

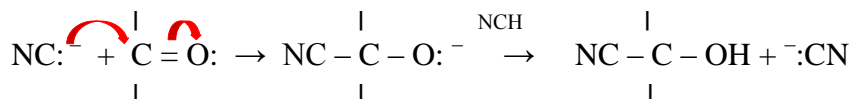
Bazele Teoretice ale Chimiei Organice. Hidrocarburi

Curs 2. Legătura chimică delocalizată. Conjugare. Efect electromer

Deplasări de electroni în legături multiple (duble și triple)

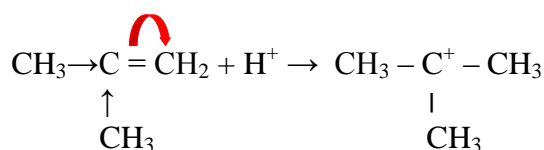
Teoria electronică prevede pentru legăturile multiple, în afara efectului inductiv, posibilitatea deplasării unei perechi de electroni spre unul din cei doi atomi ai legăturii multiple [Avram, 1983, p. 29]. Se disting două tipuri de deplasări.

Deplasarea **totală** a unei perechi de electroni π dintr-o legătură dublă spre atomul cel mai electronegativ (de obicei) se numește *deplasare de electroni dinamică* sau *efect electromer* și se notează E_d . Atomul care primește electronii capătă o sarcină negativă întregă, iar celălalt atom, rămas cu un sextet de electroni (deci deficitar în electroni), va avea o sarcină pozitivă. Deplasarea electromeră dinamică are loc numai în cursul unei reacții chimice, în prezența unui reactant care determină această deplasare totală (*deplasare la cererea reactantului*). Un exemplu este reacția ionului cianură, ^-CN , cu legătura dublă $C=O$ din gruparea carbonil. Fixarea ionului $NC:^-$ la atomul de carbon are loc simultan cu deplasarea unei perechi de electroni ai legăturii $C=O$ spre atomul de oxigen, mai electronegativ; ulterior are loc fixarea unui proton cedat de HCN (se reface ionul $NC:^-$).



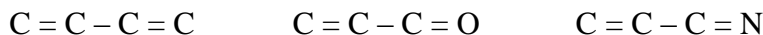
Al doilea tip de deplasare de electroni în legături duble sau triple constă într-o *deplasare parțială a electronilor* spre unul din atomi. Această deplasare este *permanentă* și există în moleculă în starea ei fundamentală, în absența unui reactant. Ea poartă numele de *deplasare de electroni statică* și se notează E_s . În formule se notează cu săgeți curbe.

Ex.: în izobutenă, grupele CH_3 respingătoare de electroni produc o ușoară deplasare E_s a electronilor legăturii duble spre gruparea marginală CH_2 . Deplasarea totală are loc în prezența unui reactant, de exemplu în fixarea unui proton la atomul polarizat negativ:

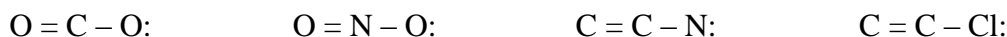


Efecte de conjugare

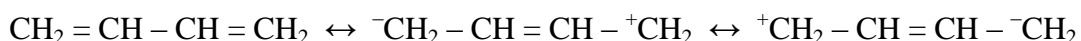
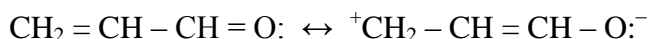
Se numesc *conjugate* sistemele în care există două sau mai multe duble legături între atomi de carbon sau alți atomi (heteroatomi) învecinați, de forma:



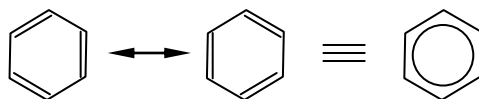
Comportare asemănătoare cu cea a sistemelor de duble legături conjugate a fost observată la sisteme în care o dublă legătură se învecinează cu un atom ce posedă o pereche de electroni neparticipanți, ca de ex.:



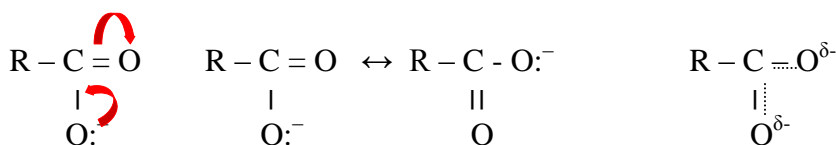
În sistemele cu mai multe legături duble între atomii învecinați deplasările de electroni sunt pronunțate [Avram, 1983, p. 30]. Electronii ocupă poziții intermediare, care nu mai corespund cu formulele prin care sunt simbolizate moleculele. Un astfel de efect, numit *rezonanță*, *efect mezomer* sau *efect de conjugare*, se exprimă prin săgeți curbe, dar mai clar prin scrierea formulelor cu sarcini despărțite, pozitive și negative, corepunzând deplasării totale dinamice de electroni (care are loc numai la cererea unui reactant). Structurile limită nu există în realitate, în molecula reală repartitia electronilor fiind intermediară între cele reprezentate prin formule; spunem că molecula are o *structură mezomeră* (în limba greacă *mezo* = la mijloc; *mer* = parte). Între formule se plasează o săgeată cu două capete, simbolul mezomeriei (rezonanței):



În cazul moleculelor cu duble legături conjugate interacțiunea apare între electronii π ai celor două duble legături vecine (*conjugare π - π*). Cazul clasic al benzenului este reprezentat de cele două structuri de rezonanță cu legături localizate. Nici una nu reprezintă molecula reală, legătura reală dintre doi atomi de carbon în molecula de benzen fiind intermediară între o legătură simplă și una dublă.



