

الكيمياء العضوية الصيدلانية- ١

٢- الروابط التساهمية القطبية

**Polar Covalent Bonds**

**MC-Murry-Chapter- 2**

*By Prof.Dr. M.Ammar Al-Khayat*

*2016-2017*

# Electronegativity الجدول الدوري والكهرسلبية

- الكهرسلبية : المقدرة الجوهرية للذرة على جذب الإلكترونين المشتركين في الرابطة التساهمية
- تملك معظم المعادن كهرسلبية منخفضة EN: 0.7-1.9
- يملك البروم والكلور والفلور بالإضافة للأوكسجين والنيتروجين كهرسلبية مرتفعة EN: 2.8-4
- تتمتع بعض العناصر كالكاربون والهيدروجين واليود والكبريت والبور وبعض المعادن بكهرسلبية متوسطة EN: 2-2.5

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.1	Rn

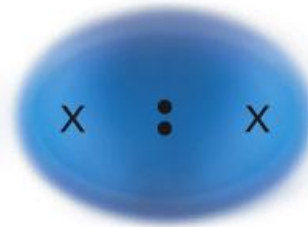
**Figure 2.2** Electronegativity values

-Electronegativity generally increases from left to right across the periodic table and decreases from top to bottom.

# الرابطه التساهمية القطبية: الكهرسلبية

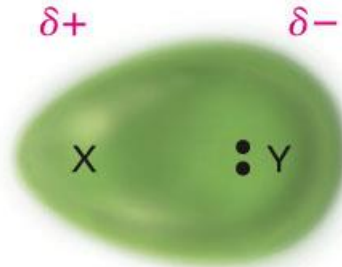
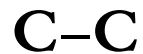
## Polar Covalent Bonds:

- اختلاف في الكهرسلبية بين الذرتين المرتبطتين ببعضهما: رابطه تساهمية قطبية
- الفرق في الكهرسلبية: 0.5-2 (رابطه قطبية) وأكثر من 2 (أيونية) .
- الفرق في الكهرسلبية أقل من 0.5 رابطه غير قطبية



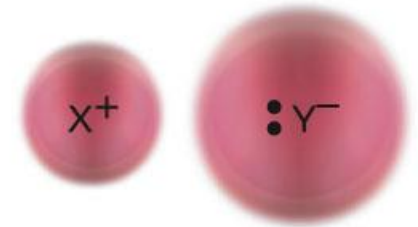
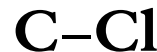
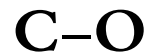
Covalent bond

تساهمية غير قطبية



Polar covalent bond

تساهمية قطبية

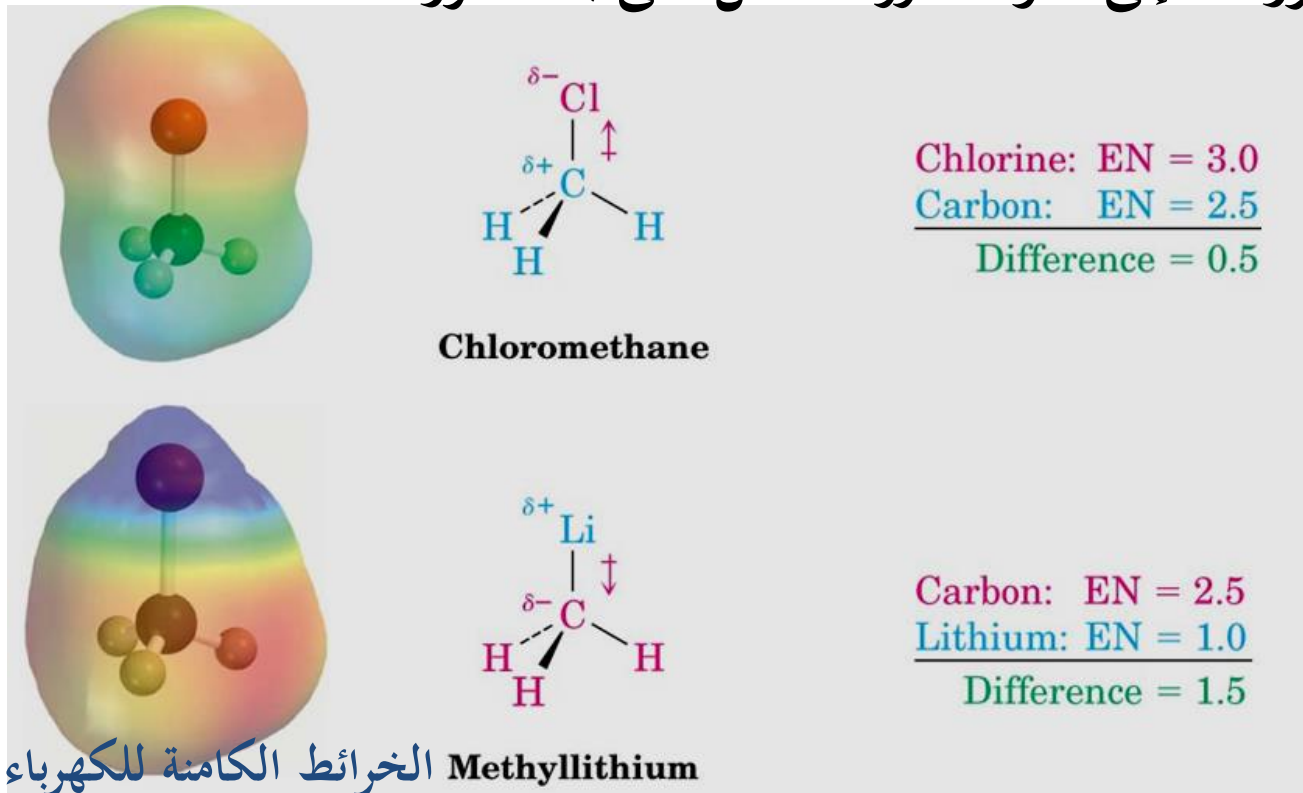


Ionic bond

رابطه أيونية ( شاردية )

# الأثر التحريضي (I effect) Inductive effect

– الأثر التحريضي: زيحان إلكترونات الرابطة الناتج من اختلاف في كهرسلبية الذرتين المرتبطتين ببعضهما . نتكلم عادة عن الأثر التحريضي عند استقطاب الرابطة سيغما – تبين الخرائط الكامنة للكهرباء الراكدة توزيع الشحنات: تدرج من اللون الأحمر الأكثر غنى بالالكترونات إلى اللون الأزرق الأقل غنى بالالكترونات



## Electrostatic Potential Maps

### ***Problem 2.1***

Which element in each of the following pairs is more electronegative?

**(a) Li or H   (b) B or Br   (c) Cl or I   (d) C or H**

### ***Problem 2.2***

Use the  $\delta^+$   $\delta^-$  convention to indicate the direction of expected polarity for each of the bonds indicated.

**(a) H<sub>3</sub>C–Cl   (b) H<sub>3</sub>C–NH<sub>2</sub>   (c) H<sub>2</sub>N–H**  
**(d) H<sub>3</sub>C–SH   (e) H<sub>3</sub>C–MgBr   (f) H<sub>3</sub>C–F**

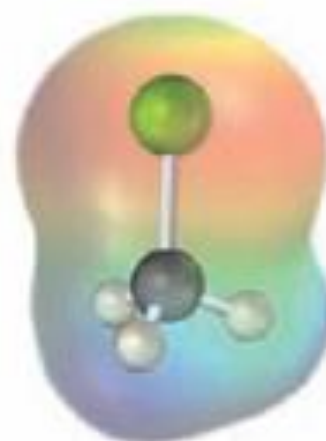
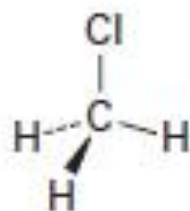
### Problem 2.3

Use the electronegativity values shown in Figure 2.2 to rank the following bonds from least polar to most polar:  $\text{H}_3\text{C-Li}$ ,  $\text{H}_3\text{C-K}$ ,  $\text{H}_3\text{C-F}$ ,  $\text{H}_3\text{C-MgBr}$ ,  $\text{H}_3\text{C-OH}$

### Problem 2.4

Look at the following electrostatic potential map of chloromethane, and tell the direction of polarization of the C-Cl bond:

