

Efekty elektronowe



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

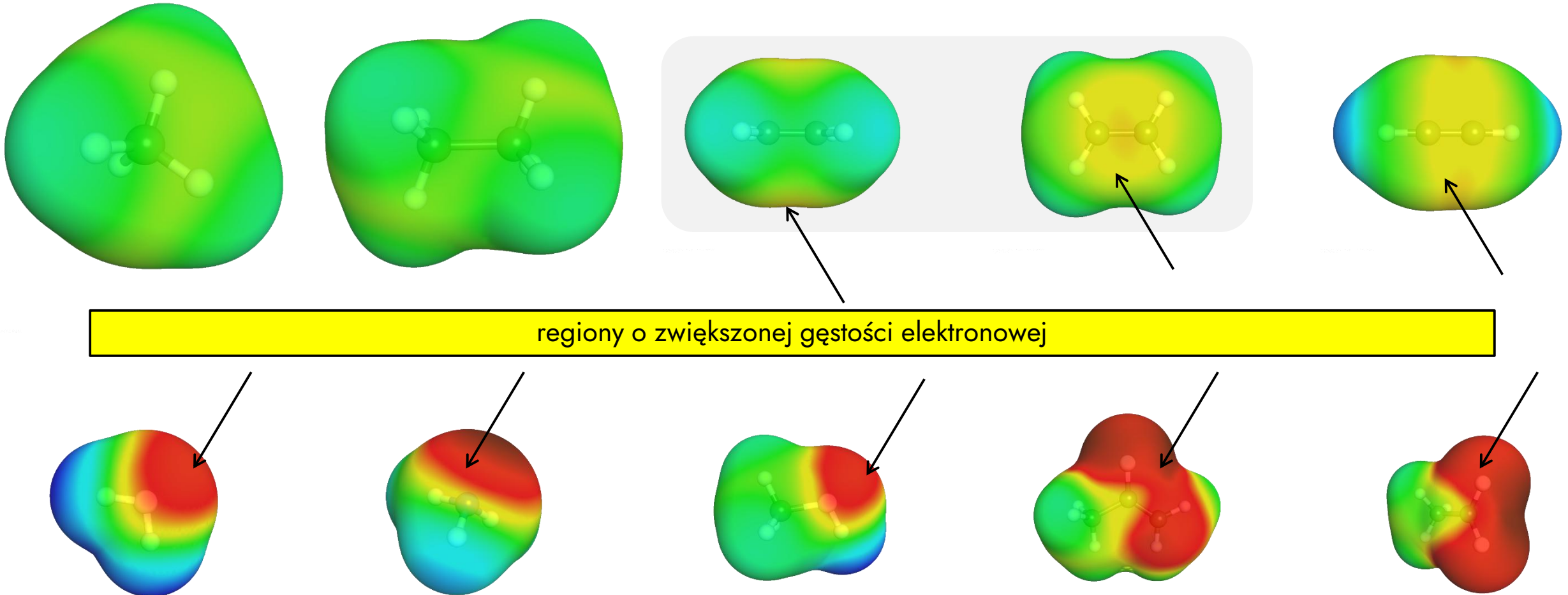
Akademia Tarnowska

Mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Mapy potencjału elektrostatycznego

- Obszar powierzchni gęstości elektronowej, które są:
 - bogatsze w elektrony - kolory ciepłe; rejony te:
 - przyciągają indywidua naładowane dodatnio/odpychają indywidua naładowane ujemnie
 - uboższe w elektrony - kolory chłodne; rejony te:
 - łatwo przyciągają elektrony z innej cząsteczki,

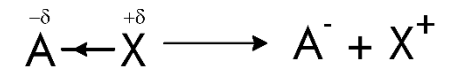
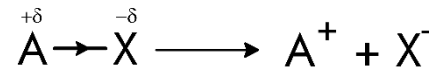


Sposoby reagowania związków organicznych - formalizm zakrzywionych strzałek

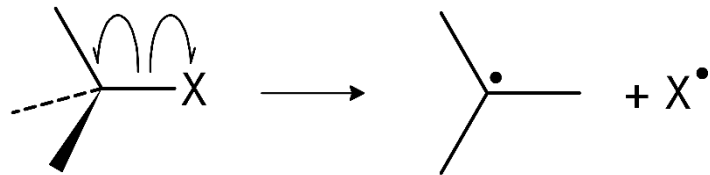
Homolityczny (rodnikowy) rozpad wiązania
- wiążąca para elektronów zostaje rozdzielona



