

# Efekty elektronowe



KATEDRA  
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych

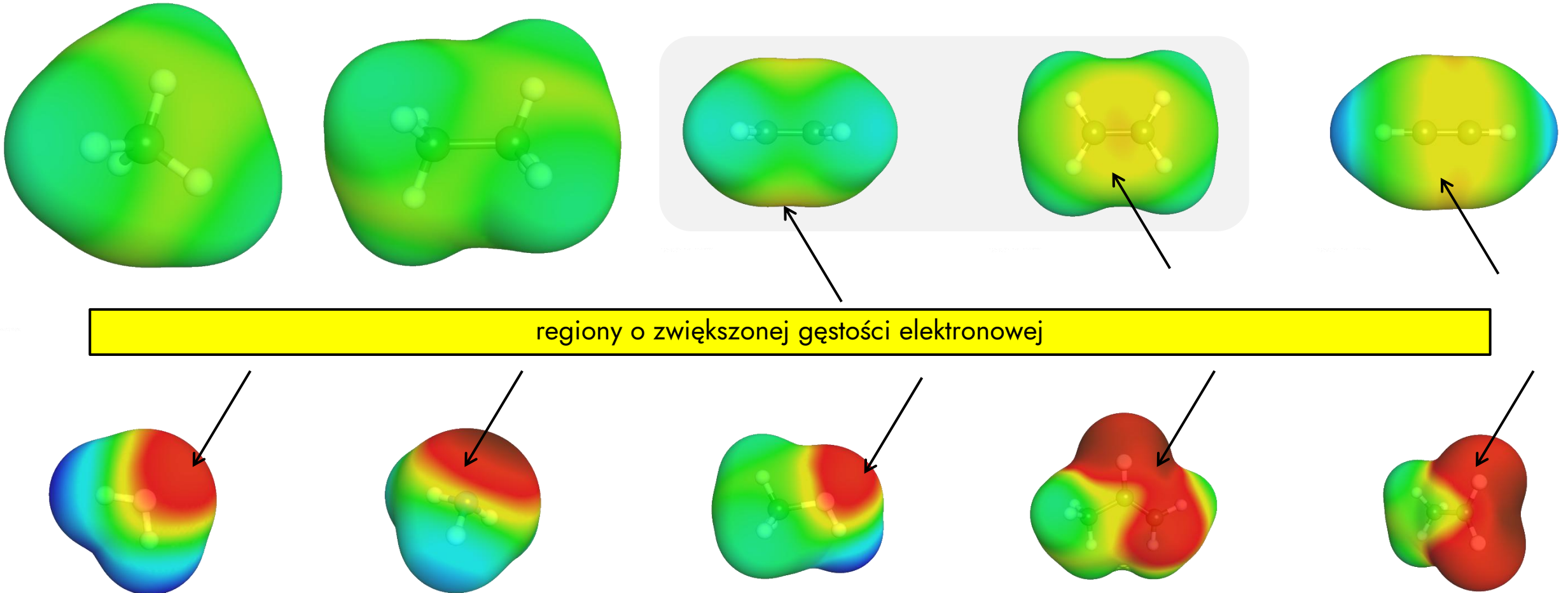
Akademia Tarnowska

mail: [p\\_niemiec@atar.edu.pl](mailto:p_niemiec@atar.edu.pl)

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

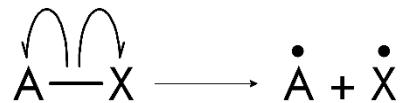
# Mapy potencjału elektrostatycznego

- 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,

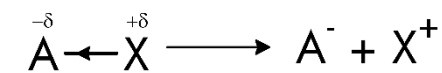
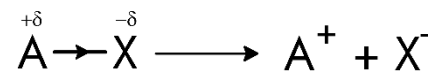


# Sposoby reagowanie związków organicznych - formalizm zakrzywionych strzałek

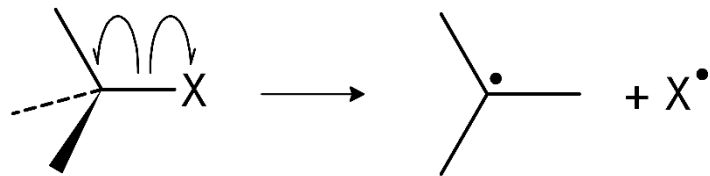
Homolityczny (rodnikowy) rozpad wiązania  
- wiążąca para elektronów zostaje rozdzielona



