



Kemijski seminar 1:

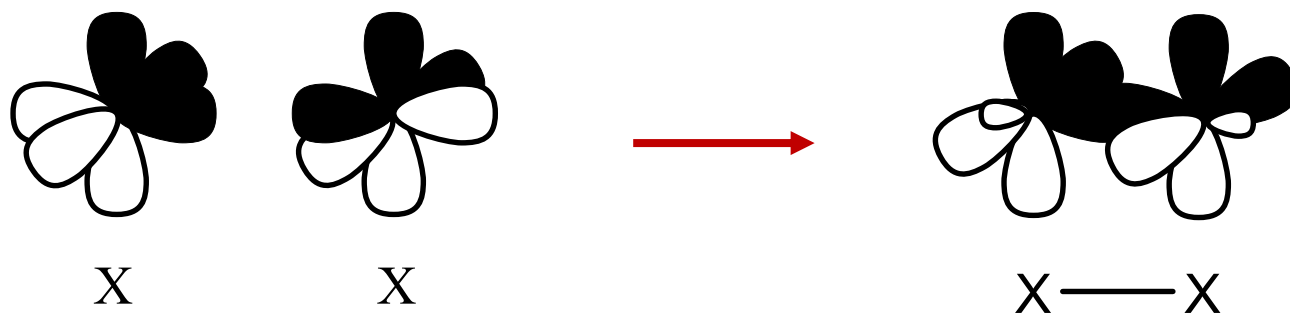
USPOREDBA VEZA σ - I π -ŠUPLJINE KROZ PROUČAVANJE HALOGENSKE VEZE

Petar Šutalo

1. srpanj 2020.

UVOD

- molekule – nejednolika raspodjela elektrona i jezgri
- područja $\delta+$ $\delta-$ – međumolekulske interakcije
- halogeni atomi – $\delta+$ ili $\delta-$?
- kompleks $I_2 \cdots NH_3^1$

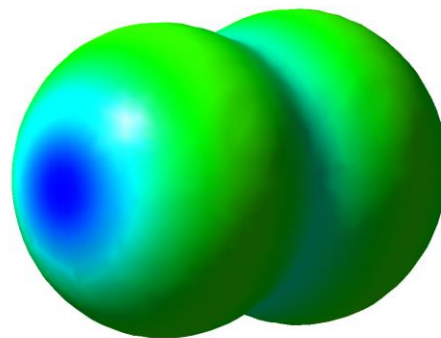


- elektrostatski potencijal (ESP)
- pozitivna / negativna vrijednost ESP
- molekularni ESP

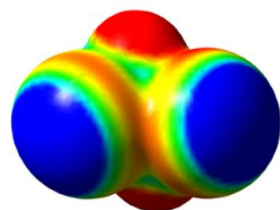
$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r') dr'}{|r' - r|}$$