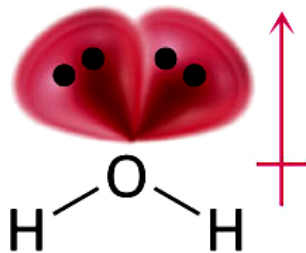
Chloromethane



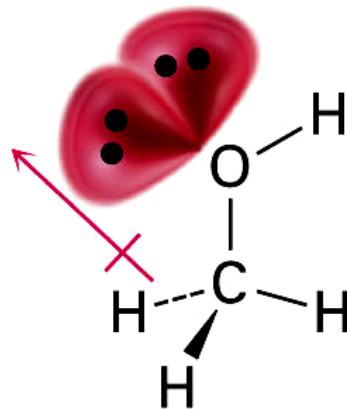
# Polar Covalent Bonds: Dipole Moments

العزم ثنائي القطب

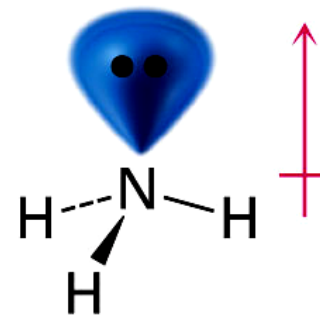
- **Dipole moment ( $\mu$ ) of a molecule is the net molecular polarity** هو مجمل التقاطب في الجزيء
- $\mu$  in *debyes* (D).



**Water**  
( $\mu = 1.85$  D)



**Methanol**  
( $\mu = 1.70$  D)



**Ammonia**  
( $\mu = 1.47$  D)

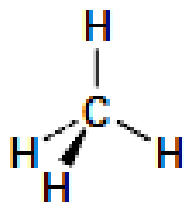
# Absence of Dipole Moments In Symmetrical Molecules

غياب العزم ثنائي القطب في الجزيئات المتناظرة

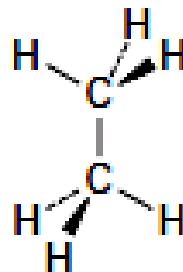
- The effects of the local dipoles cancel each other



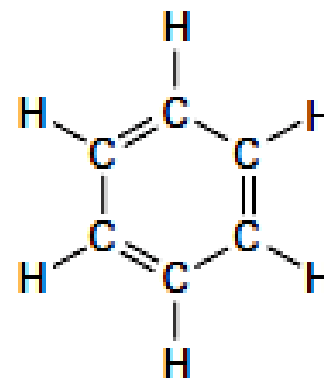
**Carbon dioxide**  
( $\mu = 0$ )



**Methane**  
( $\mu = 0$ )



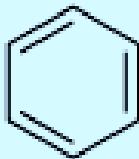
**Ethane**  
( $\mu = 0$ )



**Benzene**  
( $\mu = 0$ )

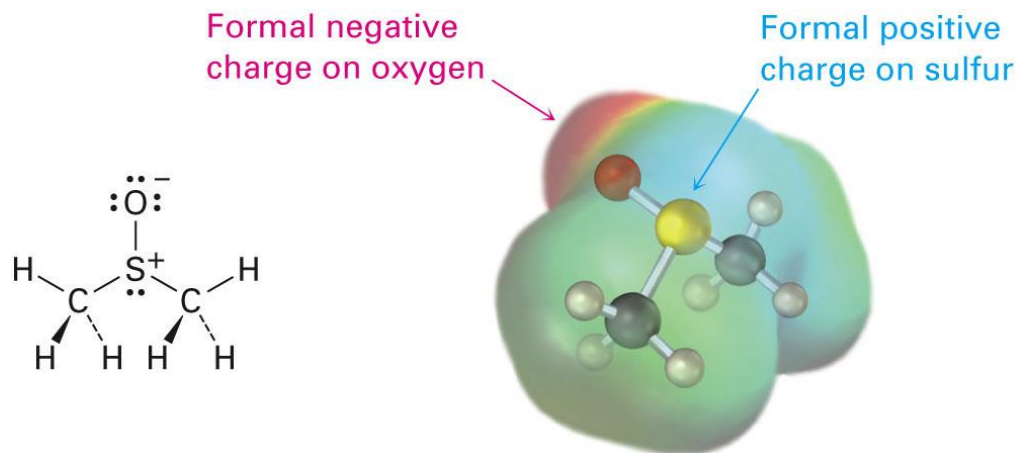


**Table 2.1 Dipole Moments of Some Compounds**

Compound	Dipole moment (D)	Compound	Dipole moment (D)
NaCl	9.00	NH <sub>3</sub>	1.47
CH <sub>2</sub> O	2.33	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	1.31
CH <sub>3</sub> Cl	1.87	CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub> O	1.85	CH <sub>4</sub>	0
CH <sub>3</sub> OH	1.70	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	1.70		0
CH <sub>3</sub> SH	1.52	<b>Benzene</b>	

# الشحنات المنهجية Formal charges

شحنة ذرة في جزيء ما هي حاصل طرح عدد الالكترونات التابعة لها (الإلكترونات غير الرابطة + نصف مجموع الالكترونات الرابطة) من عدد الكترونات التكافؤ لهذه الذرة:



Dimethyl sulfoxide

دي متيل سلفوكسيد

For sulfur:

Sulfur valence electrons	= 6
Sulfur bonding electrons	= 6
Sulfur nonbonding electrons	= 2

$$\text{Formal charge} = 6 - 6/2 - 2 = +1$$

For oxygen:

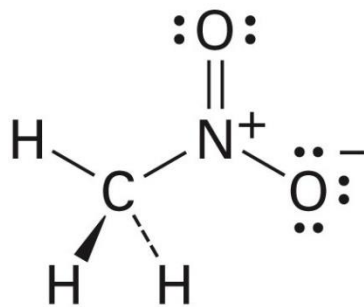
Oxygen valence electrons	= 6
Oxygen bonding electrons	= 2
Oxygen nonbonding electrons	= 6

$$\text{Formal charge} = 6 - 2/2 - 6 = -1$$

# Formal charges الشحنت المنهجية

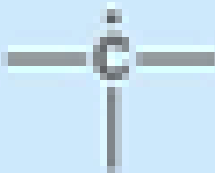
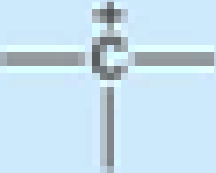
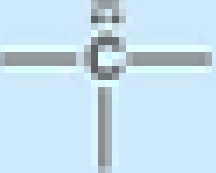
## A Summary of Common Formal Charges

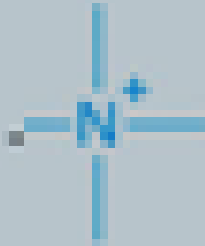

Atom	C			N		O		S		P
Structure										
Valence electrons	4	4	4	5	5	6	6	6	6	5
Number of bonds	3	3	3	4	2	3	1	3	1	4
Number of nonbonding electrons	1	0	2	0	4	2	6	2	6	0
Formal charge	0	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1



Nitromethane

# Formal charges الشحنات المنهجية

Atom			
Structure			
Valence electrons	4	4	4
Number of bonds	3	3	3
Number of nonbonding electrons	1	0	2
Formal charge	0	+1	-1

Atom	N	
Structure		
Valence electrons	5	5
Number of bonds	4	2
Number of nonbonding electrons	0	4
Formal charge	+1	-1

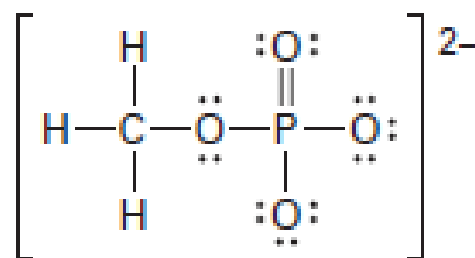
### Problem 2.7

Calculate formal charges for the nonhydrogen atoms in the following molecules:



