

Wykład II

Polarność cząsteczek

Cząsteczka jest polarna gdy ładunek ujemny nie pokrywa się z ładunkiem dodatnim.

Cząsteczka taka wykazuje moment dipolowy. Jest dipolem.

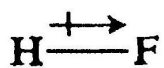
Moment dipolowy

$\mu = e \cdot d$, e – ładunek, odległość między środkami ciężkości ładunków

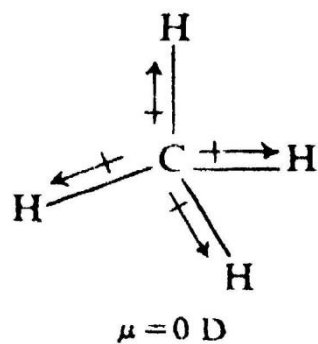
Momenty dipolowe niektórych wiązań

H ₂	0	HF	1.75	CH ₄	0
O ₂	0	H ₂ O	1.84	CH ₃ Cl	1.86
N ₂	0	NH ₃	1.46	CCl ₄	0
Cl ₂	0	NF ₃	0.24	CO ₂	0
Br ₂	0	BF ₃	0		

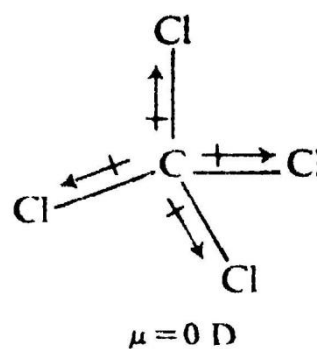
Momenty dipolowe niektórych cząsteczek



$$\mu = 1.75 \text{ D}$$

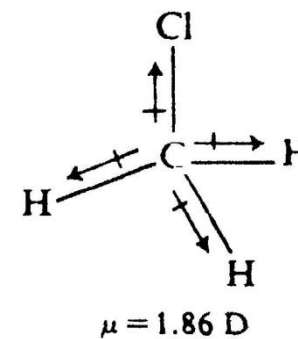


$$\mu = 0 \text{ D}$$



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

tetrachlorometan



$$\mu = 1.86 \text{ D}$$

chlorek
metylu

Efekty elektronowe i steryczne

Każda cząsteczka jest tworem składającym się z reaktywnego centrum, do którego przyłączone są różne podstawniki.

Podstawnik wywiera wpływ na reaktywność związku na skutek efektów elektronowych powodujących zmiany gęstości elektronowej i centrum cząsteczki oraz na skutek efektów sterycznych związanych ze zjawiskiem tłumienia przestrzennego w cząsteczce.

Wiązanie C-H - wzorzec elektroujemności w chemii organicznej

Efekt indukcyjny i mezomeryczny

Przyjmijmy w chemii organicznej wzorcem elektroujemności jest wiązanie C-H. W porównaniu z atomem H podstawnik może przyciągać elektrony lub je odpychać.

- G ← C – podstawnik przyciąga elektrony
- G → C – podstawnik odpycha elektrony

Efekt indukcyjny

Polega na przyciąganiu elektronów (w spolaryzowanym wiązaniu) i przeniesieniu tego oddziaływania przez indukcyjną siłę do sąsiedniego wiązania (najdalej na 4. atom w łańcuchu).

Mają go wszystkie podstawniki różne od wodoru.

Efekt mezomeryczny

Jest wynikiem tendencji elektronów do delokalizacji, tj. do tworzenia orbitali zdecentralizowanych.

Podobnie jak efekt indukcyjny wyraża się przez przyciąganie lub odpychanie elektronów przez podstawniki.

Efekt ten wykazują tylko takie podstawniki, które zawierają wolne pary elektronowe.

Siły międzycząsteczkowe

S to bardzo słabe siły. W krystalicznym ciele stałym działają siły elektrostatyczne utrzymujące jony lub cząsteczki w regularnej sieci. Siły te mogą być przezwyciężone tylko w bardzo wysokiej temp.

Proces topnienia np. NaCl polega na zmianie uporządkowanego rozmieszczenia cząsteczek w sieci krystalicznej na bardziej przypadkowy, charakterystyczny dla cieczy.

Związki niejonowe, o atomach połączonych wyłącznie wiązaniami kowalencyjnymi tworzą kryształy, których podstawowymi jednostkami strukturalnymi są cząsteczki. Aby stopić zw. Niejonowy należy dostarczyć energii potrzebnej do przezwyciężenia sił międzycząsteczkowych

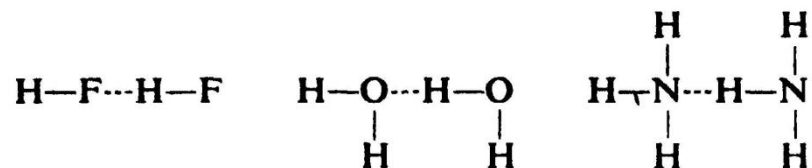
Rodzaje oddziaływań międzycząsteczkowych

Jakiego rodzaju siły utrzymują razem obojętne cząsteczki?