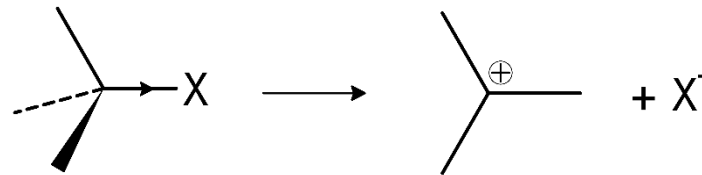
Heterolityczny (jonowy) rozpad wiązania
- wiążąca para elektronów pozostaje przy jednym z atomów



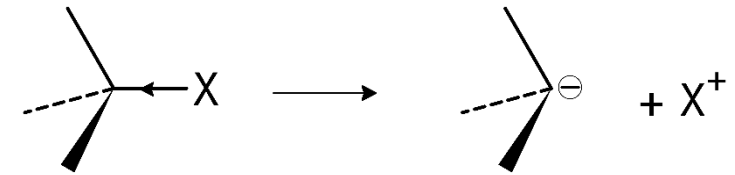
Wiązanie s dla związków organicznych rozpada się w zależności od stopnia i kierunku polaryzacji wiązania:



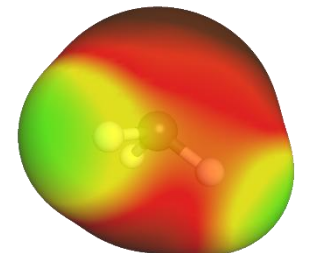
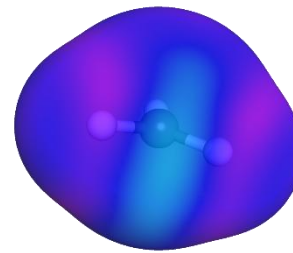
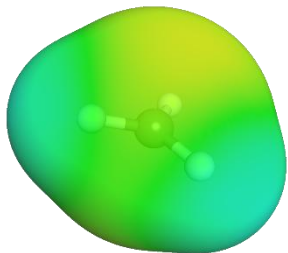
rodnik $\text{CH}_3^\bullet$



karbokation CH_3^+



karboanion CH_3^-



Ładunki formalne

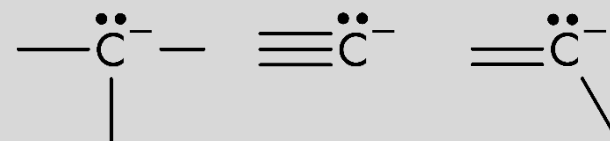
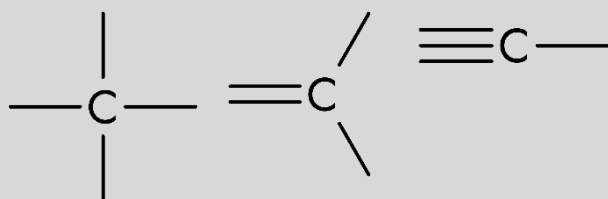
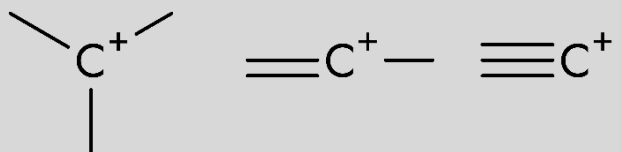
- obliczenie ładunku formalnego atomu w strukturze Lewisa to „księgowanie” jego elektronów walencyjnych

Ładunek formalny +1

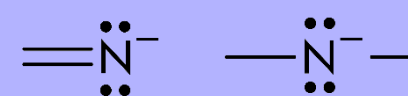
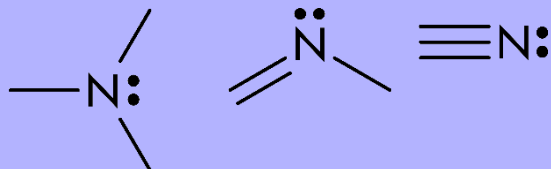
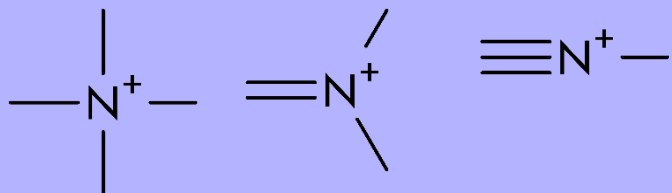
Ładunek formalny 0