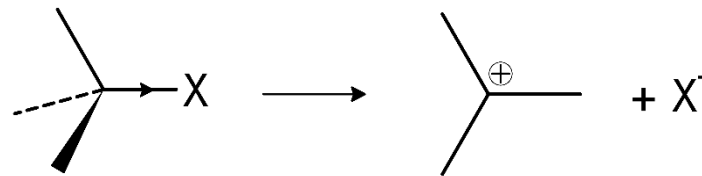
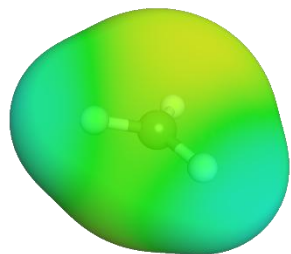
Heterolityczny (jonowy) rozpad wiązania  
- wiążąca para elektronów pozostaje przy jednym z atomów



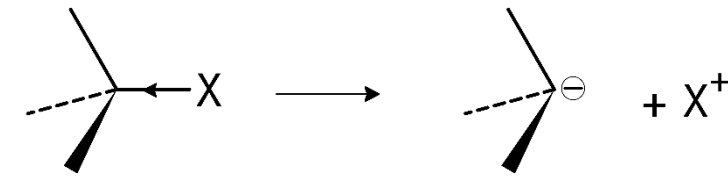
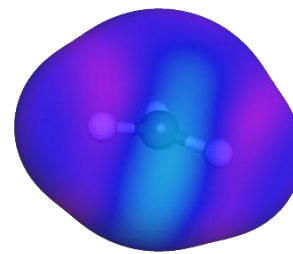
Wiązanie s dla związków organicznych rozpada się w zależności od stopnia i kierunku polaryzacji wiązania:



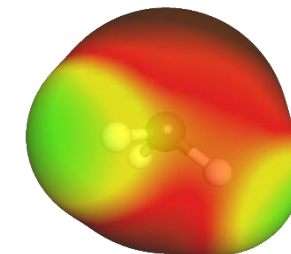
rodnik  $\text{CH}_3^\bullet$



karbokation  $\text{CH}_3^+$



karboanion  $\text{CH}_3^-$



# Ładunki formalne

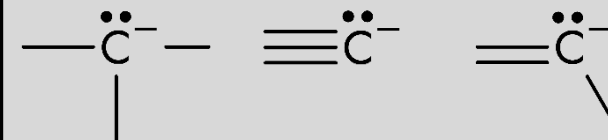
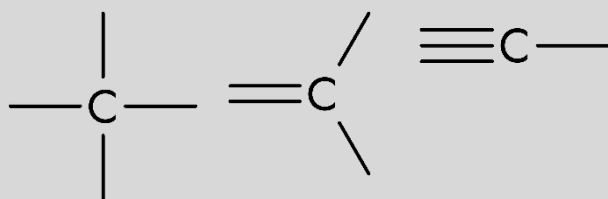
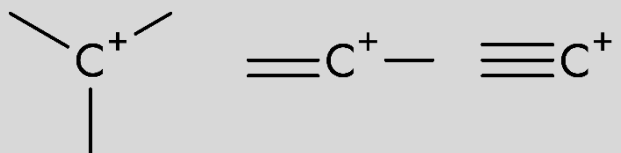
- obliczenie ładunku formalnego atomu w strukturze Lewisa to „księgowanie” jego elektronów walencyjnych