1° oddziaływania dipol-dipol



szczególnym przypadkiem jest wiązanie wodorowe (mostek)
(np. między cząsteczkami kwasów karboksylowych, alkoholi)

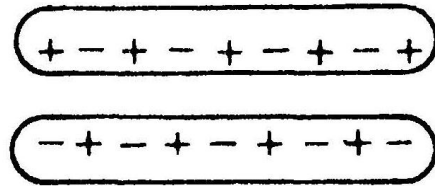


2° oddziaływanie donorowo-akceptorowe

np. w cząsteczkach hydroksykwasów, aminokwasów, niektórych pochodnych fenoli

3^o siły Van der Waalsa (niespecyficzne)

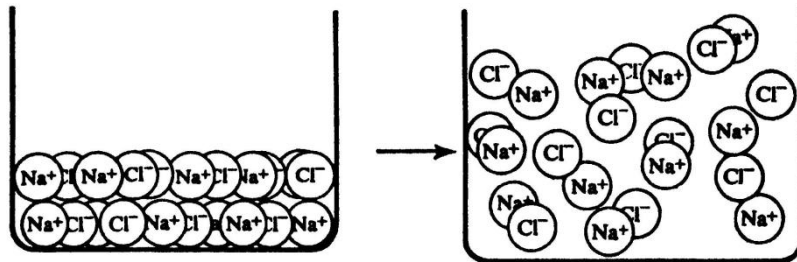
Występuje wszędzie, związane jest z ruchem cząsteczek, częściowe fluktuacje gęstości chmury elektronowej, nawet w cząst. gazów szlachetnych występuje moment indukowany (nawet w cząst. niepolarnych).



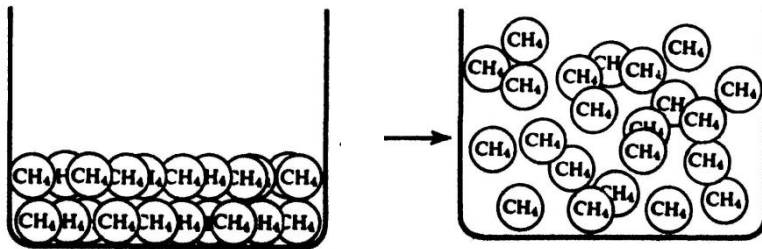
dipole chwilowe i dipole indukowane

Temperatura wrzenia

W cieczy cząsteczki są rozmieszczone mniej regularnie niż w kryształach. Wrzenie następuje wtedy, gdy energia termiczna cząsteczek jest dostatecznie duża, aby przewyciężyć siły kohezji utrzymujące cząsteczki w cieczy. Siły kohezji – to przede wszystkim siły Van der Waalsa.



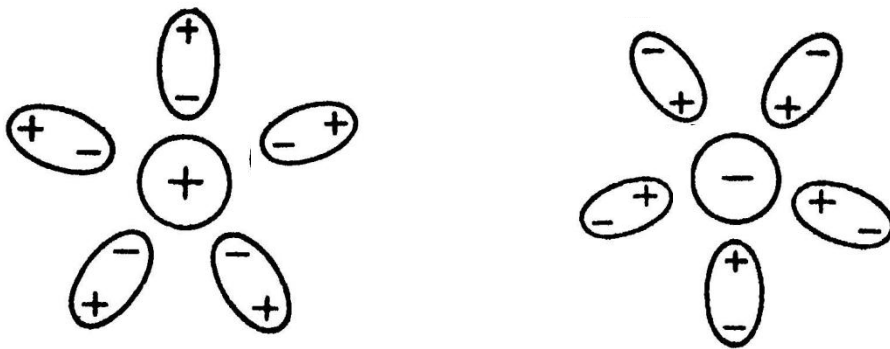
wrzenie cieczy jonowej



wrzenie cieczy niejonowej

Rozpuszczanie

Podczas rozpuszczania ciała stałego lub cieczy, cząsteczki zostają oddzielone od siebie, a przestrzeń między nimi zajmują cząsteczki rozpuszczalnika. W tym procesie również należy dostarczyć energii potrzebnej do przezwyciężenia sił międzycząsteczkowych.