Ładunek formalny -1

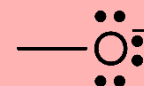
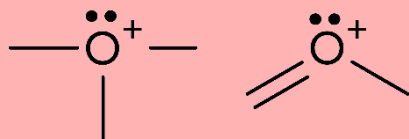
14



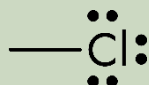
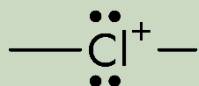
15



16



17



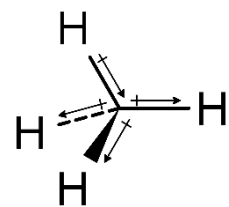
Ładunki formalne - sposób obliczania

ładunek formalny = liczba elektronów walencyjnych – (liczba wiązań + liczba niewiążących elektronów)

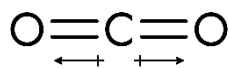
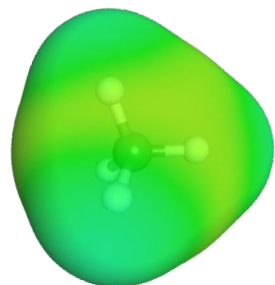
4	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7
3	4	3	4	3	2	3	2	1	2	1
0	0	2	0	2	4	2	4	6	4	6
+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0

Efekt indukcyjny

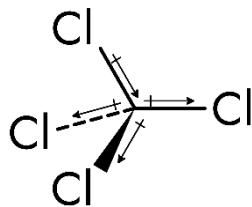
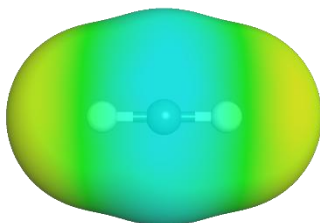
- zależy od „wrodzonej” skłonności podstawnika do przyciągania elektronów, tzn. od elektroujemności łącznikowego atomu podstawnika
- oddziaływanie wzdłuż łańcucha i przestrzenne
 - efekt +I (dodatni efekt indukcyjny) - przyciąganie elektronów, np. F, Cl, Br, I, OH, NH₂, NO₂;
 - efekt -I (ujemny efekt indukcyjny) - odpychanie elektronów, np. gr. alkilowe;
- każde wiązanie spolaryzowane jest **dipolem elektrycznym**;
- miarą polarności cząsteczki jest jej **moment dipolowy** zdefiniowany jako suma dipoli elektrycznych wszystkich wiązań wchodzących w skład cząsteczki
- cząsteczki z momentem dipolowym: **zerowym - niepolarne, niezerowym - polarne**



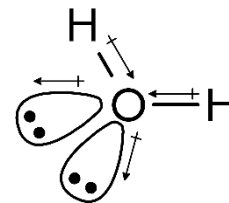
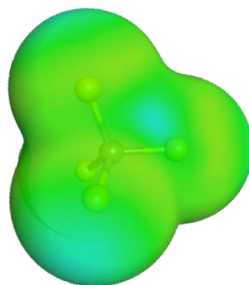
$$\mu = 0 \text{ D}$$



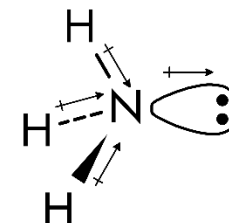
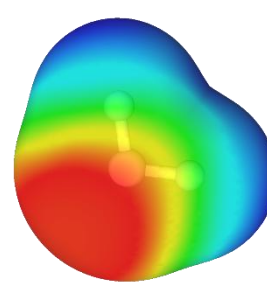
$$\mu = 0 \text{ D}$$



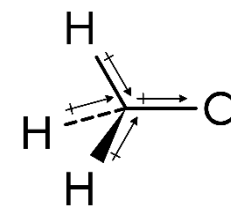
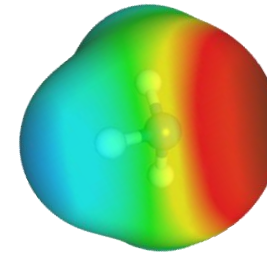
$$\mu = 0 \text{ D}$$