### Problem 2.8

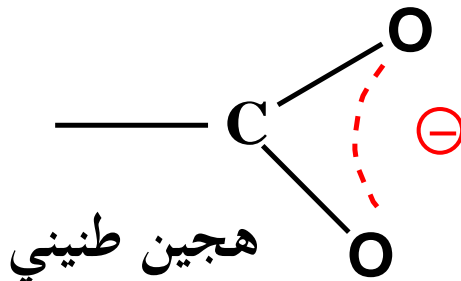
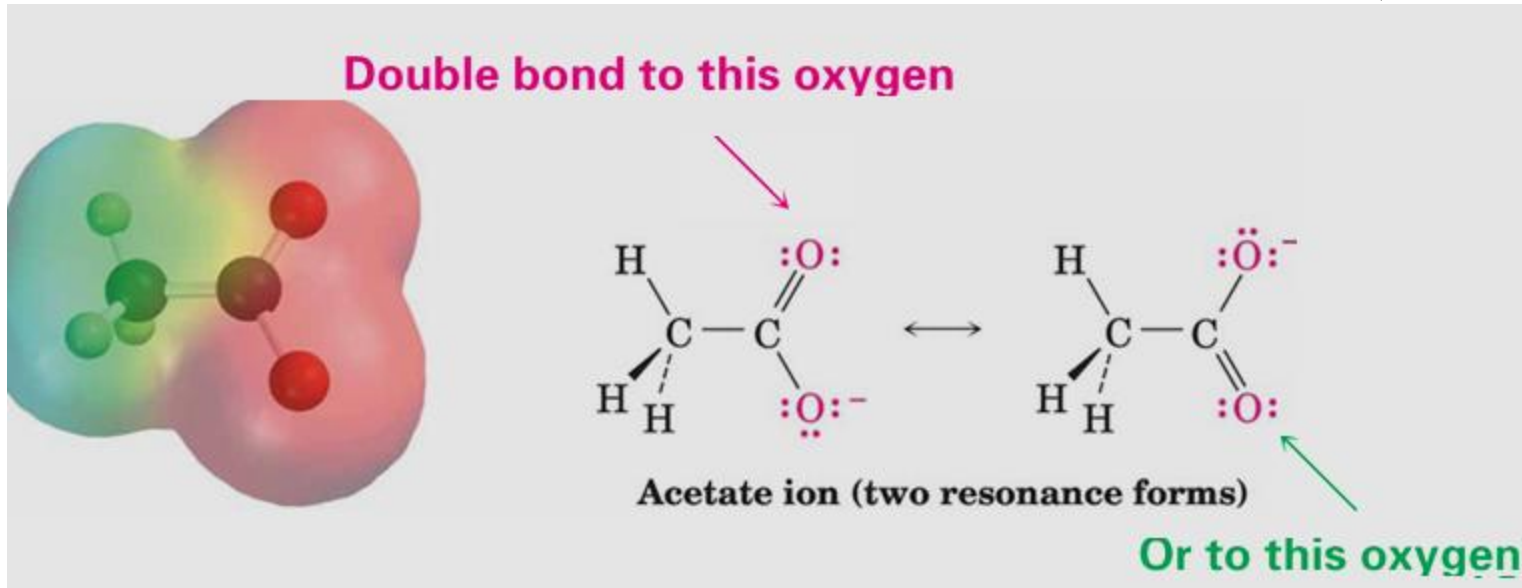
Organic phosphate groups occur commonly in biological molecules. Calculate formal charges on the four O atoms in the methyl phosphate dianion.



**Methyl phosphate ion**

# الطنين Resonance

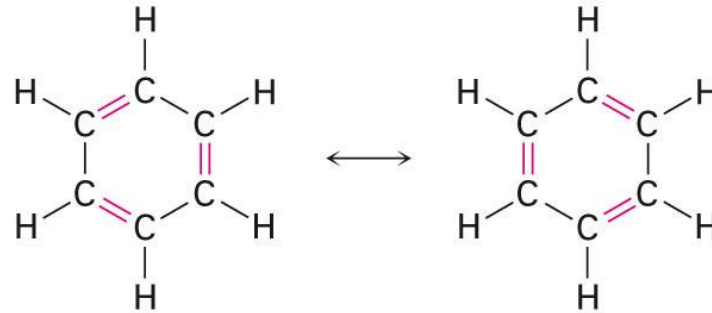
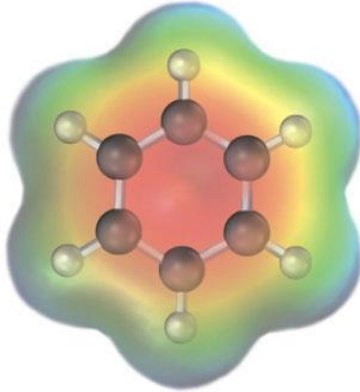
- ينتج الطنين في الحالات التي يمكن فيها تمثيل صيغة مركب ما بأكثر من شكل بحيث تختلف عن بعضها بتموضع الالكترونات فقط ويطلق على هذه الأشكال بالأشكال الطنينية ، ويكون التمثيل الحقيقي للمركب هو متوسط هذه الأشكال ( هجين طيني): مثال أيون الأسيتات الطنينية)



# الطنين في البنزن

## Resonance in benzene

- الإلكترونات الستة  $\pi$  في حلقة البنزن غير متوضعة: شكلان طنينيان (شكلا كيكوله) يختلفان عن بعضهما في مواضع الروابط المزدوجة
- جميع الروابط كربون-كربون متساوية في الطول وطولها وسط بين طولي الرابطة سيغما والرابطة المزدوجة

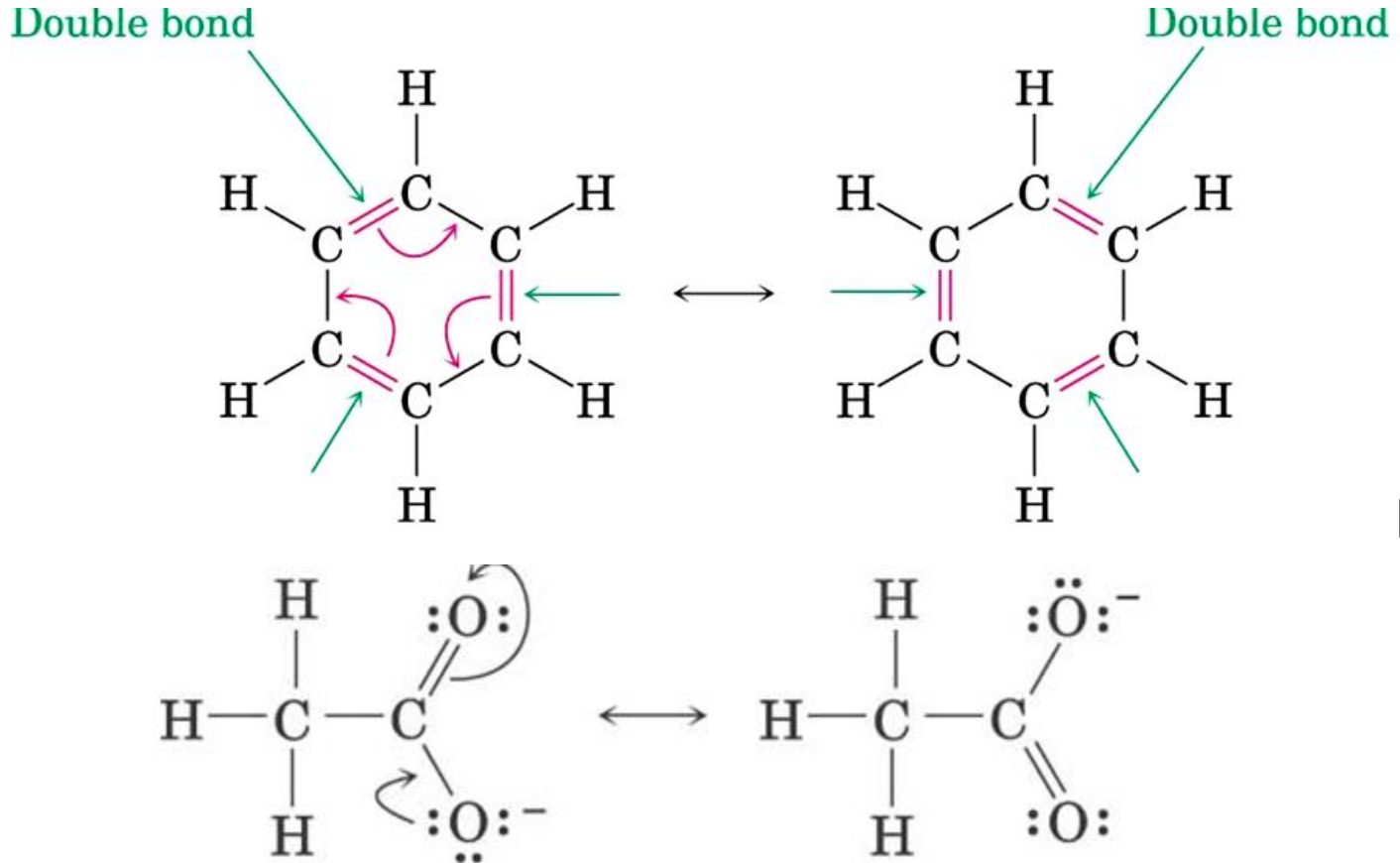


Benzene (two resonance forms)