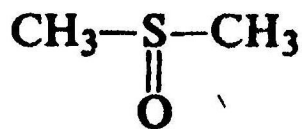
Odziaływanie jon – dipol; solwatacja kationu i anionu

Podobne rozpuszcza podobne

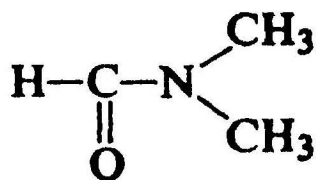
Związki niepolarne rozpuszczają się w rozpuszczalnikach niepolarnych (heksan),
Związki polarne w polarnych (chloroform).

Związki o bardzo dużej polarności w rozpuszczalnikach b.polarnych.

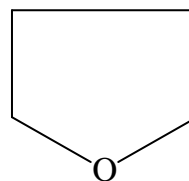
Bardzo polarne rozpuszczalniki aprotonowe: DMSO, DMF, THF, ACN



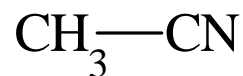
DMSO -
dimetylosulftlenek



DMF -
dimetyloformamid



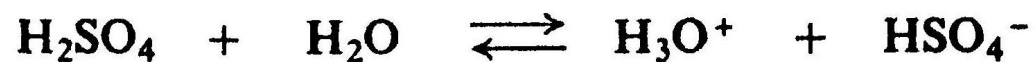
THF - tetrahydrofuran (o
charakterze eteru)



ACN - acetonitryl (cyjanek kwasu octowego)

Kwasy i zasady wg Brönsteda

Kwas – substancja oddająca protony, zasada – substancja przyjmująca protony

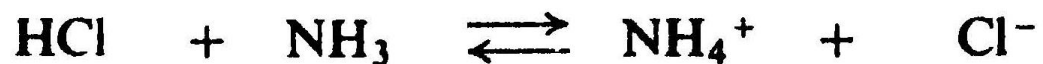


Mocniejszy
kwas

mocniejsza
zasada

słabszy
kwas

słabsza
zasada

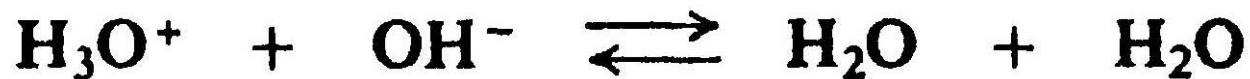


Mocniejszy
kwas

mocniejsza
zasada

słabszy
kwas

słabsza
zasada



Mocniejszy
kwas

mocniejsza
zasada

słabszy
kwas

słabsza
zasada



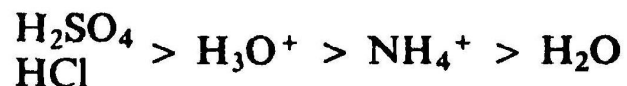
Mocniejszy
kwas

mocniejsza
zasada

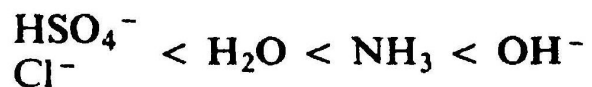
słabszy
kwas

słabsza
zasada

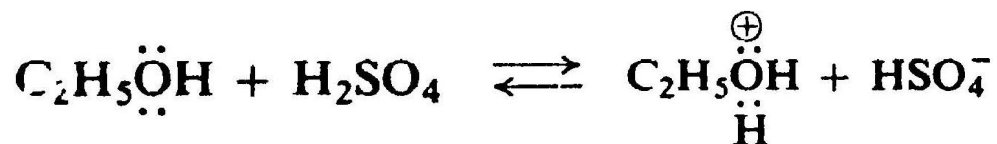
Moc kwasu



Moc zasady

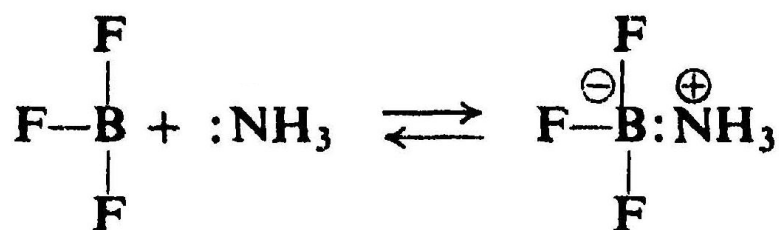


Podobnie jak H₂O, wiele związków organicznych zawierających tlen może działać jako zasady i przyjmować protony, np. alkohol etylowy, eter dietylowy.

