυγόνου που πλαισιώνουν το στρώμα του διαλύτη. Αυτή είναι μια τυπική συμπεριφορά των αμφίφιλων μορίων

Ο σημαντικός ρόλος του διαλύτη – Ο διαλύτης ως αντιδραστήριο σταθεροποίησης της αυτο-συναρμολόγησης

Σε συνάρτηση, πάντα, με τις δυνατότητες πρόσδεσης που έχει ο διαλύτης συνδέεται με τα γειτονικά μόρια και τα φέρνει εγγύτερα το ένα προς το άλλο σταθεροποιώντας, έτσι, τη μοριακή συναρμολόγηση.

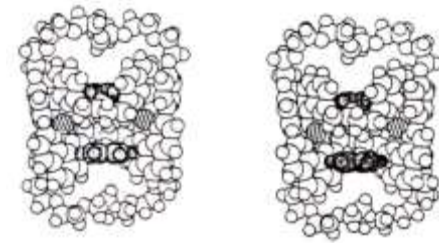
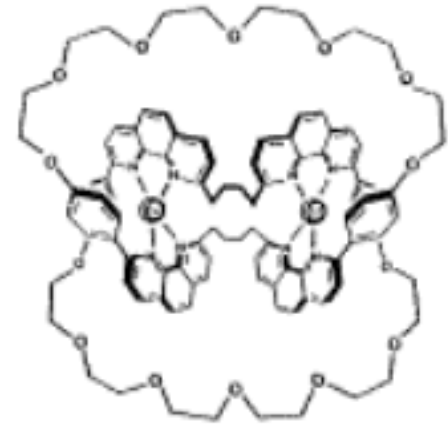
Παράδειγμα: δομή του διπύρηνου συμπλόκου χαλκού (I) (Luzzati, 1968). Στο σύμπλοκο αυτό η υπέρθεση δύο μοριακών δακτύλιων εγκλείει ως «σάντουιτς» δύο κατιόντα χαλκού.

Το σύμπλοκο αυτό δεν είχε παρατηρηθεί σε υδατικό διάλυμα παρόλο ότι είχε κρυσταλλωθεί καλά. Το στοιχείο που βοήθησε στη δημιουργία του είναι η παρουσία των δύο μορίων βενζολίου τα οποία προσφέρουν σημαντικές αρωματικές αλληλεπιδράσεις:

α) οι βενζολικοί δακτύλιοι είναι παράλληλοι στις κεντρικές αλκυλικές αλυσίδες (βραχείες επαφές: $3,6\text{\AA}$)

β) οι βενζολικοί δακτύλιοι προσανατολίζουν δύο απέναντι υδρογόνα τους προς τα κέντρα των φαινανθρολίνων που είναι κάθετες σε αυτούς και σε απόσταση $3,6\text{\AA}$ (= απόσταση άνθρακα από το κέντρο φαινανθρολίνης)

Μέσω αυτών των αλληλεπιδράσεων τα μόρια του διαλύτη γίνονται οι συνδετικοί κρίκοι αυτού του υπερμοριακού συστήματος.



Διαλύτης, δότης ή αποδέκτης υδρογόνικών δεσμών δρα ως αντιδραστήριο κρυστάλλωσης

Όταν το μοριακό σχήμα δεν είναι κατάλληλο για πυκνή διευθέτηση (close packing) ή όταν δεν μπορούν να πληρωθούν όλες οι περιοχές πρόσδεσης, τα μόρια του διαλύτη μπορούν να αναπληρώσουν τα κενά κατά τη διαδικασία σύνδεσης.

Ο ρόλος των μορίων νερού

Το νερό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στα βιολογικά μακρομόρια. Επηρεάζει την τεταρτοταγή τους δομή (πρωτεϊνών, νουκλεϊκών οξέων) και επιπλέον, περιστοιχίζει και γεμίζει τις επιφανειακές τους ατέλειες δημιουργώντας γέφυρες μεταξύ τους και κάνοντας, έτσι, δυνατή την κρυσταλλική διευθέτηση τους.

Βιβλιογραφία

=====
Review Article

The Driving Forces in the Inclusion Complexation of Cyclodextrins

LEI LIU and QING-XIANG GUO

Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry **42**: 1–14, 2002.