Ładunek formalny +1

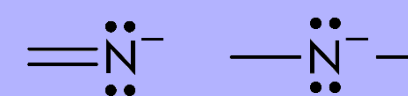
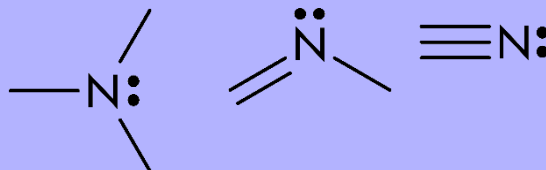
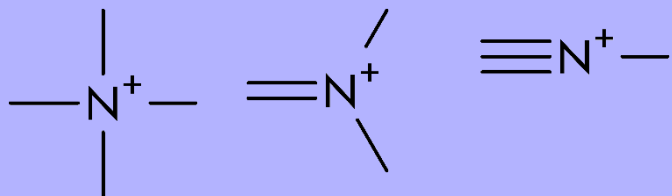
Ładunek formalny 0

Ładunek formalny -1

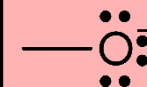
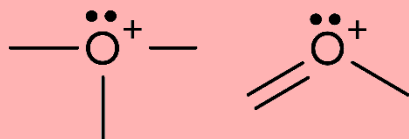
14



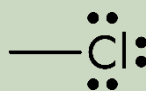
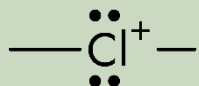
15