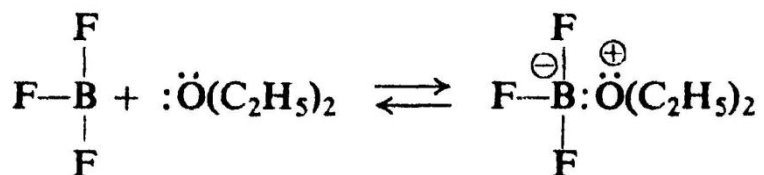


Kwasy i zasady wg Lewisa

Zasada – substancja dostarczająca parę elektronową aby utworzyć wiązanie kowalencyjne, kwas – substancja, która może przyjąć taką parę aby utworzyć wiązanie kowalencyjne



kwas zasada

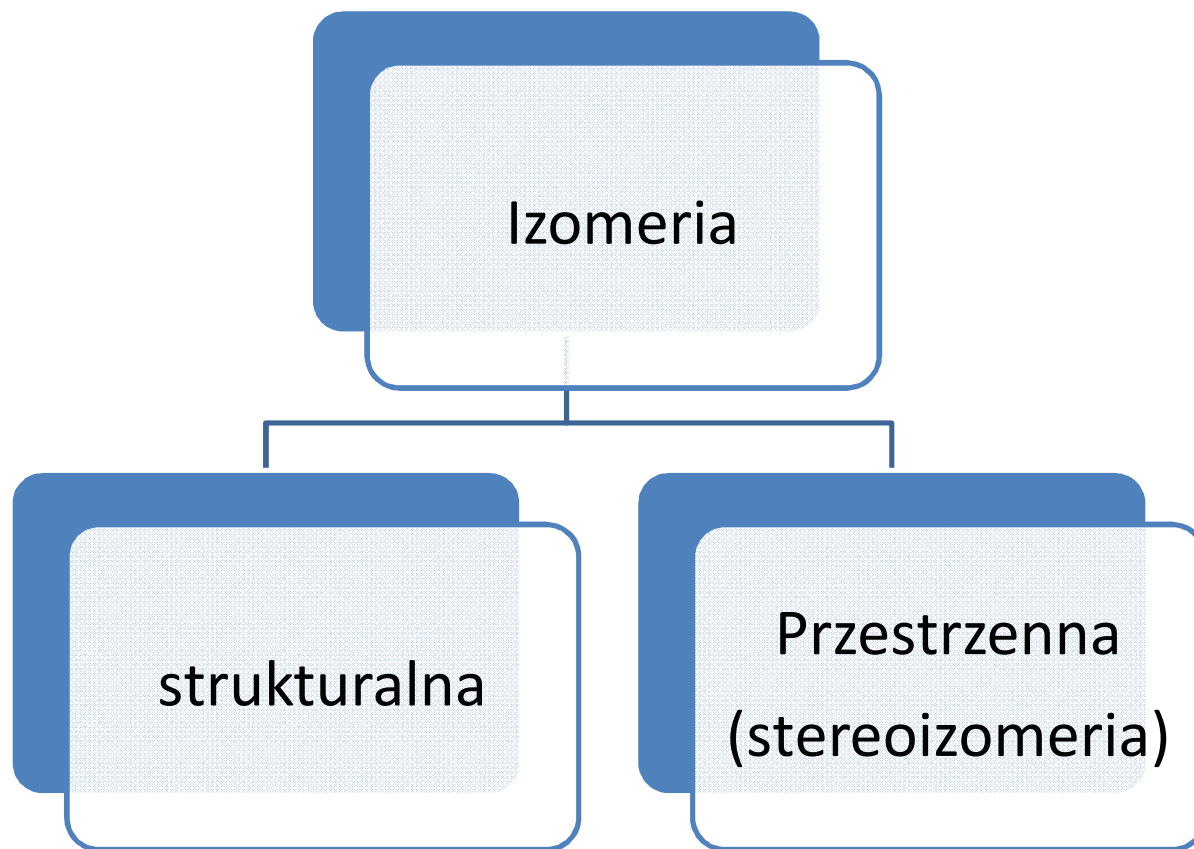


kwas zasada

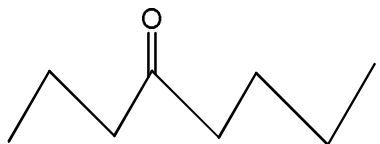
Na atomie B zaznacza się formalny ładunek ujemny, gdyż ma on o 1 elektron (połowę udziału w parze elektronowej z N lub O) więcej niż może zrównoważyć ładunek jądra

Kwasem jest również AlCl_3

Izomeria związków organicznych



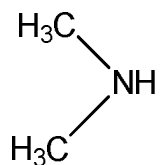
Przykłady izomerii strukturalnej



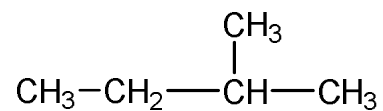
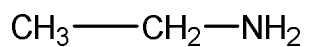
Oktonon - 4