=====
Jean-Marie Lehn

Supramolecular Chemistry -Scope and Perspectives

Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture)

Angew Chem. Int. Ed. Engl. 27 (1988) 89-112

=====
Crystallography of Supramolecular Compounds

Proceedings of the NATO Advanced Study Institute

Series: [NATO Science Series C](#), Vol. 480

Tsoucaris, Georges; Atwood, J.L.; Lipkowski, Janusz (Eds.) 1996, Kluwer Academic Publishers. Printed in Netherlands.

=====
Supramolecular Chemistry

Jonathan W. Steed & Jerry L. Atwood

John Wiley & Sons, Ltd, 2000

=====
Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications

Katsuhiko Ariga & Toyoki Kunitake

Springer, 2006

Βιβλιογραφία

=====

Supramolecular Chemistry

Paul D. Beer, Philip A. Gale and David K. Smith

Oxford University Press, 1999

=====

Supramolecular Chemistry

Concepts and Perspectives

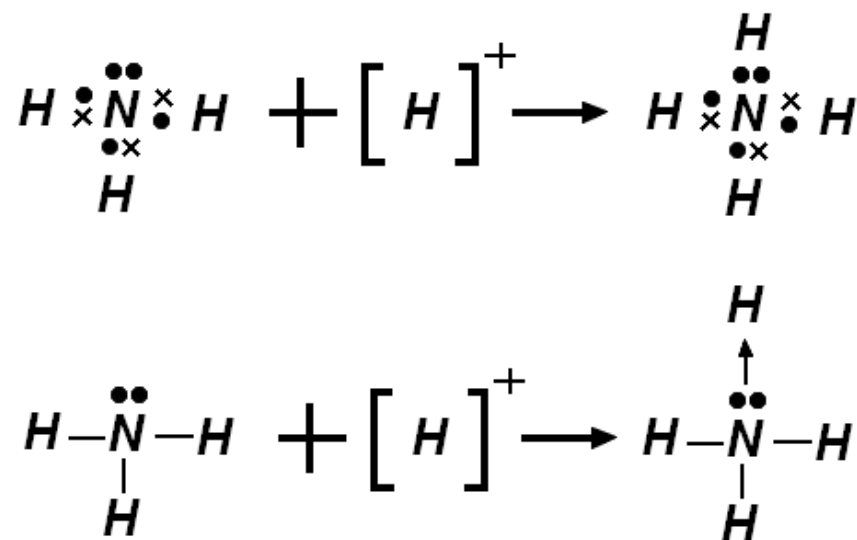
Jean-Marie Lehn

VCH, 1995

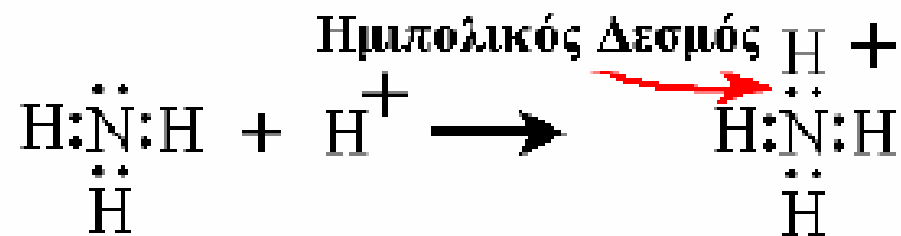
ΠΑΡΑΡΑΤΗΜΑ 1

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αφορούν στην αλληλεπίδραση ιόντων με πολικά μόρια. Είναι παρόμοιοι με τους δεσμούς που εμφανίζονται στις ενώσεις σύνταξης (σύμπλοκα ή ενώσεις συναρμογής) της ανόργανης χημείας και αφορούν κυρίως σε μεταλλικά ιόντα. Σε αυτά τα σύμπλοκα, μερικές βάσεις κατά Lewis προσφέρουν (donors) τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τους σε μεταλλικά κατιόντα τα οποία δρουν σαν οξέα κατά Lewis και δέχονται τα ηλεκτρόνια (acceptors). Οι ενώσεις σύνταξης που σχηματίζονται ονομάζονται και σύμπλοκα σύνταξης ενώ οι δότες ηλεκτρονίων ονομάζονται προσδέτες (ligands)

A **dipolar bond**, also known as **coordinate link**, **coordinate covalent bond**, **dative bond**, or **semipolar bond**, is a description of covalent bonding between two atoms in which both electrons shared in the bond come from the same atom. The distinction from ordinary covalent bonding is artificial, but the terminology is popular in textbooks, especially those describing coordination compounds. Once such a bond has been formed, its strength and description is no different from that of other polar covalent bonds. The process of forming a dipolar bond is called *coordination*.