- ESP na 0,001/0,002 a.u.
- prikazivanje bojom

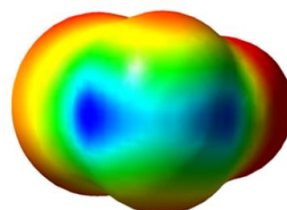
- ESP Br₂



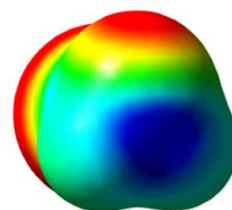
- σ -šupljina



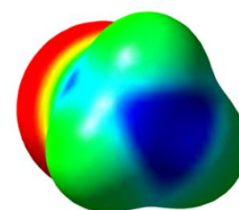
ICF₂CF₂I



SeFCl

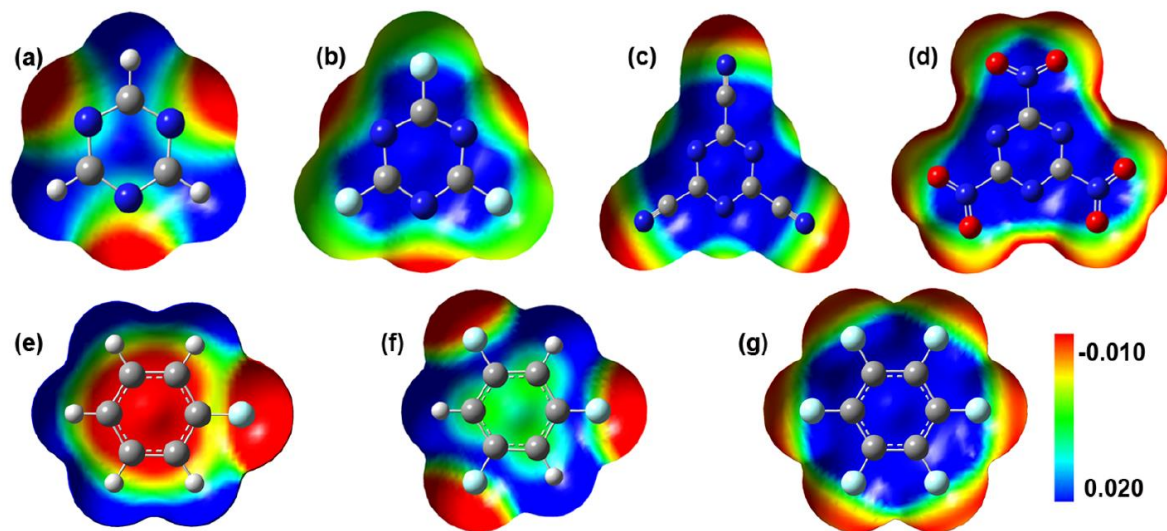


PH₂Cl



GeH₃Br

- ESP benzena
- elektron-odvlačeća skupine
- pozitivna/negativna vrijednost ESP
- molekulski ESP



- π -šupljina
- konjugirane dvostruke C-C veze, nekonjugirani organski spojevi, anaorganski spoj sa i bez π -veze

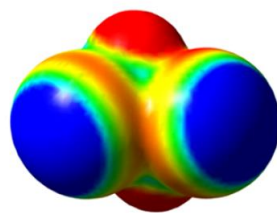
- veza σ - šupljine, veza π -šupljine
- donor i akceptor veze
- tetrelna, pniktogenska, halkogenska i halogenska
- jodova, bromova i klorova veza

USMJERENOST VEZE

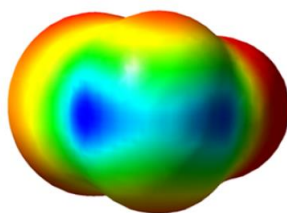
- usmjerenost veze – anizotropna rasporedla naboja na X
- veza σ -šupljie – CSD – 160° - 180°
- veza σ -šupljie – računalna kemija – plinovita faza – 160° - 180°
- veza σ -šupljie – računalna kemija – oko 180°
- veza π -šupljie – CSD – 77° - 108°
- odstupanje od 90° – sekundarna interakcija

AKCEPTORI

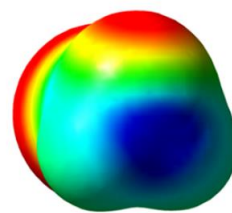
- akceptori n-tipa
- amini, karbonilne skupine
- interakcija π -šupljin-nepodijeljeni elektronski par
- tip I halogen-halogen interakcije
- X sa sigma-šupljinom?