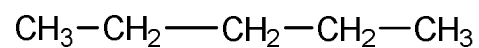
Oktonon - 2



Etyloaminy : 2 rzędowa - 1 rzędowa



izopentan



n - pentan

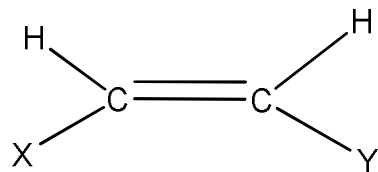
Izomeria przestrzenna

W przypadku izomerii przestrzennej, czyli stereoizomerii, kolejność powiązania atomów jest taka sama, a różnice między cząsteczkami izomerycznymi są spowodowane odmiennym ułożeniem atomów grup w przestrzeni, np.

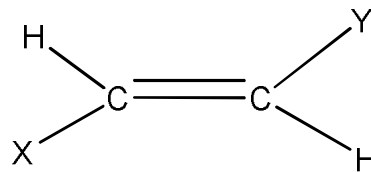
izomeria geometryczna

Izomeria cis – trans nosi nazwę izomerii geometrycznej.

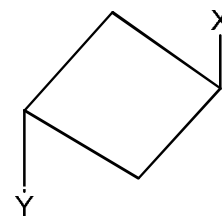
Dwie cząsteczki mogą być różne nawet wtedy, gdy są zbudowane z takich samych atomów, w rozmieszczonych w identycznych odległościach od siebie, ale w takiej kolejności, że cząsteczka i jej odbicie w lustrze nie są identyczne.



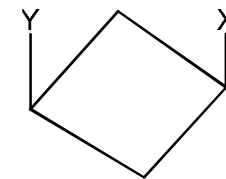
cis



trans



trans



cis

Izomeria optyczna

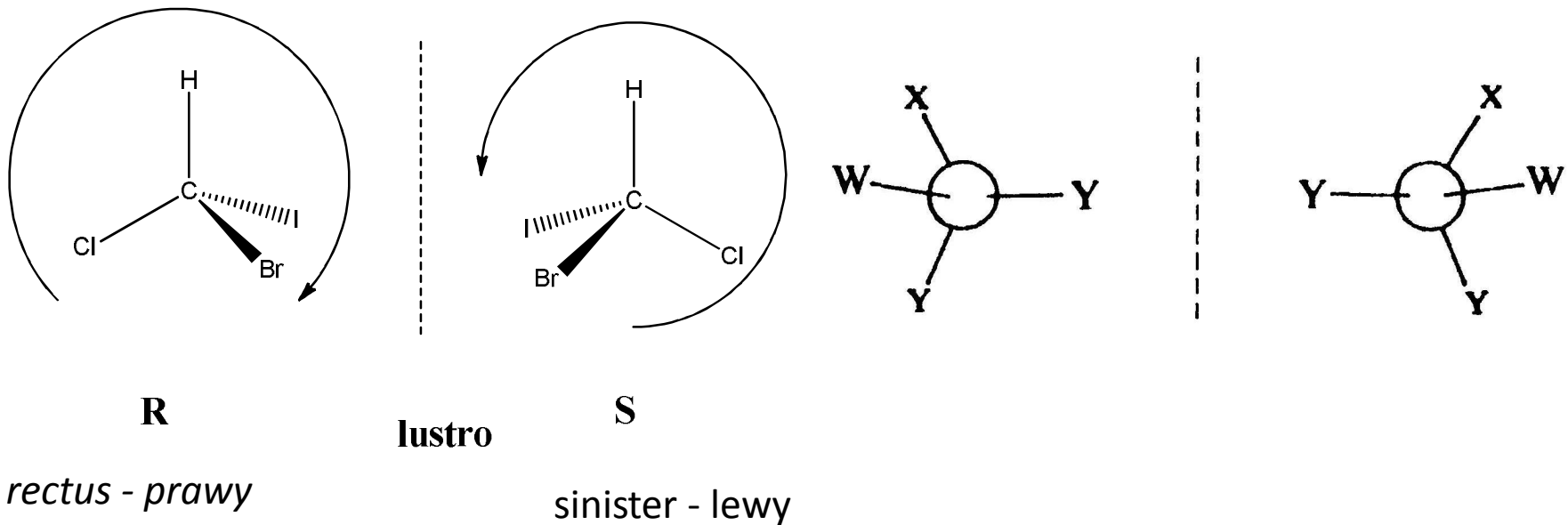
Izomery, których cząsteczki mają się do siebie jak przedmiot do odbicia w lustrze, nazwano **enancjomerami**, a izomerię – izomerią optyczną.

Najłatwiejszym sposobem rozróżnienia takich izomerów jest zbadanie ich zachowań wobec światła spolaryzowanego.