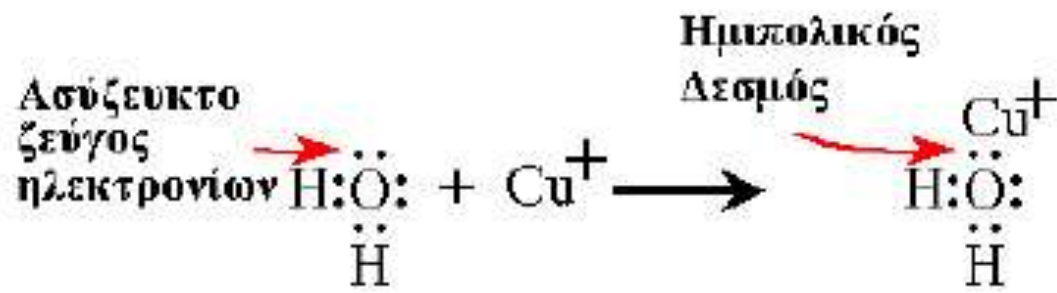


Στην περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού που προηγήθηκε, θεωρήθηκε ότι το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα δύο άτομα που σχηματίζουν το δεσμό. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων εισφέρεται μονομερώς από το ένα εκ των δύο ατόμων του δεσμού. Σε αυτήν την περίπτωση ο δεσμός ονομάζεται ημιπολικός δεσμός (coordinative covalent bond or dative bond). Τυπικό παράδειγμα ημιπολικού δεσμού αποτελεί το ιόν αμμωνίου, όπως φαίνεται παρακάτω.

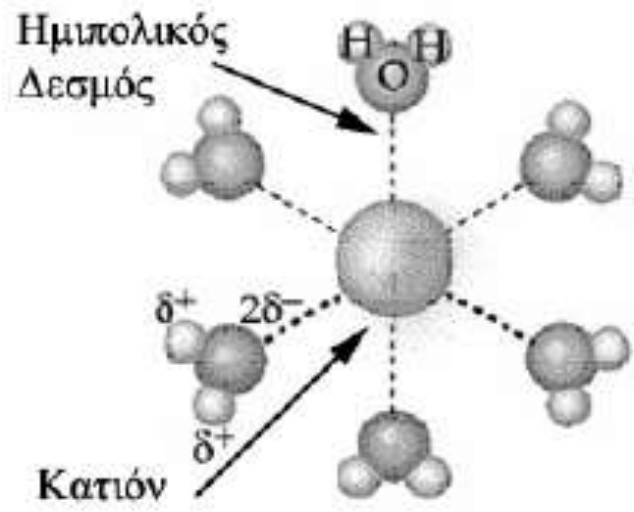


Η αμμωνία διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο μοιράζεται με ένα πρωτόνιο που έχει έλλειψη ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας το ιόν του αμμωνίου. Με αυτόν τον τρόπο, το άζωτο ως κεντρικό άτομο υπακούει στον κανόνα της οκτάδας, ενώ ταυτοχρόνως το κάθε άτομο υδρογόνου περιβάλλεται από δύο ηλεκτρόνια. Στο ιόν αμμωνίου δεν είναι δυνατόν να γίνει διάκριση των τριών ομοιοπολικών δεσμών από τον έναν ημιπολικό. Και οι τέσσερις δεσμοί είναι ισοδύναμοι.

Ο ημιπολικός δεσμός παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ενώσεων συναρμογής (βλέπε &4.3.5) και ιδιαίτερα στην ικανότητα του νερού να ενυδατώνει κατιόντα και να διαλύει τις ιοντικές ενώσεις, όπως φαίνεται παρακάτω.

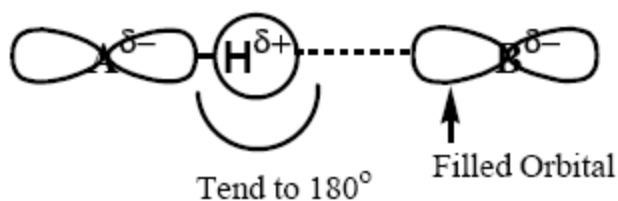


Το μόριο του νερού περιλαμβάνει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία μπορεί να τα διαθέτει μονομερώς σχηματίζοντας ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στο παραπάνω παράδειγμα. Συνήθως, ένα διαλυμένο στο νερό κατιόν περιβάλλεται από περισσότερα του ενός μόρια νερού, το πολύ έως έξι μόρια, τα οποία έχουν χημικά συνενωθεί σε αυτό με τυπικούς ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται παρακάτω:



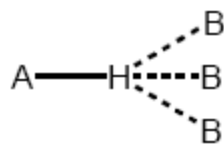
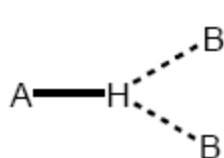
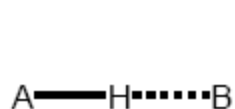
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

- Hydrogen Bonds:** Interaction of a hydrogen atom covalently bound to an electron rich atom with another atom also rich in electrons.