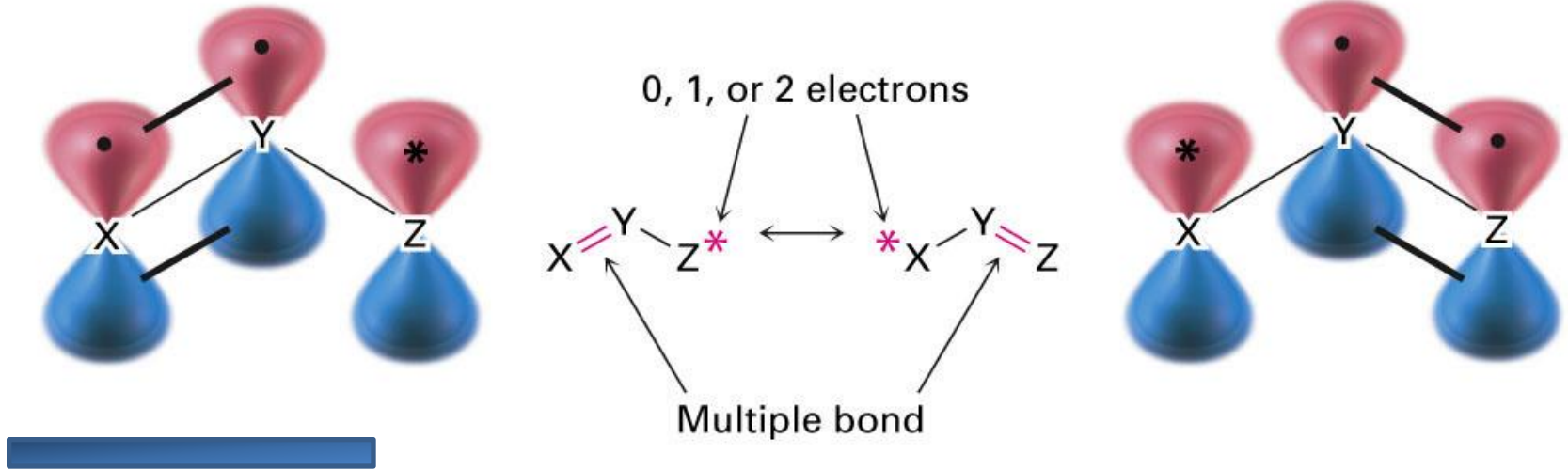
## رسم الأشكال الطينية ( استخدام الأسهم المنحنية )

يشير السهم المنحني إلى حركة المزدوج الإلكتروني من ذيل القوس إلى رأسه



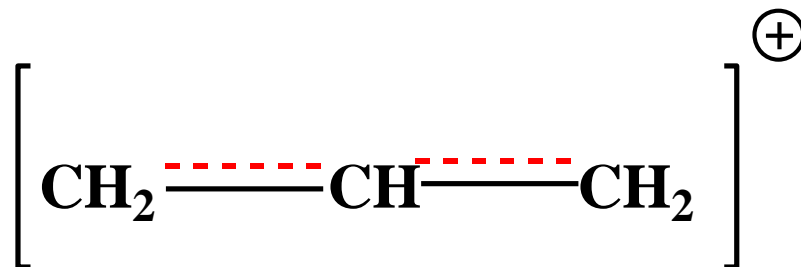
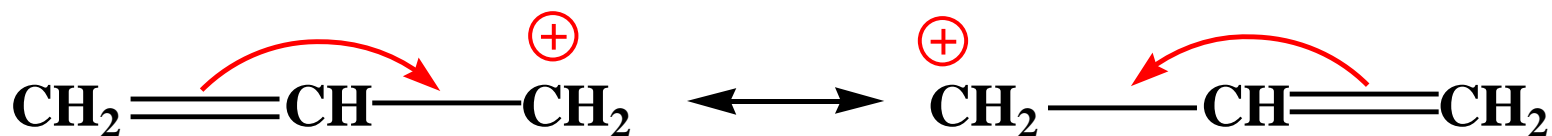
# تعميم مفهوم الطنين

تحدث ظاهرة الطنين بصورة عامة في مركب ما عندما تتوفر فيه مجموعة مؤلفة من ثلاث ذرات اثنتان منها تشكلان رابطة غير مشبعة وتملك الذرة الثالثة مدارا ( مشغولا بإلكترون أو إلكترونين أو خال من الإلكترونات) يوازي الرابطة  $\pi$  ( ثلاثة مدارات **p** متوازية): طنين



# كربوكتيون الأليل الطينية Allyl carbocation

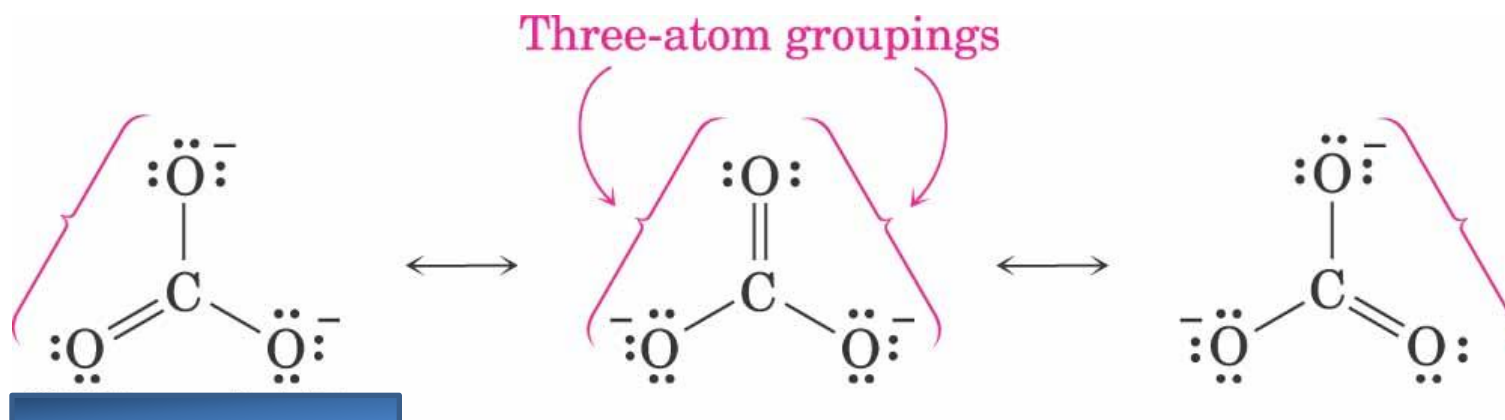
- الرابطة  $\pi$  في الكربوكتيون رابطة غير متوضعة ويشكل إلكتروناتها مدارا جزيئيا ممتدا على ذرات الكربون الثلاثة ( يمكن رسم شكلين طينيين )