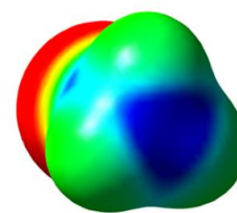
ICF₂CF₂I



SeFCl

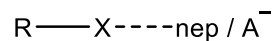


PH₂Cl

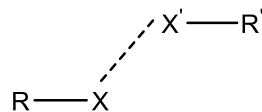


GeH₃Br

- tip II halogen-halogen interakcije

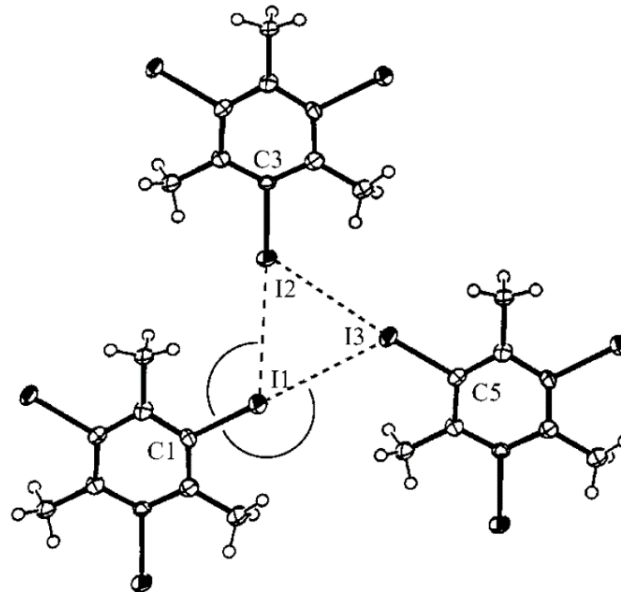


a)



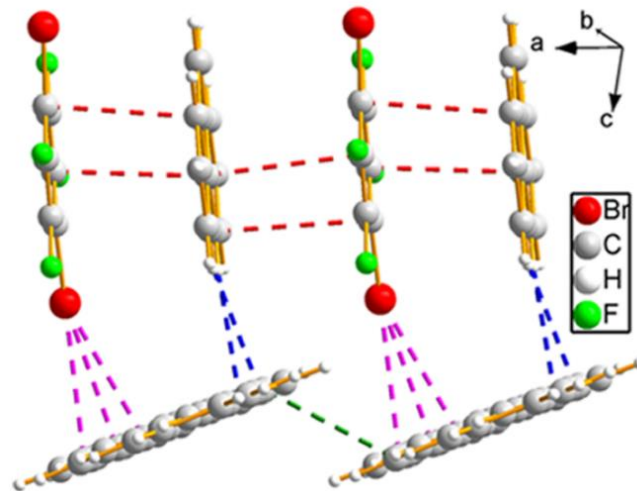
b)

- tip III halogen-halogen interakcije



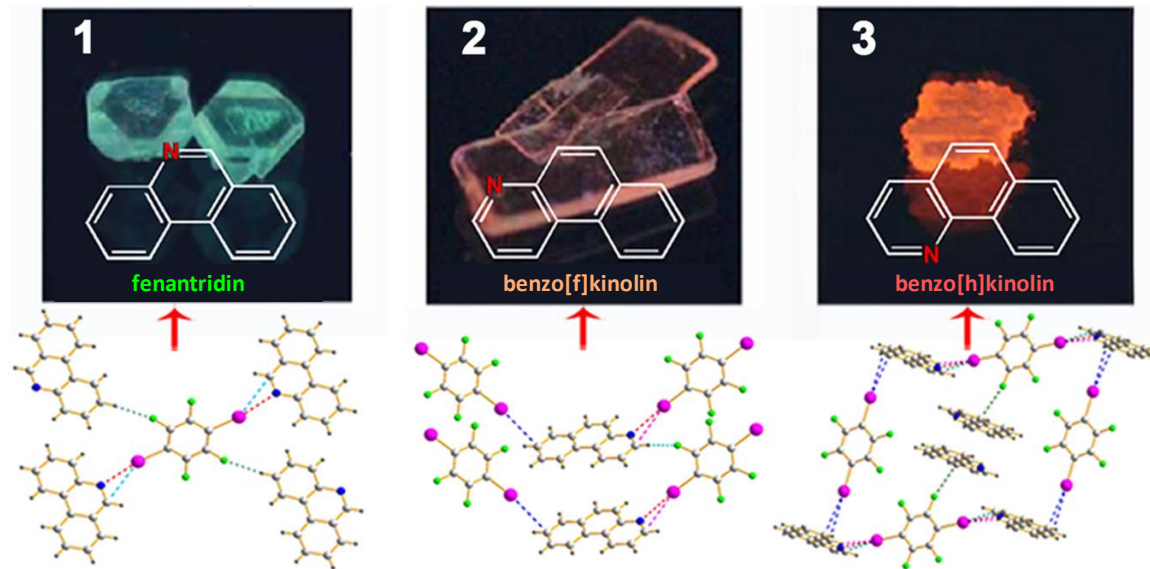
- akceptori anionskog tipa: halogenidi, pseudohalogenidi, nitratni, sulfatni, kloratni, fosfatni, karboksilatni anion
- interakcija π -šupljina-anion