A: H-Bond Donor
B=H-Bond Acceptor

Types:



Monofurcated H-Bond Bifurcated H-Bond Trifurcated H-Bond

A) Conventional			B) Non-Conventional		
A	B	Example	A	B	Example
F	F	FH	C	π -system	Alkynes
O	O	Carboxylic Acids			hydrogen cyanide
		Water			arenes
		Alcohols			metal carbonyls
		Oximes	C	Cl	Chloroform
C	O	Esters	S	S	thiols
		Aldehydes			mercaptanes
		Ketones	M	M	Metal Complexes
N	O	Amides			
N	N	Amines			

Experimental Characterisation of Hydrogen Bonds

- Vibrational Spectroscopy
- Nuclear Magnetic Resonance
- X-ray and Neutron Diffraction

Table 1.5 Properties of hydrogen bonded interactions.

	Strong	Moderate	Weak
A–H...B interaction	Mainly covalent	Mainly electrostatic	Electrostatic
Bond energy (kJ mol ⁻¹)	60–120	16–60	<12
Bond lengths (Å)			
H...B	1.2–1.5	1.5–2.2	2.2–3.2
A...B	2.2–2.5	2.5–3.2	3.2–4.0
Bond angles (°)	175–180	130–180	90–150
Relative IR vibration shift (stretching symmetrical mode, cm ⁻¹)	25%	10–25%	<10%
¹ H NMR chemical shift downfield (ppm)	14–22	<14	?
Examples	Gas phase dimers with strong acids/bases Proton sponge HF complexes	Acids Alcohols Biological molecules	Minor components of bifurcated bonds C–H hydrogen bonds O–H... π hydrogen bonds

Evidence of H-bonding by Vibrational Spectroscopic Studies

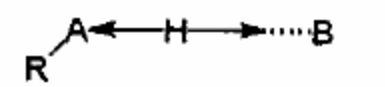
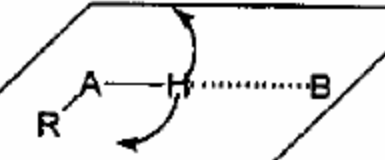
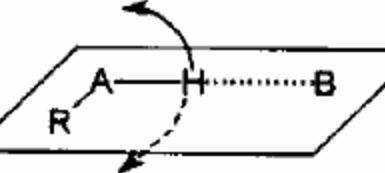
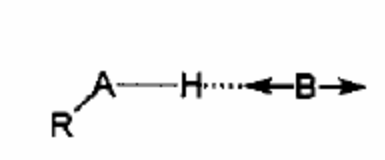
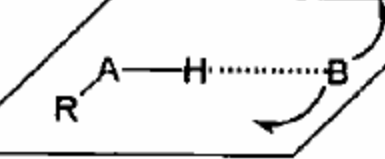


- H-Bonding is often reflected in $\nu(A-H)$ band being shifted to

in supramolecular chemistry'. An excellent example is the formation of carboxylic acid dimers, which results in the shift of the $\nu(OH)$ infrared stretching frequency from about 3400 cm^{-1} to about 2500 cm^{-1} , accompanied by a significant broadening and intensifying of the absorption. Typically hydrogen bonded $O \cdots O$ distances are $2.50\text{--}2.80\text{ \AA}$ in length, though interactions in excess of 3.0 \AA may also be significant. Hydrogen bonds to larger atoms such as chloride are generally longer, and may be weaker as a consequence of the reduced electronegativity of the larger halide acceptor, although the precise strength of the hydrogen bonds is greatly dependent on its environment. Hydrogen bonds are ubiquitous in supramolecular chemistry. In particular, hydrogen bonds are

Evidence of H-bonding by Vibrational Spectroscopic Studies

- H-Bonding is often reflected in $\nu(\text{A-H})$ band being shifted to lower wavenumbers, its intensity increased and half-width broaden