16

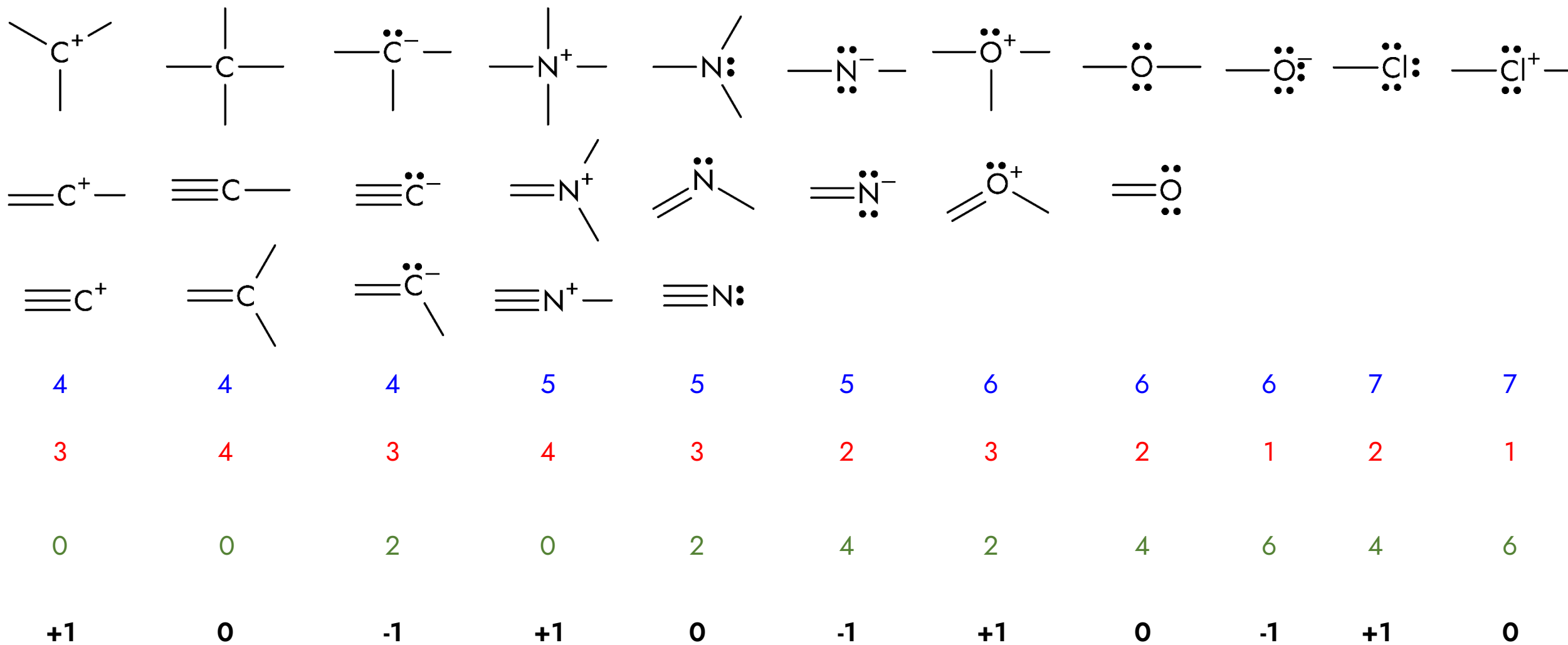


17



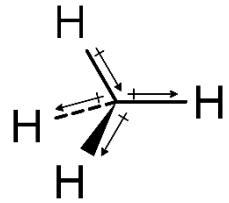
## Ładunki formalne - sposób obliczania

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

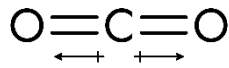
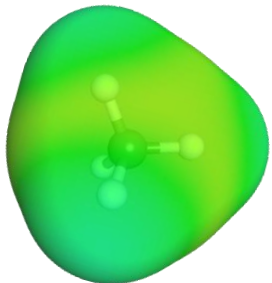


# Efekt indukcyjny

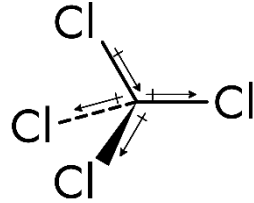
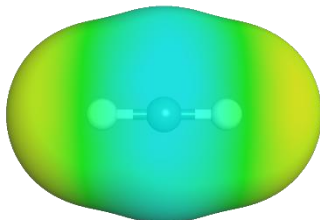
- zależy od „wrodzonej” skłonności podstawnika do przyciągania elektronów, tzn. od elektroujemności łącznikowego atomu podstawnika
- oddziaływanie wzdłuż łańcucha i przestrzenne
  - efekt +I (dodatni efekt indukcyjny) - przyciąganie elektronów, np. F, Cl, Br, I, OH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>;
  - 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**



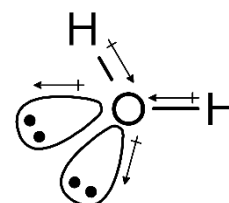
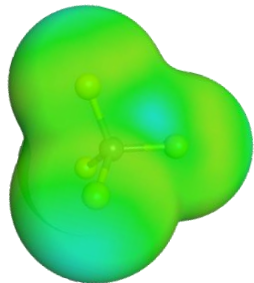
$$\mu = 0 \text{ D}$$



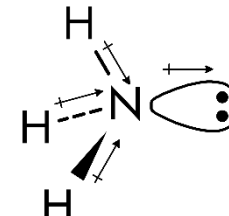
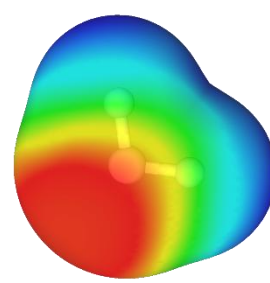
$$\mu = 0 \text{ D}$$



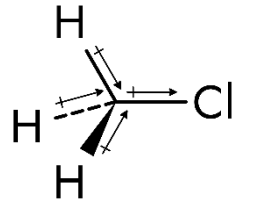
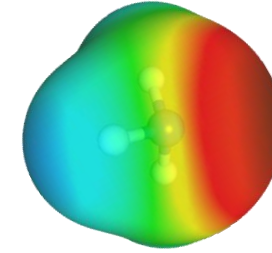
$$\mu = 0 \text{ D}$$