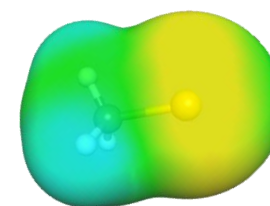
$$\mu = 1,85 \text{ D}$$



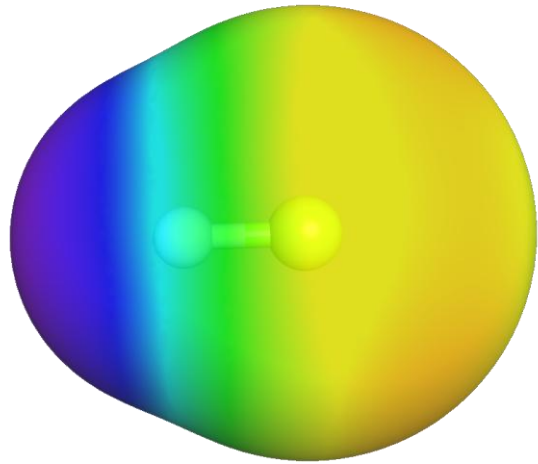
$$\mu = 0,24 \text{ D}$$



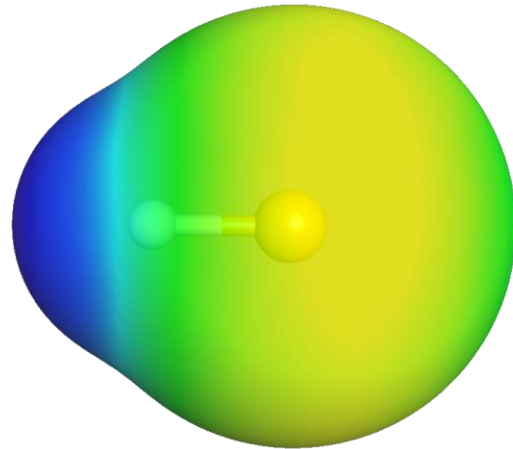
$$\mu = 1,87 \text{ D}$$



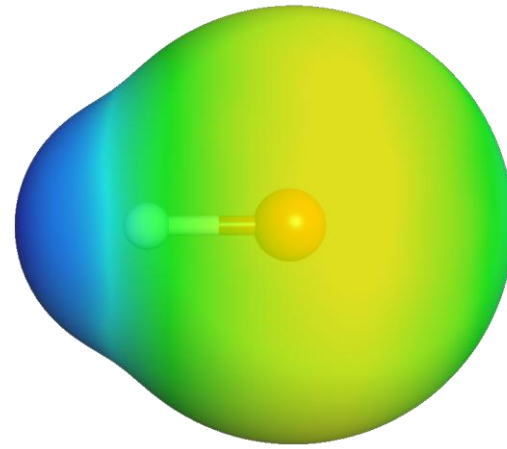
Efekt indukcyjny - momenty dipolowe



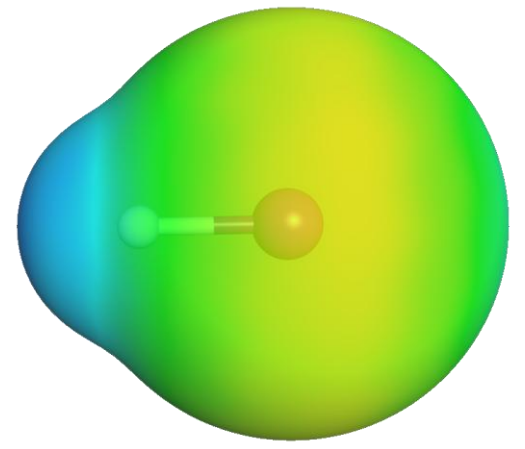
HF, $\mu = 1,83$ D



HCl, $\mu = 1,08$ D

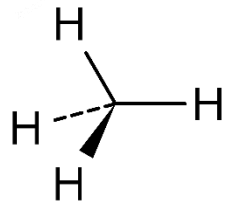
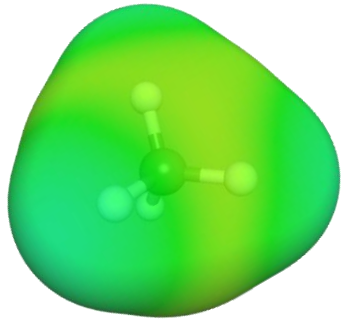