Warunkiem istnienia izomerii optycznej jest chiralność.

Cząsteczki, które nie pokrywają się z swymi odbiciami lustrzanymi są chiralne.

Cząsteczek tych nie da się na siebie nałożyć.



Odmiana racemiczna

Równomolowe mieszaniny enancjomerów są optycznie nieczynne.

Mieszaniny takie noszą nazwę mieszanin racemicznych (racematy).

Rozdzielanie mieszanin racemicznych na podstawie reakcji z określonym enancjomerem otrzymanym z roślin (najczęściej był to enancjomer L).

Obecnie stosuje się metody chromatograficzne.

Alkaloidy + strychnina lub brucyna

Absolutna konfiguracja związków optycznie czynnych metoda Cahna, Ingolda i Preloga R i S

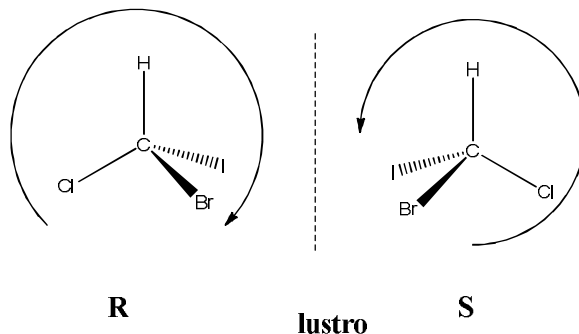
R- prawoskrętne

S – lewoskrętne

(oznaczenia R i S nie mają tu nic wspólnego z kierunkiem skręcania światła spolaryzowanego) – tylko z ustawieniem podstawników o malejącej liczbie atomowej.

Reguły pierwszeństwa podstawników:

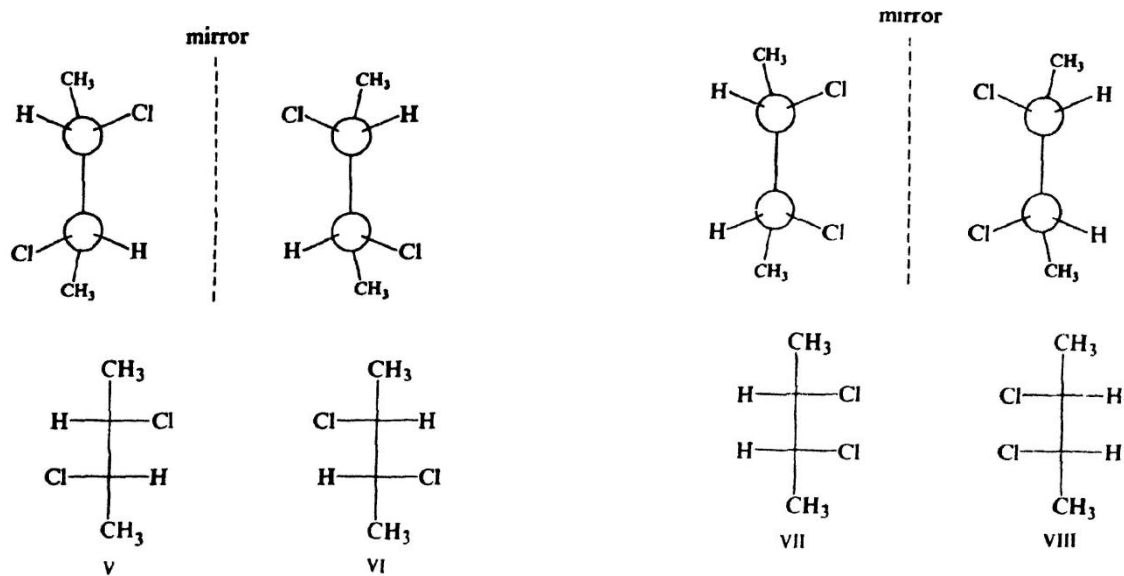
atomy o wyższych l. atomowych mają pierwszeństwo przed atomami o niższych l. atomowych jeżeli z atomem C połączone są podstawniki o tej samej liczbie atomowej to rozpatruje się atomy sąsiednie, np.