هجين طيني

# أيون الكربونات الطينية

يمكن رسم ثلاثة أشكال طينية لأيون الكربونات

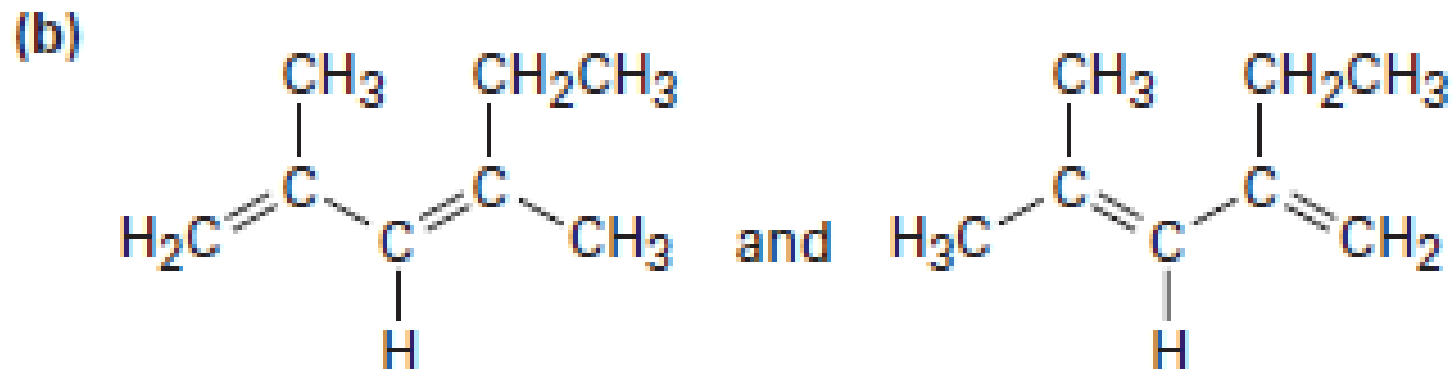
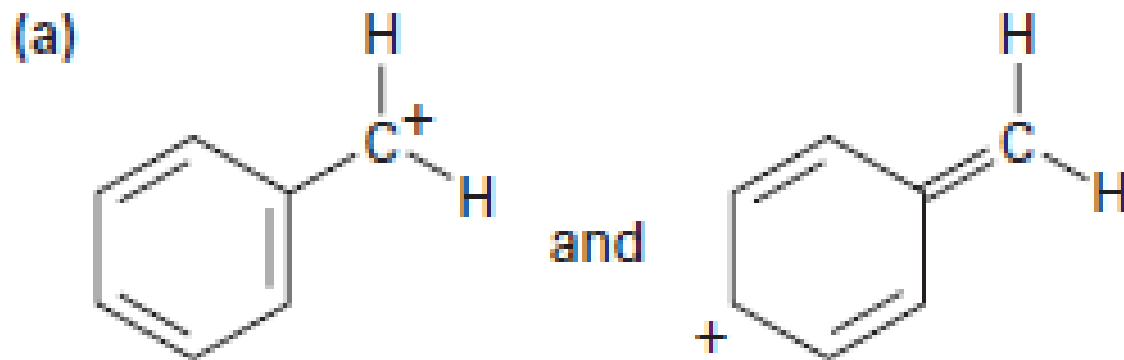


Worked Example 2.2 & 2.3

## Problem 2.9

Which of the following pairs of structures represent resonance forms, and which do not?

Explain



### **Problem 2.10**

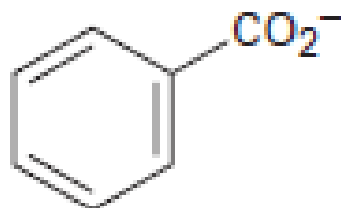
Draw the indicated number of resonance forms for each of the following species:

(a) The methyl phosphate anion,  $\text{CH}_3\text{OPO}_3^{2-}$  (3)

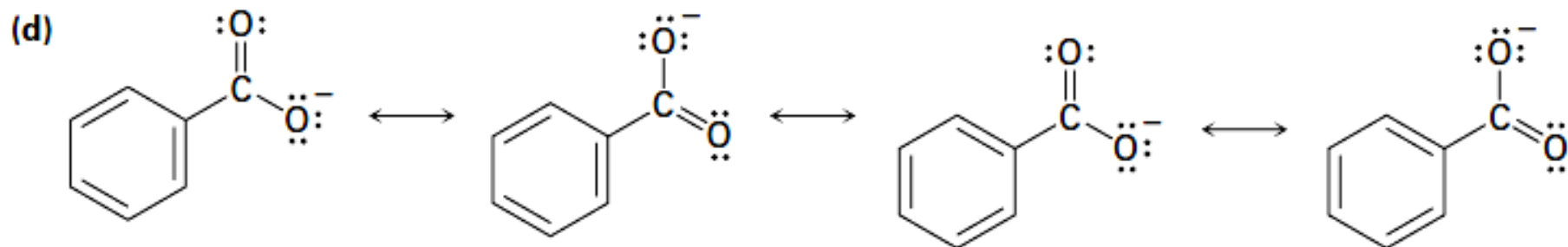
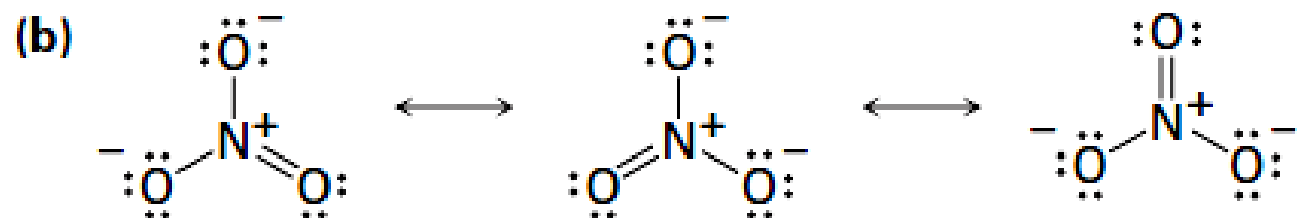
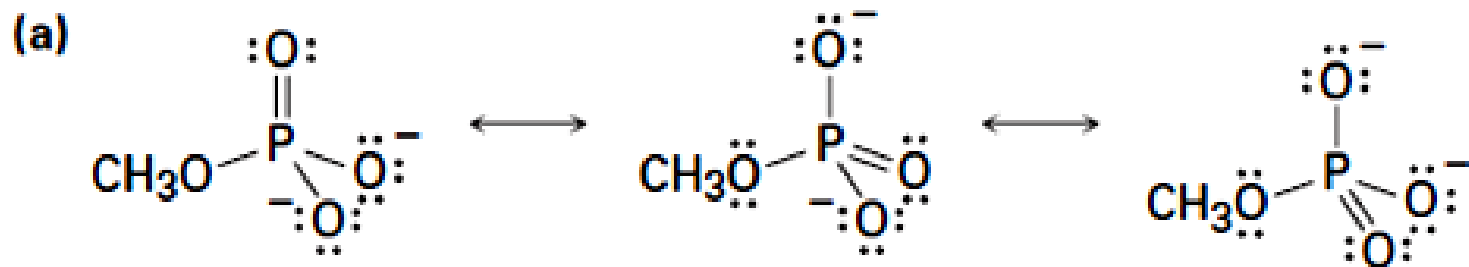
(b) The nitrate anion,  $\text{NO}_3^-$  (3)

(c) The allyl cation,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^+$  (2)

(d) The benzoate anion (4)



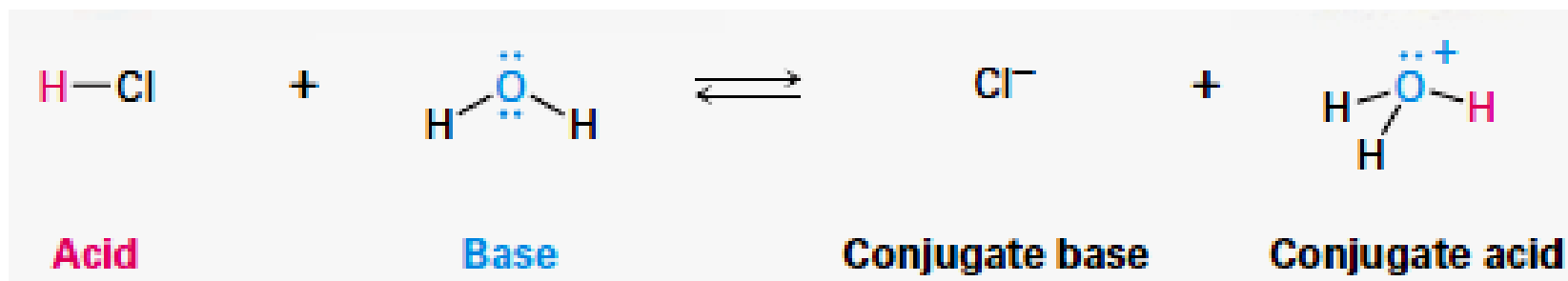
# Answer ; Problem 2.10



# Acids and Bases: The Brønsted–Lowry Definition

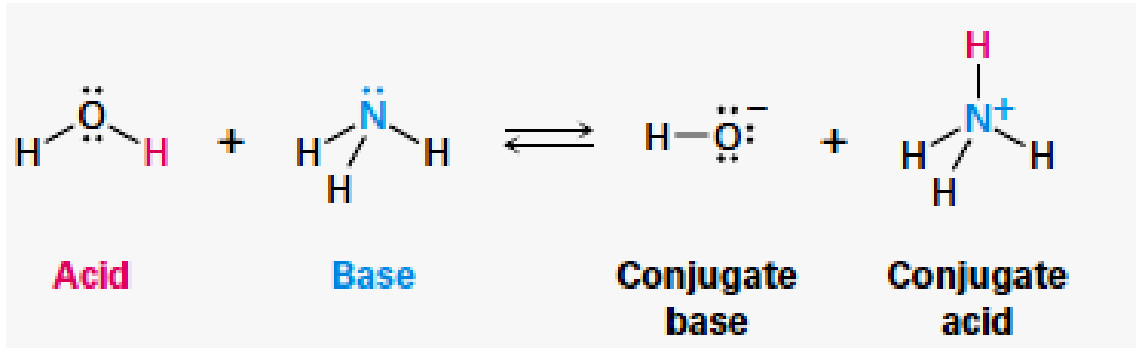
تعريف الحموضة والقلوية ( الأساسية ) وفق برونشترد -لوري