ν_s		A—H stretch (3500-2500 cm^{-1})
ν_b		R—A—H bend (in the plane) (1700-1000 cm^{-1})
ν_t		R—A—H torsion (out of the plane) (900-300 cm^{-1})
ν_s		A.....B stretch (250-50 cm^{-1})
ν_b		A—H...B bend (< 50 cm^{-1})

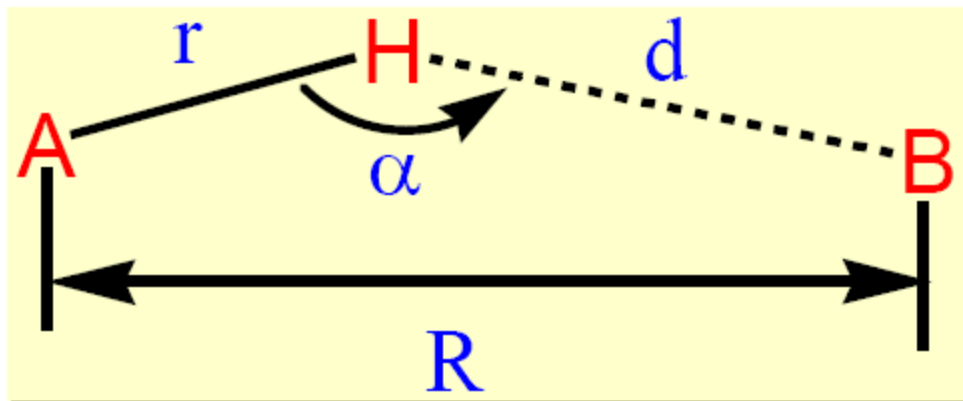
$$\Delta H = -1.28 \cdot (\Delta \nu)^{1/2}$$

(logansen's equation)

Evidence of H-bonding by NMR

- In A-H---B hydrogen bonding the A-H proton resonance will typically move downfield i.e. is deshielded.
- Lowering the temperature of a A-H---B hydrogen bonded system should result in the downfield shift of the A-H resonance and heating an upfield shift.
- If A is ^{15}N then $^{15}\text{N-H---B}$ hydrogen bonding should result in smaller $J^{15}\text{N-H}$ coupling constant.




Evidence of H-bonding by X-ray and Neutron Diffraction Studies



- r , d and α are the main parameters to characterise an **A-H...B** hydrogen bond. For X-ray data R is often used as r and d cannot be determined accurately.
- In order to claim an **A-H...B** hydrogen bond, α must be close to linearity and d has to be smaller than the sum of the van der Waals radii of **B** and **H** minus an arbitrary value in the range of 0.1-0.2 Å.

Παράρτημα 3

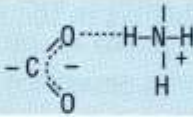
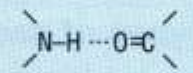
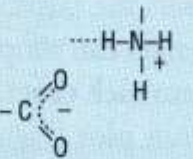
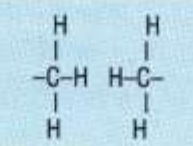
Bonding Forces versus Intermolecular Forces

Force	Model	Basis of Attraction	Energy (kJ/mol)	Example
<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

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

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε-1

Chemical Interactions that Stabilize Polypeptides

Interaction	Example	Distance dependence	Typical distance	Free energy (bond dissociation enthalpies for the covalent bonds)
Covalent bond	$-C_{\alpha}-C-$	-	1.5 Å	356 kJ/mole (610 kJ/mole for a C=C bond)
Disulfide bond	$-Cys-S-S-Cys-$	-	2.2 Å	167 kJ/mole
Salt bridge		Donor (here N), and acceptor (here O) atoms <3.5 Å	2.8 Å	12.5–17 kJ/mole; may be as high as 30 kJ/mole for fully or partially buried salt bridges (see text), less if the salt bridge is external
Hydrogen bond		Donor (here N), and acceptor (here O) atoms <3.5 Å	3.0 Å	2–6 kJ/mole in water; 12.5–21 kJ/mole if either donor or acceptor is charged
Long-range electrostatic interaction		Depends on dielectric constant of medium. Screened by water. $1/r$ dependence	Variable	Depends on distance and environment. Can be very strong in nonpolar region but very weak in water
Van der Waals interaction		Short range. Falls off rapidly beyond 4 Å separation. $1/r^6$ dependence	3.5 Å	4 kJ/mole (4–17 in protein interior) depending on the size of the group (for comparison, the average thermal energy of molecules at room temperature is 2.5 kJ/mole)