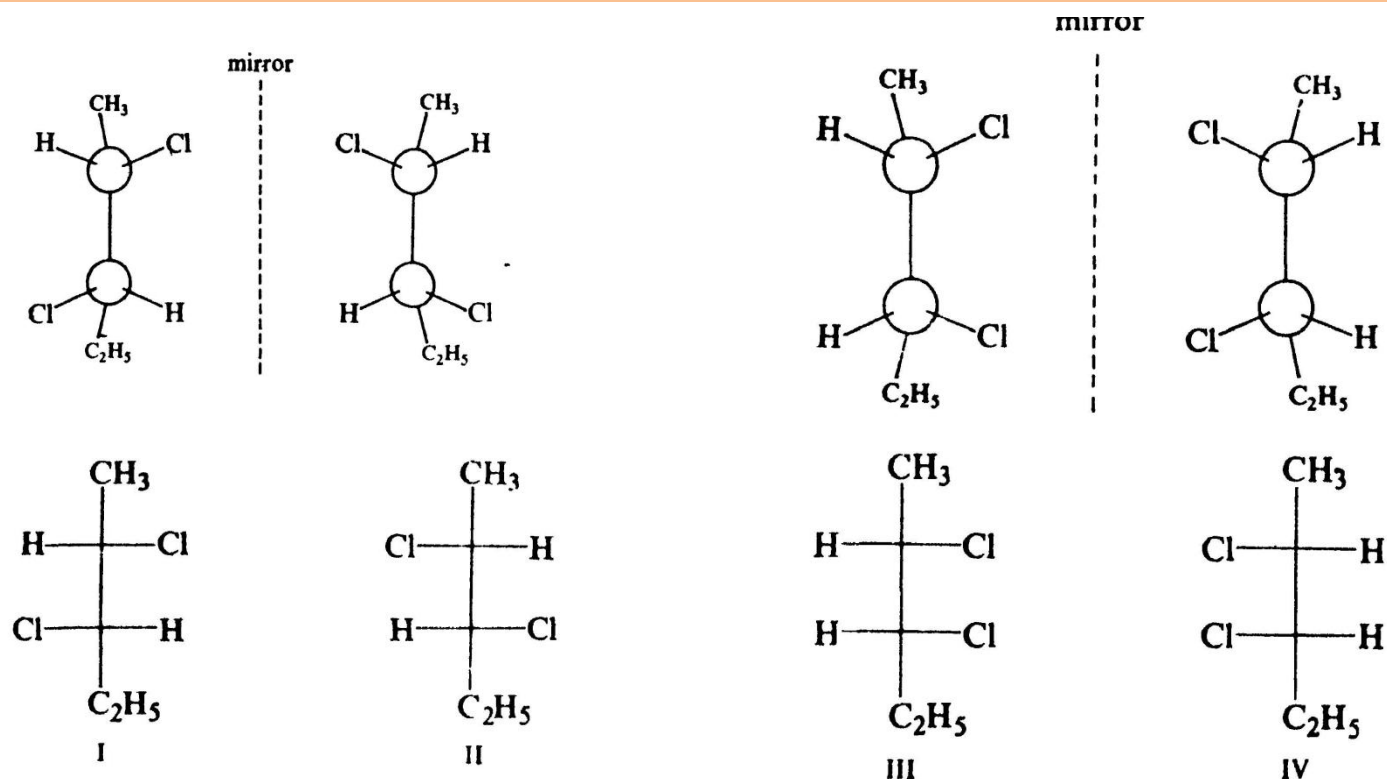
Chiralność

Cząsteczki, które nie pokrywają się ze swoimi odbiciami lustrzanymi są chiralne

Nie zawsze cząsteczki posiadające centrum chiralności są chiralne, C* - węgiel asymetryczny



Enancjomery czy diastereoizomery ?



Związek III jest diastereoizomerem związku I i II, Liczba możliwych do uzyskania stereoisomerów wynosi 2^n , gdzie n jest liczbą centrów chiralności.

Są to 2 nienakładalne enancjomery

Izomery, które nie są odbiciami lustrzanymi tego samego związku nazywamy diastereoizomerami.

Diastereoizomery

Struktury I i III oraz II i III nie są odbiciami lustrzanymi, a mimo to są izomerami tego samego związku. Mają różną skręcalność właściwą. Skręcalność właściwa jest to liczba stopni o jaką została skręcona płaszczyzna polaryzacji światła w rurce o długości 1 dm zawierająca 1 g badanego związku w 1 cm³ badanego roztworu. Oznaczana jest jako α i oznaczona jest jako L, D, (+), (-).

Przy ustalaniu kierunku skręcania światła spolaryzowanego stosuje się substancję odniesienia, np. aldehyd glicerynowy

Enanacjomery – identyczne właściwości fizyczne (wyjątek: kierunek skręcania płaszczyzny światła spolaryzowanego, te same właściwości chemiczne, inne w stosunku do optycznie czynnych reagentów

Diastereoizomery – podobne właściwości chemiczne, różne właściwości fizyczne

WĘGLOWODORY

ALKANY

Węglowodorami nazywamy związki, których jedynymi składnikami są C i H.

Najprostszym przedstawicielem jest **metan CH₄**.