- A **Brønsted acid** is a substance that donates a  $\text{H}^+$ : such as  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$
- A **Brønsted base** is a substance that accepts  $\text{H}^+$ : such as  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$



أساس مترافق

حمض مترافق

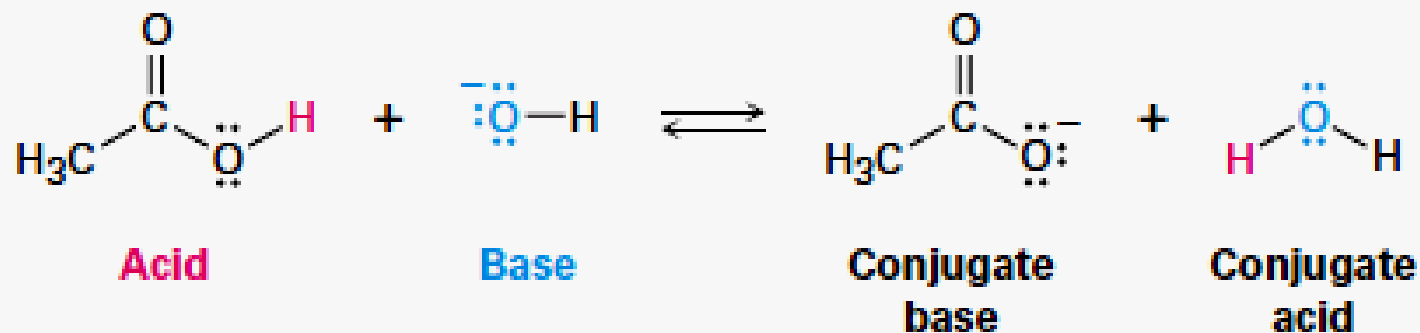




## The Reaction of Organic Acid with Base

### تفاعل حمض عضوي مع أساس

- Also, organic acids behave similarly such as acetic acid,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .



## Acidity Constant

### ثابت الحموضة

- The acidity strength of HA in water solution is described using the acidity constant ( $K_a$ ).
- Stronger acids have larger acidity constants, whereas weaker acids have smaller acidity constants.



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

## $pK_a$ – the Acid Strength Scale


البيكاف الحمضية - سلم قوة الحموضة

- $pK_a = -\log K_a$
- A stronger acid (larger  $K_a$ ) has a smaller  $pK_a$ , and a weaker acid (smaller  $K_a$ ) has a larger  $pK_a$  .

# $pK_a$ – the Acid Strength Scale

الباكاف الحمضية - سلم قوة الحموضة

Table 2.3 Relative Strengths of Some Common Acids

	Acid	Name	$pK_a$
 <p>Weaker acid</p> <p>Stronger acid</p>	$CH_3CH_2OH$	Ethanol	16.00
	$H_2O$	Water	15.74
	$HCN$	Hydrocyanic acid	9.31
	$H_2PO_4^-$	Dihydrogen phosphate ion	7.21
	$CH_3CO_2H$	Acetic acid	4.76
	$H_3PO_4$	Phosphoric acid	2.16
	$HNO_3$	Nitric acid	-1.3
	$HCl$	Hydrochloric acid	-7.0

# Inverse Relationship between Acids and their Conjugate Bases

العلاقة العكسية بين الحموض وأسسها المترافقة

- A stronger acid gives a weaker conjugate base.
- A weaker acid gives a stronger conjugate base.

Relative Strengths of Some Common Acids and Their Conjugate Bases

	Acid	$pK_a$	Conjugate base	Name	
Weaker acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ethoxide ion	Stronger base
	$\text{H}_2\text{O}$	15.74	$\text{HO}^-$	Hydroxide ion	
	$\text{HCN}$	9.31	$\text{CN}^-$	Cyanide ion	
Stronger acid	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.76	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Acetate ion	weaker base

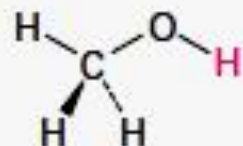
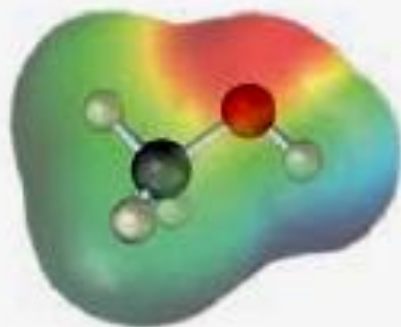
## Problem 2.13

Amide ion,  $\text{H}_2\text{N}^-$ , is a much stronger base than hydroxide ion,  $\text{HO}^-$ . Which is the stronger acid,  $\text{NH}_3$  or  $\text{H}_2\text{O}$ ? Explain.

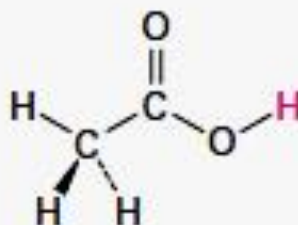
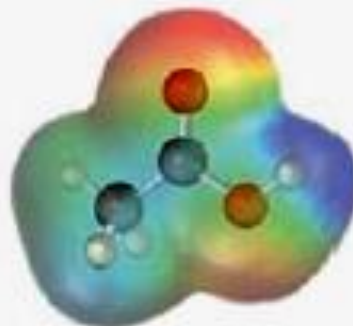
أيون الأמיד أكثر قلوية من أيون الهيدروكسيد . من هو أكثر حموضة الأمونيا أم الماء

# Organic Acids الحموض العضوية

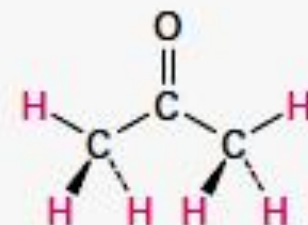
- Organic Acids are characterized by the presence of positively polarized hydrogen atom. تتصف الحموض العضوية باحتوائها على هيدروجين مستقطب إيجابيا.
  - Those that lose a proton from O–H, such as methanol and acetic acid
  - Those that lose a proton from C–H, usually from a carbon atom next to a C=O double bond (O=C–C–H)



**Methanol**  
( $pK_a = 15.54$ )



**Acetic acid**  
( $pK_a = 4.76$ )



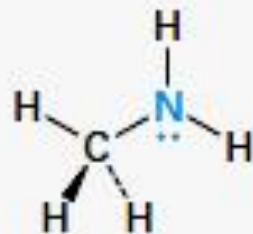
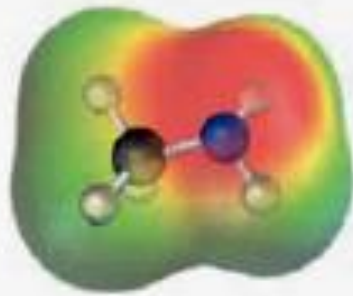
**Acetone**  
( $pK_a = 19.3$ )

Some organic acids

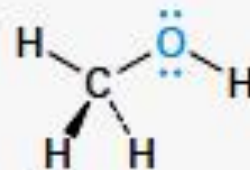
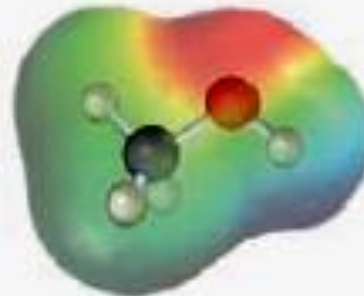
# Organic Bases الأسس العضوية