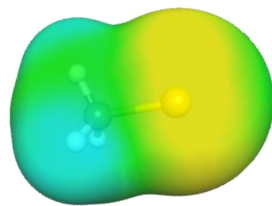
$$\mu = 1,85 \text{ D}$$



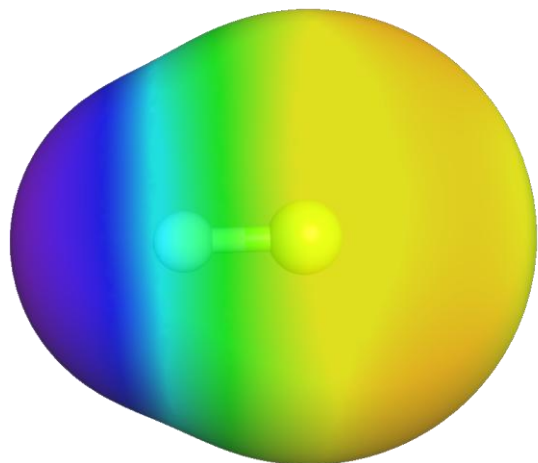
$$\mu = 0,24 \text{ D}$$



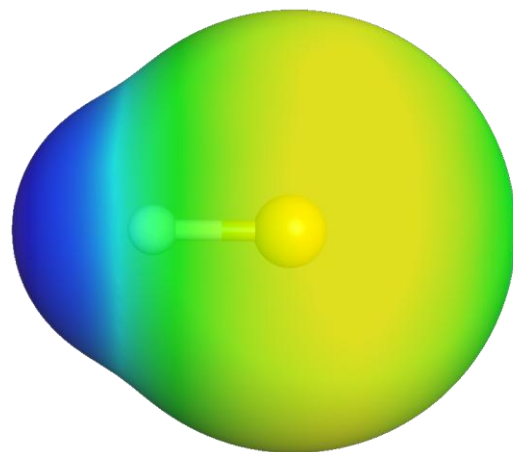
$$\mu = 1,87 \text{ D}$$



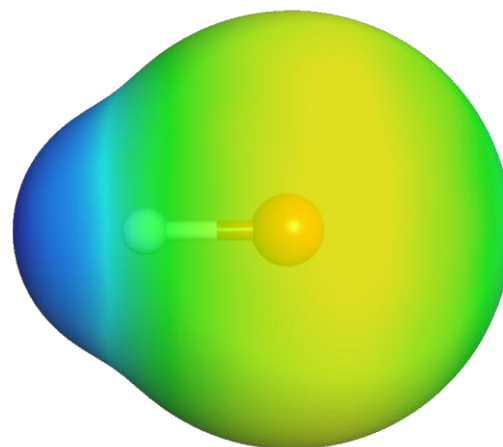
# Efekt indukcyjny - momenty dipolowe



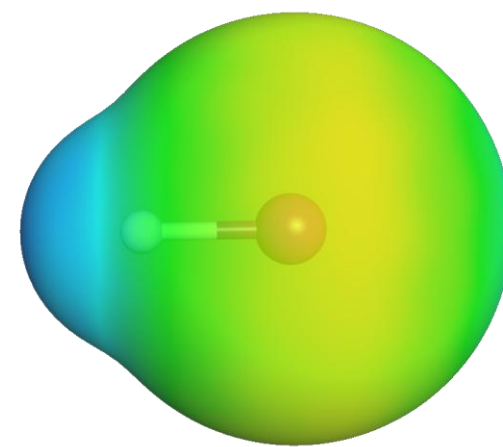
HF,  $\mu = 1,83$  D



HCl,  $\mu = 1,08$  D

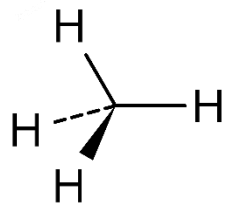
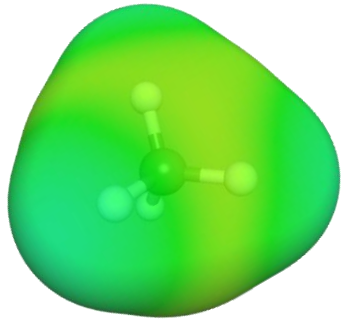


HBr,  $\mu = 0,80$  D

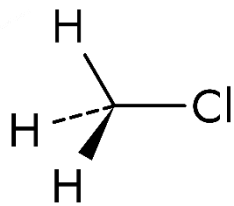
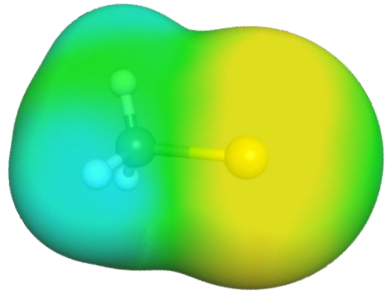