- akseptori π -tipa
- π -tip veze σ -šupljine
- π -tip veze π -šupljine ili veza π -šupljine i π -suatava



- veza σ -šupljine i π -elektrona i veza π -šupljine i π -elektrona

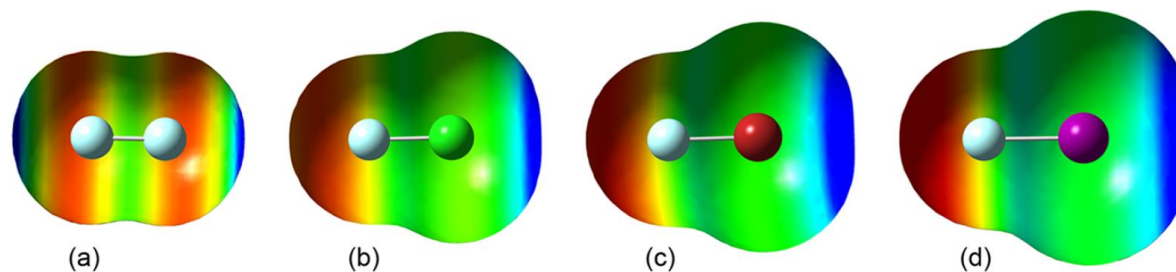
- luminiscencija i vodljivost



- različita jačina i pozicija halogenske veze
- nitroksidni radikal (N—O•)
- paramagnetična svojstva

JAČINA HALOGENE VEZE

- polarizabilnost atoma – radijus
- $I > Cl > Br > F$

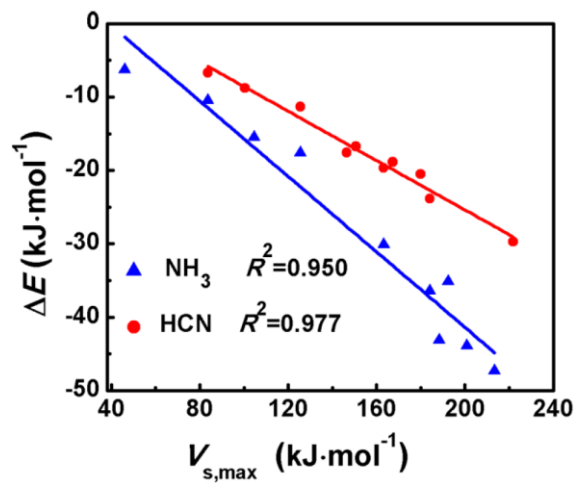


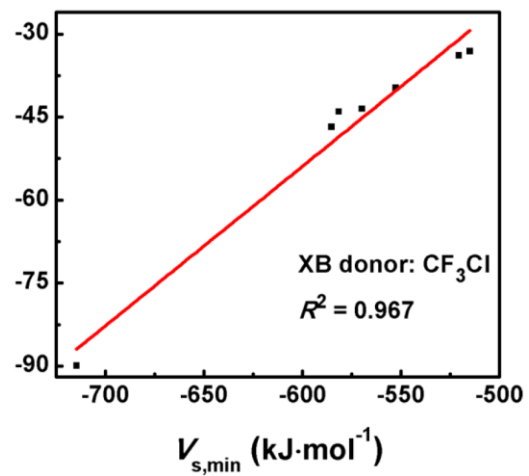
- F u većini slučajevan negativan ESP
- F slabe halogenske veze
- skupina $-CF_3$ – σ -šupljina
- elektron-odvlačeće svojstvo