- Organic bases have an atom with a **lone pair of electrons** that can bond to  $H^+$

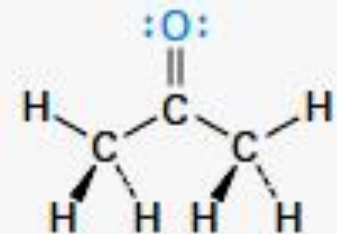
تملك الأسس العضوية ذرة تحمل مزدوجا إلكترونيا قادر على الارتباط بروتون



**Methylamine**



**Methanol**



**Acetone**

Some organic bases

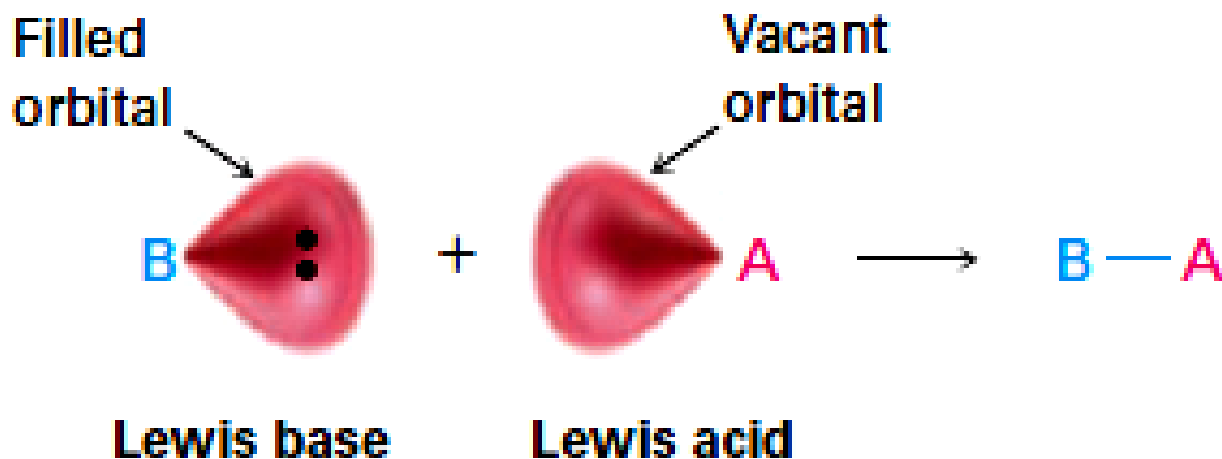


# Lewis Acids and Lewis Bases: The Lewis Definition

## تعريف لويس للحموض والأسس

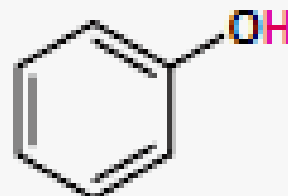
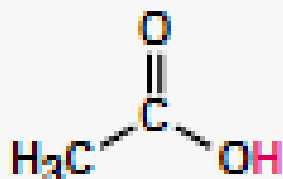
- **Lewis acids** are electron pair acceptors:  
e.g.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and Group 3A elements, such as  $\text{BF}_3$  and  $\text{AlCl}_3$
- **Lewis bases** are electron pair donors:  
e.g.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- The Lewis definition leads to a general description of many reaction patterns.

حموض لويس تتقبل مزدوجا إلكترونيا بينما أسس لويس فهي مانحة لمزدوج إلكترون



# Some Lewis Acids

Some neutral proton donors:



Some  
Lewis  
acids

**A carboxylic acid**

**A phenol**

**An alcohol**

Some cations:



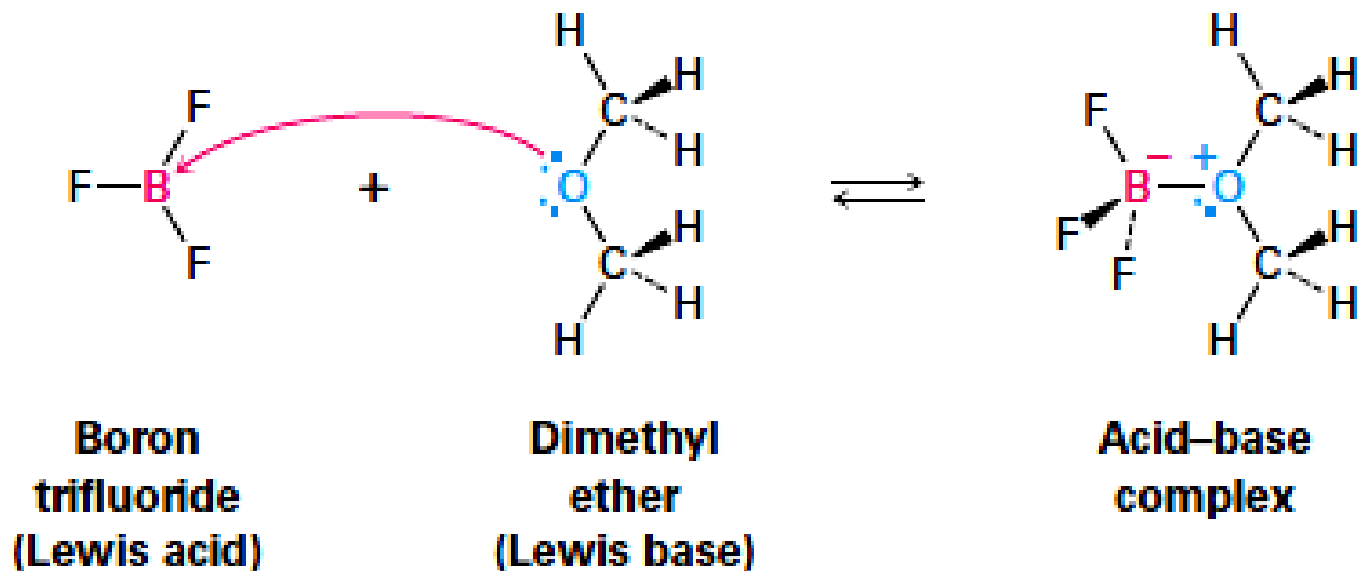
Some metal compounds:



# Lewis Acids, and the Curved Arrows formalism

تمثيل تفاعل حمض لويس مع أساس لويس باستخدام الأسهم المنحنية

- The combination of a Lewis acid and a Lewis base can be shown with a curved arrow from base to acid



# أسس لويس Lewis Bases

- **Most oxygen- and nitrogen-containing** organic compounds are Lewis bases (have **lone pairs of electrons**)..
- Some compounds can act as both acids and bases, depending on the reaction.

أغلب المركبات العضوية الحاوية على أوكسجين و نيتروجين هي أسس لويس ( تملك مزدوجات إلكترونية حرة)  
بعض هذه المركبات تتفاعل كأسس أو كحموض بحسب طبيعة التفاعل