Odległości i kąty zostały potwierdzone za pomocą metod rozpraszania i metod rentgenowskich (tetraedr – kąt 109.5 st., długości wiązań C-H 0.11 nm).

Jest składnikiem gazu ziemnego. Występuje także jako gaz błotny, ponieważ jest końcowym produktem rozkładu wielu organizmów żywych.

Reakcje metanu:

utlenianie

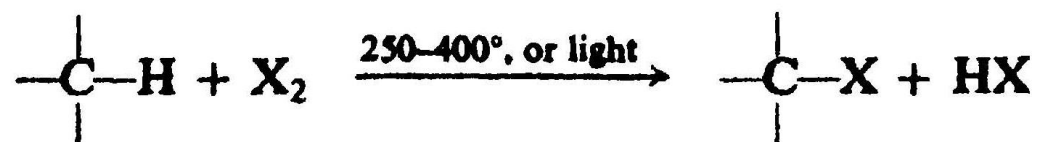


$\Delta H = 89,2$ kJ/mol nosi nazwę ciepła spalania

CH₄ jest surowcem energetycznym. Spalanie wymaga zainicjowania, bez zainicjowania nie zachodzi. Raz zainicjowana reakcja wydziela tyle ciepła, że podtrzymuje ona dalszy przebieg reakcji.

Ciepło spalania – ciepło jakie wydziela się przy spalania 1 mola związku.

chlorowcowanie (przede wszystkim chlorowanie, bo jodowanie nie zachodzi)



Pod wpływem promieniowania UV metan ulega chlorowcowaniu. Chlorowcowanie jest typowym przykładem reakcji substytucji (podstawienia)

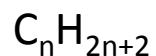
Reakcja może biec dalej. Jest to reakcja łańcuchowa.

Reaktywność



Szereg homologiczny alkanów

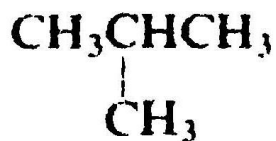
Kolejne związki, z których następny różni się od poprzedniego o grupę metylową (CH₂).



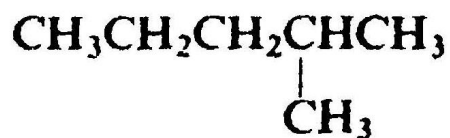
		Liczba izomerów
metan	CH ₄	1
etan	CH ₃ -CH ₃	1
propan	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	1
butan	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	2
pentan	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	3
heksan	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	5
heptan	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	9
oktan	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	18
nonan	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	35
dekan	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	75
15. pentadekan	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃	4347
20. eikozan	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	366319

Nomenklatura alkanów wg IUPAC (1892 r., Kongres w Genewie)

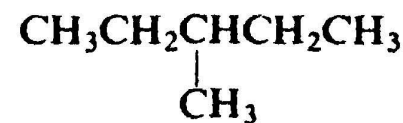
- 1) W rozpatrywanej cząsteczce wybiera się za podstawę nazwy najdłuższy łańcuch węglowy – izomeria łańcuchowa
- 2) Kierunek numeracji atomów C w łańcuchu dobiera się tak, aby liczby określające położenie podstawnika były jak najmniejsze.
- 3) Jeżeli obecne są różne grupy jako podstawniki to powinny być wymienione w nazwie w porządku alfabetycznym.



Metylopropan (izobutan)

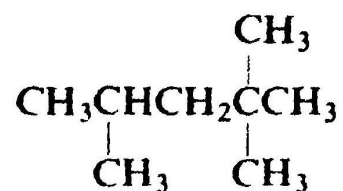


2-metylopentan

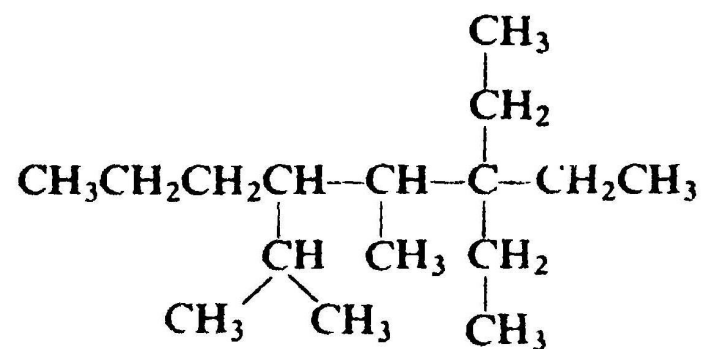


3-metylopentan

Nomenklatura alkanów



2,2,4-trimetylopentan



3,3-dietylo-5-izopropylo-4-metylooktan

Rzędowość atomów węgla i wodoru