HBr, $\mu = 0,80$ D

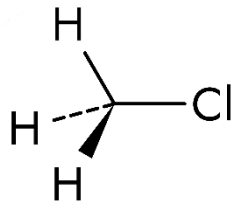
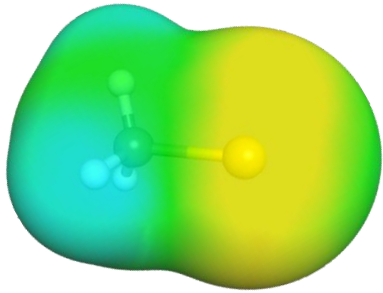


HI, $\mu = 0,42$ D

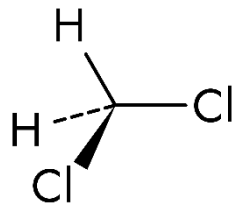
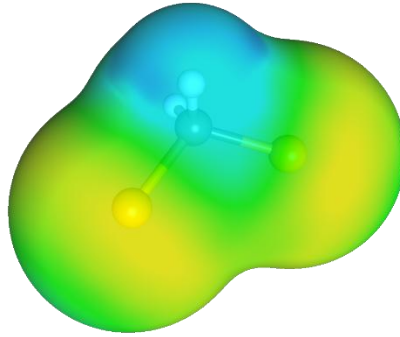
Efekt indukcyjny - momenty dipolowe



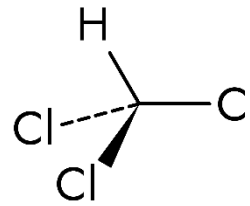
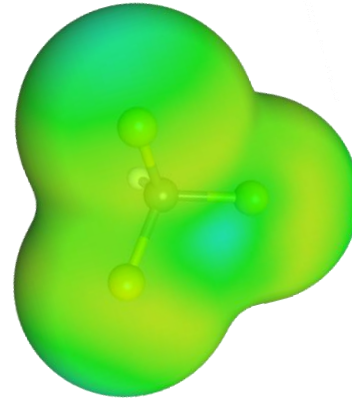
$$\mu = 0 \text{ D}$$



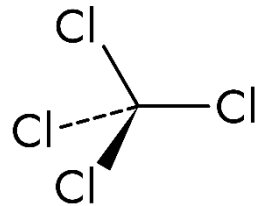
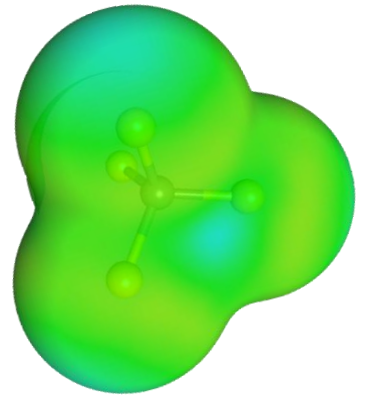
$$\mu = 1,87 \text{ D}$$



$$\mu = 1,55 \text{ D}$$



$$\mu = 1,02 \text{ D}$$

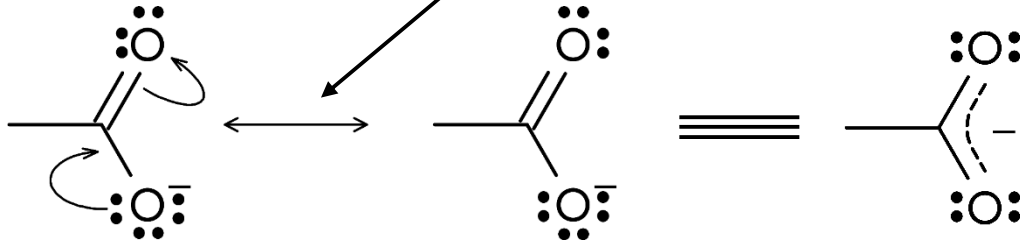


$$\mu = 0 \text{ D}$$

Efekt mezomeryczny (rezonansowy)