HI,  $\mu = 0,42$  D

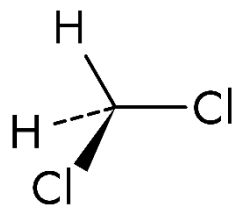
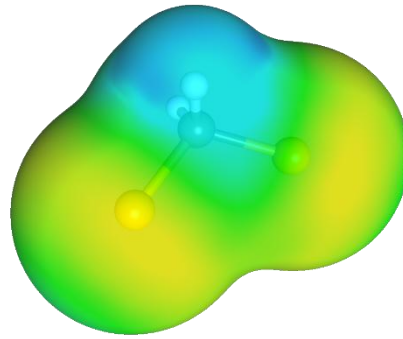
# Efekt indukcyjny - momenty dipolowe



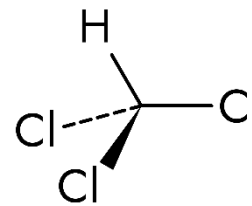
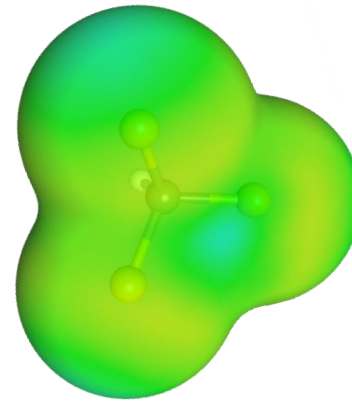
$\mu = 0 \text{ D}$



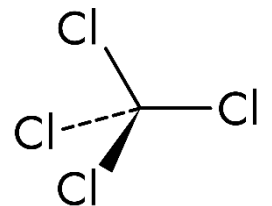
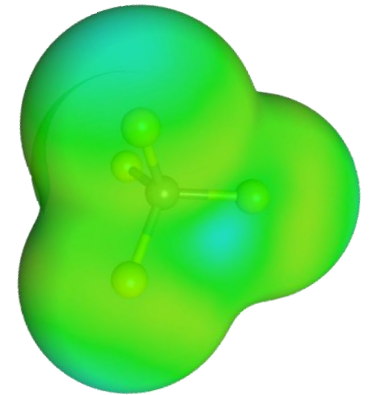
$\mu = 1,87 \text{ D}$



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



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

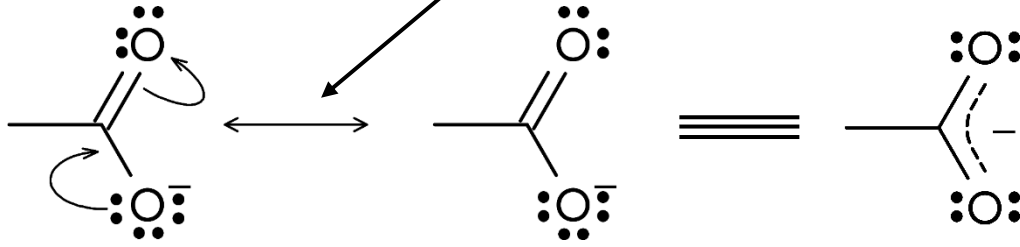


$\mu = 0 \text{ D}$

## 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)



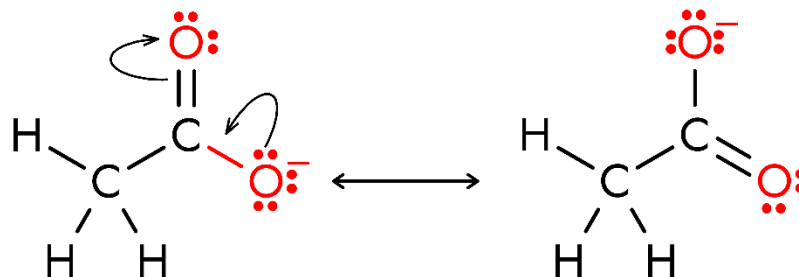
Struktury rezonansowe nie są rzeczywiste, lecz urojone.