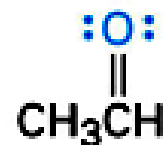
Some  
Lewis  
bases



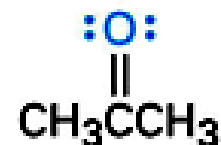
An alcohol



An ether



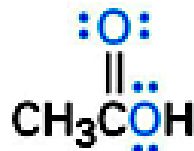
An aldehyde



A ketone



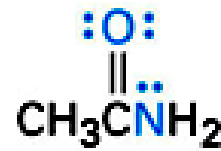
An amine



A carboxylic  
acid



An ester



An amide

# Noncovalent Interactions Between Molecules

## التأثرات غير التساهمية بين الجزيئات

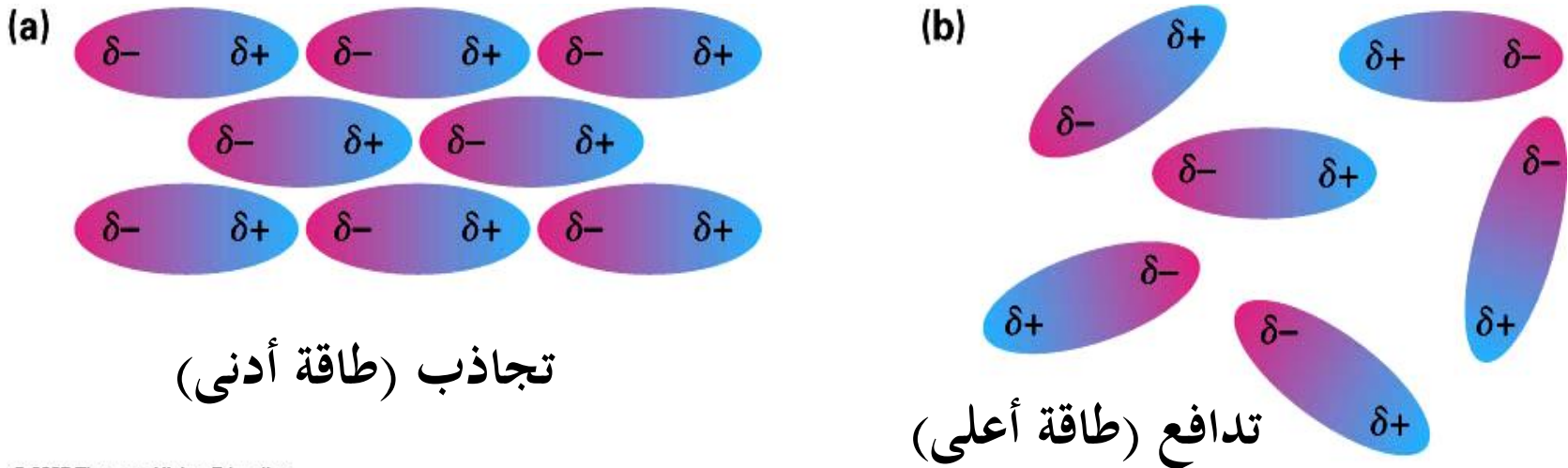
- Several types:
  - Dipole-dipole forces قوى ثنائي قطب – ثنائي قطب
  - Dispersion forces قوى التبعثر
  - Hydrogen bonds روابط هيدروجينية

# Dipole-Dipole Forces

## قوى ثنائي قطب - ثنائي قطب

- Occur between polar molecules as a result of electrostatic interaction among dipoles
- Forces can be attractive (a) or repulsive (b) depending on the orientation of the molecules.

The attractive geometry is lower in energy and therefore predominates



© 2007 Thomson Higher Education

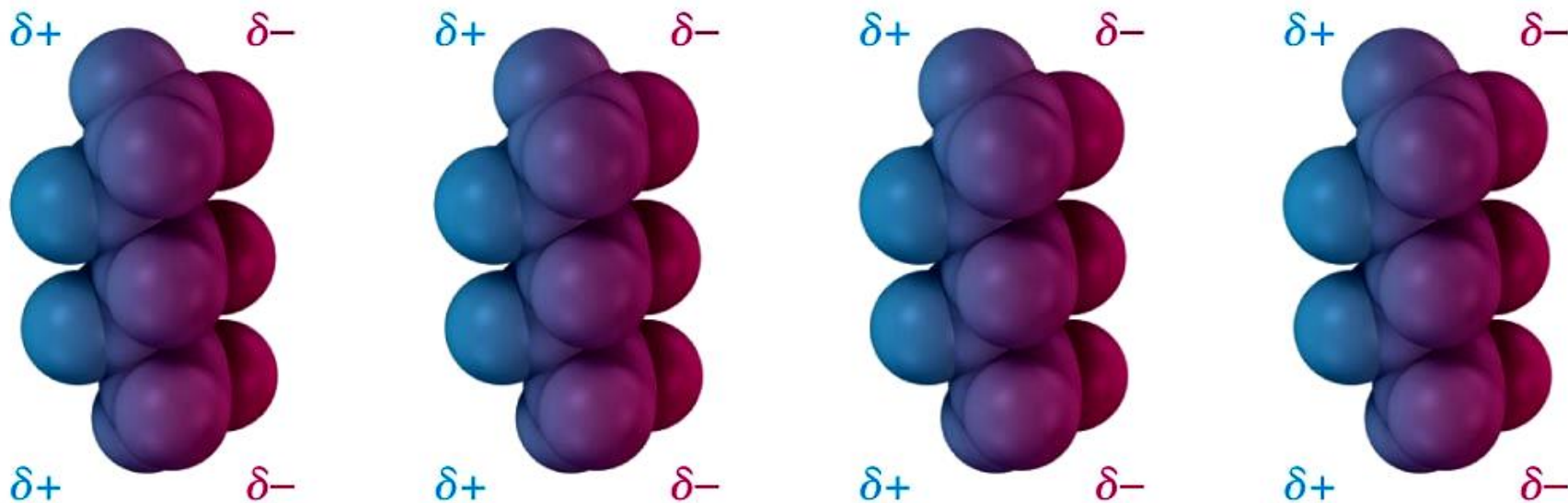
**Figure 2.6 Dipole–dipole forces** cause polar molecules **(a) to attract one** another when they orient with unlike charges together, but **(b) to repel one** another when they orient with like charges together.

# Dispersion Forces

## قوى التبعثر

• Dispersion forces occur between all neighboring molecules and arise because the electron distribution is likely to be nonuniform at any given instant.

-One side of a molecule may, by chance, have a slight excess of electrons relative to the opposite side, giving the molecule a temporary dipole. ثنائي قطب مؤقت.



© 2007 Thomson Higher Education

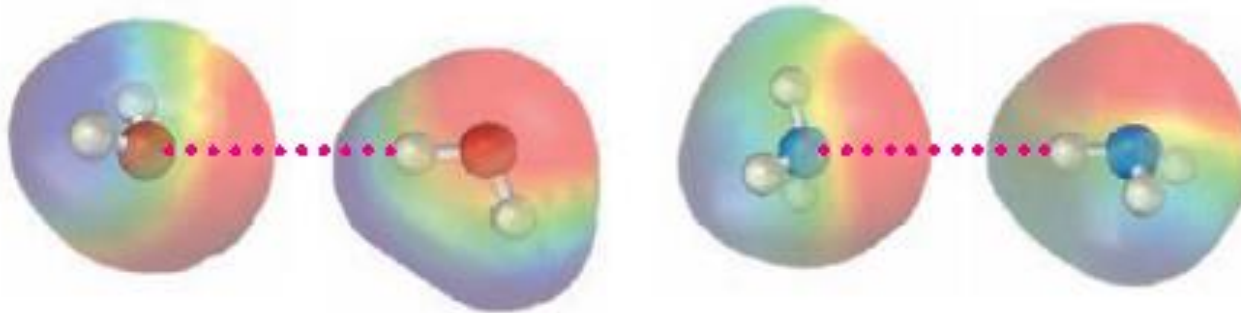
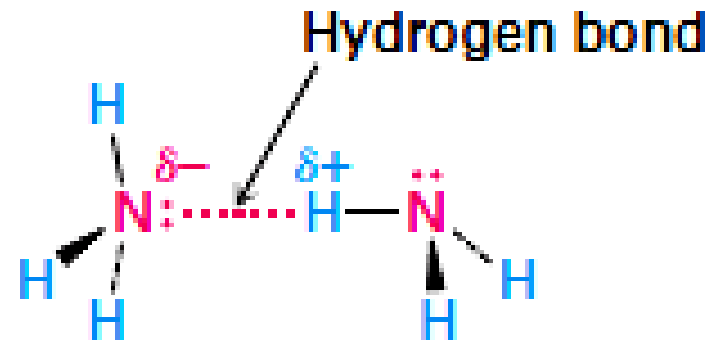
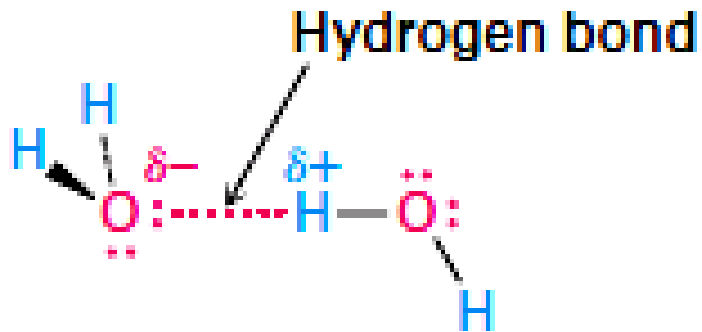
### Figure 2.7 Attractive dispersion

forces in nonpolar molecules are caused by temporary dipoles, as shown in these models of pentane,  $C_5H_{12}$ .

# Hydrogen Bond Forces

## الرابطه الهيدروجينية

- Forces are result of attractive interaction between a hydrogen bonded to an electronegative O or N atom and an unshared electron pair on another O or N atom.





# Alkaloids القلوانيات