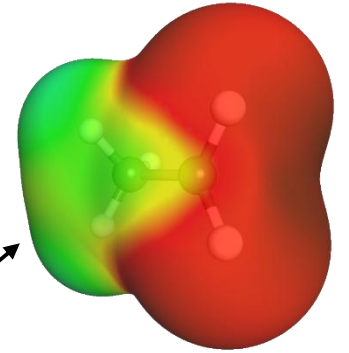
C-O: 135 pm
C=O: 120 pm,
C≈O: 127 pm

Równowaga rezonansowa (taka strzałka symbolizuje przemieszczenie elektronów a nie przemieszczenie się atomów)



Struktury rezonansowe nie są rzeczywiste, lecz urojone.

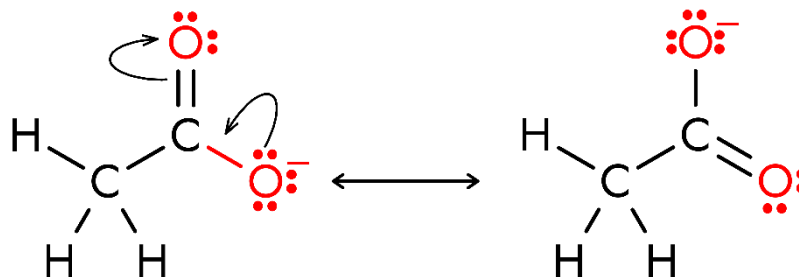
Jon octanowy jest **hybrydą rezonansową** dwóch **struktur rezonansowych** i ma właściwości obydwu



- żadna z powyższych struktur rezonansowych nie przedstawia rzeczywistego jonu octanowego,
- jon octanowy nie jest mieszaniną dwóch odrębnych struktur rezonansowych szybko przekształcających się w siebie,
- atomy w obu strukturach rezonansowych: dokładnie to samo miejsce w przestrzeni; ta sama kolejność połączeń
- różnica: rozmieszczenie elektronów na orbitalu molekularnym π i wolnych par elektronowych na orbitalu atomowym p w poszczególnych strukturach rezonansowych

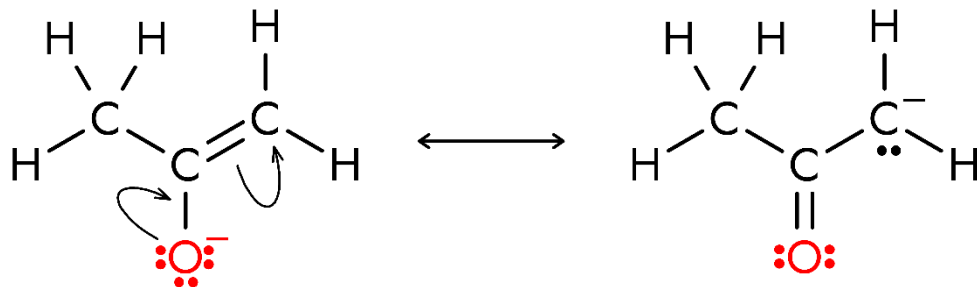
Efekt mezomeryczny (rezonansowy) – reguły i interpretacja

- Indywidualne struktury rezonansowe nie są realne, lecz hipotetyczne
 - prawdziwa struktura cząsteczki – hybryda rezonansowa różnych struktur rezonansowych;
 - między strukturami rezonansowymi nie zachodzą zmiany – mają ustalone rozmieszczenie atomów
- Struktury rezonansowe różnią się między sobą jedynie rozmieszczeniem elektronów π i elektronów niewiążących.
 - ani położenie ani hybrydyzacja atomów nie zmieniają się przy przechodzeniu jednej formy w drugą;
 - jedynie położenie elektronów π w wiązaniu C=O i elektrony niewiążące wolnej pary tlenu przemieszczają się w poszczególnych strukturach rezonansowych – stosujemy zakrzywione strzałki!;
 - zakrzywione strzałki symbolizują zawsze ruch elektronów, a nie ruch atomów!!