- π -šupljina samo uz jake elektron-odvlačeće skupine
- $sp > sp^2 > sp^3$

PREDVIĐANJE JAČINE DONORA/AKCEPTORA

- maksimalni ESP σ -/ π -šupljine
- minimalni ESP akceptorskog područja





$$E = \alpha_1 V_{S,\max} + \beta_1 V_{S,\min} + \gamma$$

$$E = \alpha_2 [V_{S,\max} \times V_{S,\min}] + \beta_2$$

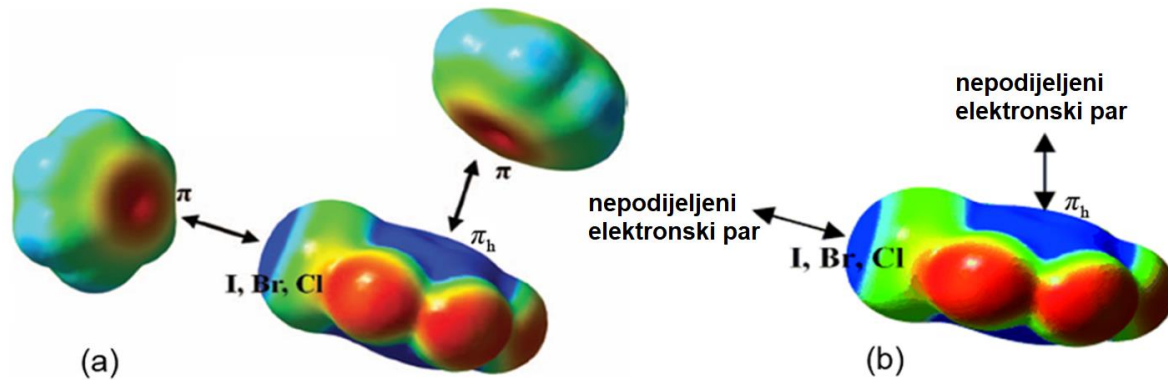
PRAVA PRIRODA VEZE

- polarizacija
- prijenos elektronske gustoće
- dekompozicija energije interakcije
- kompleks acetona i brombenzena/klorbenzena – elektrostatska i disperzna priroda
- Politzer: povećanje ESP σ -šupljine \rightarrow povećanje elektostatike, smanjenje disperznih interakcija
- Hobza: dominantnost energije disperzije u mnogim kompleksima
- $E(\text{interakcije}) > 29,3 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow$ elektrostatika $>$ indukcija $>$ disperzija
- $E(\text{interakcije}) < 29,3 \text{ kJ mol}^{-1} \rightarrow$ disperzija $>$ elektrostatika $>$ indukcija

- prijenos naboja – matematička formulacija
- nezavisnost komponenti
- povećanje jedne na račun druge
- različite metode – različiti rezultati
- kompleksi bromiranih ugljikovdika s neutralnim i ionskim akceptorima
- linearna korelacija energije veze i energije LUMO
- Fourmigue: hladem povećavao prijenos naboja do ionske soli
- primjer s većinskim kovaletnim karakterom

ISTOVREMENA PRISTUNOST RAZLIČITIH INTERAKCIJA

- vodikova veza, halogenska veza, interakcija π -šupljina-anion, interakcija π -šupljina-nepodijeljeni elektronski par, veza π -šupljine i π -suatva
- kompeticija interakcija
- kooperativni efekt



Zahvaljujem se na pažnji!