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  $\pi$  i wolnych par elektronowych na orbitalu atomowym  $p$  w poszczególnych strukturach rezonansowych

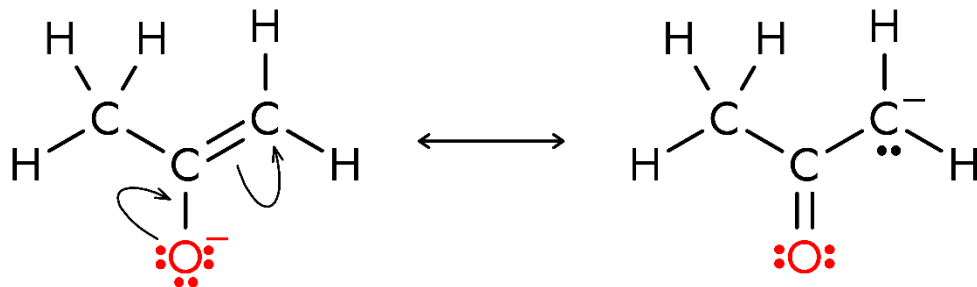
## Efekt mezomeryczny (rezonansowy) – reguły i interpretacja

- 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  $\pi$  i elektronów niewiązanych.
  - ani położenie ani hybrydyzacja atomów nie zmieniają się przy przechodzeniu jednej formy w drugą;
  - jedynie położenie elektronów  $\pi$  w wiązaniu C=O i elektrony niewiązające 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

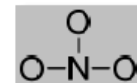
Wniosek ogólny - prowadzi do trwałości układu.

- 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  $\text{C}_6\text{H}_6$  → wykład o związkach aromatycznych;

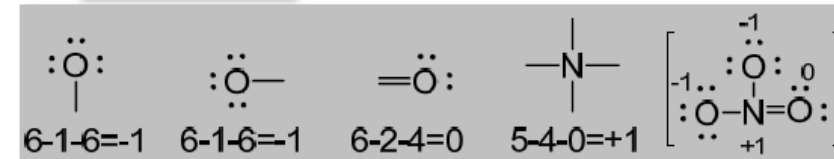
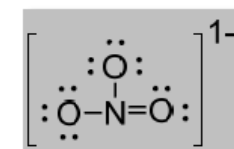
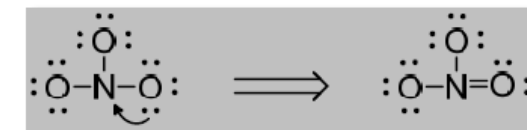
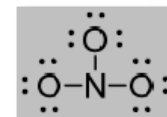
# Efekt mezomeryczny (rezonansowy) - rysowanie struktur rezonansowych

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. Uzpełnij 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  |



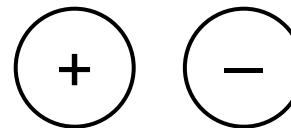
|                           |     |
|---------------------------|-----|
| suma elektr. walencyjnych | 24  |
| 3 x 2 (w wiązaniach)      | - 6 |
|                           | 18  |



# Przyciągające oddziaływania międzycząsteczkowe

Kation-anion (w kryształach)

Bardzo silne



sieć krystaliczna

Wiązania kowalencyjne

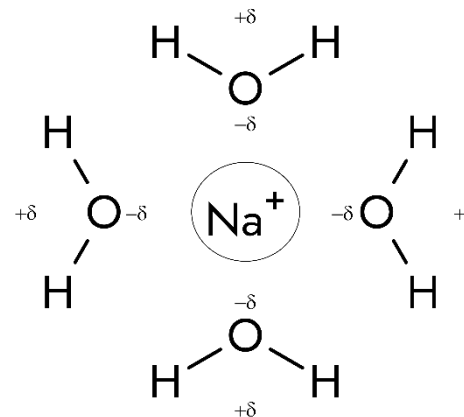
Silne (140-523 kJ/mol)

Wspólne pary elektronowe

H-H (436 kJ/mol)  
CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> (378 kJ/mol)

Jon-dipol

Umiarkowana



Na<sup>+</sup> w H<sub>2</sub>O

Wiązania wodorowe

Umiarkowana do słabej (4-38 kJ/mol)

oddziaływania między  
cząsteczkami np. ROH, H<sub>2</sub>O

Dipol-dipol

Słaba

Dipole trwałe

oddziaływania między  
cząsteczkami CH<sub>3</sub>Cl

Siły dyspersyjne (Londona)

Różna

Dipole indukowane

oddziaływania między  
cząsteczkami CH<sub>4</sub>