Efekt mezomeryczny (rezonansowy) – reguły i interpretacja

- Struktury rezonansowe związku chemicznego nie muszą być równocenne



- Struktury rezonansowe spełniają ogólnie przyjęte zasady walencyjności
- Hybryda rezonansowa jest bardziej trwała niż jakakolwiek indywidualna struktura rezonansowa

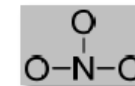
Wniosek ogólny - prowadzi do trwałości układu.

- większa liczba struktur rezonansowych - większa trwałość związku;
- im więcej atomów w cząsteczce ma oktet (dublet dla wodoru) elektronowy tym struktura jest trwalsza;
- rezonans główna przyczyna zwiększonej trwałości pierścienia $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$ wykład o związkach aromatycznych;

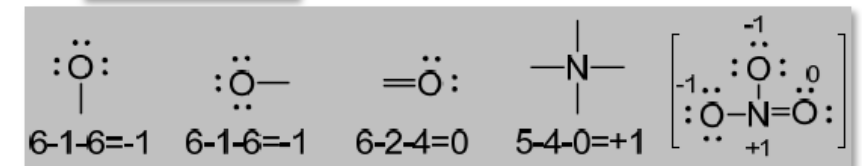
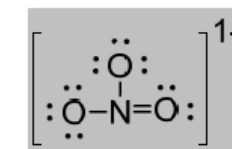
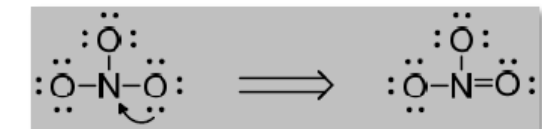
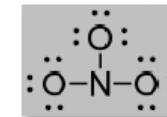
Efekt mezomeryczny (rezonansowy) - rysowanie struktur rezonansowych

1. Zsumuj elektrony walencyjne wszystkich atomów.
2. Połącz atomy wiązaniami pojedynczymi (po 2 elektrony) i oblicz pozostałą liczbę elektronów walencyjnych.
3. Rozmieść pozostałe elektrony walencyjne w postaci wolnych par elektronowych w taki sposób, aby jak największa liczba atomów zyskała oktet elektronowy, zacznij od atomu o największej elektroujemności.
4. Jeśli któryś z atomów nie posiada oktetu elektronowego, dodaj mu elektronów przez połączenie go wiązaniem podwójnym z sąsiednim atomem, który posiada wolną parę elektronową
5. Uzupełnij wzór o ładunek indywidualny
6. Określ formalne ładunki cząstkowe i sprawdź, czy ich suma jest zgodna z ładunkiem indywidualnym (musi być zgodna)

N	5
3 x O	18
ładunek (1-)	+ 1
suma elektr. walencyjnych	24



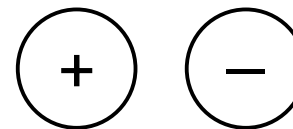
suma elektr. walencyjnych	24
3 x 2 (w wiązaniach)	- 6
	18



Przyciągające oddziaływania międzycząsteczkowe

Kation-anion (w kryształach)

Bardzo silne



sieć krystaliczna

Wiązania kowalencyjne

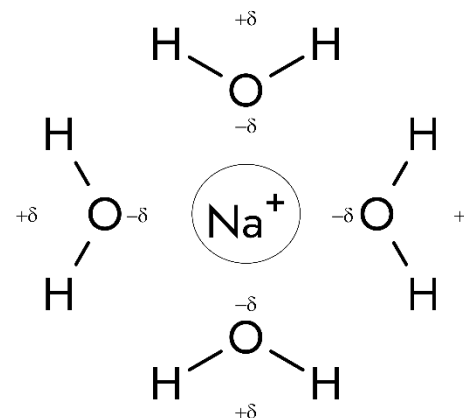
Silne (140-523 kJ/mol)

Wspólne pary elektronowe

H-H (436 kJ/mol)
CH₃-CH₃ (378 kJ/mol)

Jon-dipol

Umiarkowana



Na⁺ w H₂O

Wiązania wodorowe

Umiarkowana do słabej (4-38 kJ/mol)

oddziaływania między
cząsteczkami np. ROH, H₂O

Dipol-dipol

Słaba

Dipole trwałe

oddziaływania między
cząsteczkami CH₃Cl

Siły dyspersyjne (Londona)

Różna

Dipole indukowane

oddziaływania między
cząsteczkami CH₄