Conjugarea este un fenomen general în sisteme cu mai multe legături duble sau sau legături duble și atomi cu electroni neparticipanți. De exemplu, anionii acizilor carboxilici pot fi reprezentați prin următoarele structuri limită:



În acest caz apare o interacțiune între electronii π ai dublei legături și electronii neparticipanți (ce ocupă un orbital p) ai heteroatomului vecin (*conjugare p- π*).

În toate cazurile, *conjugarea produce o stabilizare a moleculelor*.

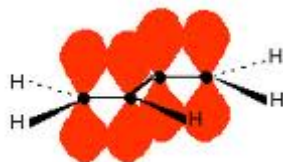
Stabilizarea moleculelor prin conjugare conduce la comportare chimică diferită față de cea a moleculelor neconjugate. De ex., butadiena se comportă în reacțiile de adiție ca și cum dublele legături și-ar pierde individualitatea, formând un sistem nesaturat unic. Benzenul, spre deosebire de alchene, dă ușor produși de substituție și greu produși de adiție. Amidele, deși conțin în moleculă o grupare carbonil și una amină, nu prezintă nici una din reacțiile cetonelor și nici din reacțiile aminelor. Toate acestea pot fi explicate prin structurile mezomere ale moleculelor reale, în care electronii sunt repartizați diferit față de structurile reprezentate prin formulele clasice. *Această repartitie intermediară este mai stabilă decât stările extreme.*

Proprietățile speciale ale moleculelor conjugate au fost explicate, cu ajutorul mecanicii cuantice, prin două metode: *metoda legăturilor de valență (rezonanței)*, și *metoda orbitalilor moleculari*.

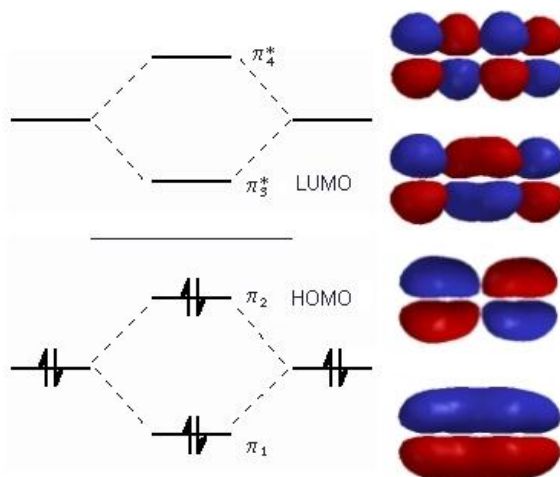
a. Metoda orbitalilor moleculari poate fi ușor înțeleasă ca urmare a discutării anterioare a formării orbitalilor moleculari prin combinarea orbitalilor atomici [Hendrickson ș.a., 1976, p. 170].

Considerând scheletul de legături σ al moleculei, acesta trebuie să fie *coplanar* (*hibridizare sp^2*) pentru ca toți orbitalii p nehibridizați să fie paraleli pentru o cât mai bună întrepătrundere laterală. Numărul orbitalilor moleculari formați va fi același cu cel al orbitalilor atomici p care au participat la formarea lor.

Cel mai simplu exemplu este 1,3-butadiena, cu patru orbitali paraleli așezați la rând.



Combinarea liniară a tuturor celor patru orbitali atomici p formează un orbital molecular care acoperă întreaga moleculă. Energia electronilor din acest orbital π este mult mai mică decât a altor electroni π . Ca urmare, doi electroni din cei patru disponibili vor fi plasați în acest OM. Ceilalți doi electroni vor fi plasați într-un orbital cu energie mai ridicată. Se mai formează încă trei orbitali moleculari (OM) prin însumarea și scăderea celor patru OA inițiali. În figura următoare sunt reprezentați cei patru orbitali, ca și plasarea electronilor în acești OM.



Orbitalul cu energia cea mai joasă (Φ_1) rezultă prin însumarea celor patru OA, toți pozitivi:

$$\Phi_1 = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4$$

unde C sunt coeficienți asociați fiecărui orbital, iar Ψ reprezintă orbitalii atomici. La următorii orbitali apar schimbări de semn, iar semnele coeficienților determină amplitudinile + și - ale orbitalilor (ele nu sunt sarcini electrice, ci doar semne matematice ale amplitudinii funcțiilor de undă):

$$\Phi_2 = C_1\Psi_1 + C_2\Psi_2 - C_3\Psi_3 - C_4\Psi_4$$

$$\Phi_3 = C_1\Psi_1 - C_2\Psi_2 - C_3\Psi_3 + C_4\Psi_4$$

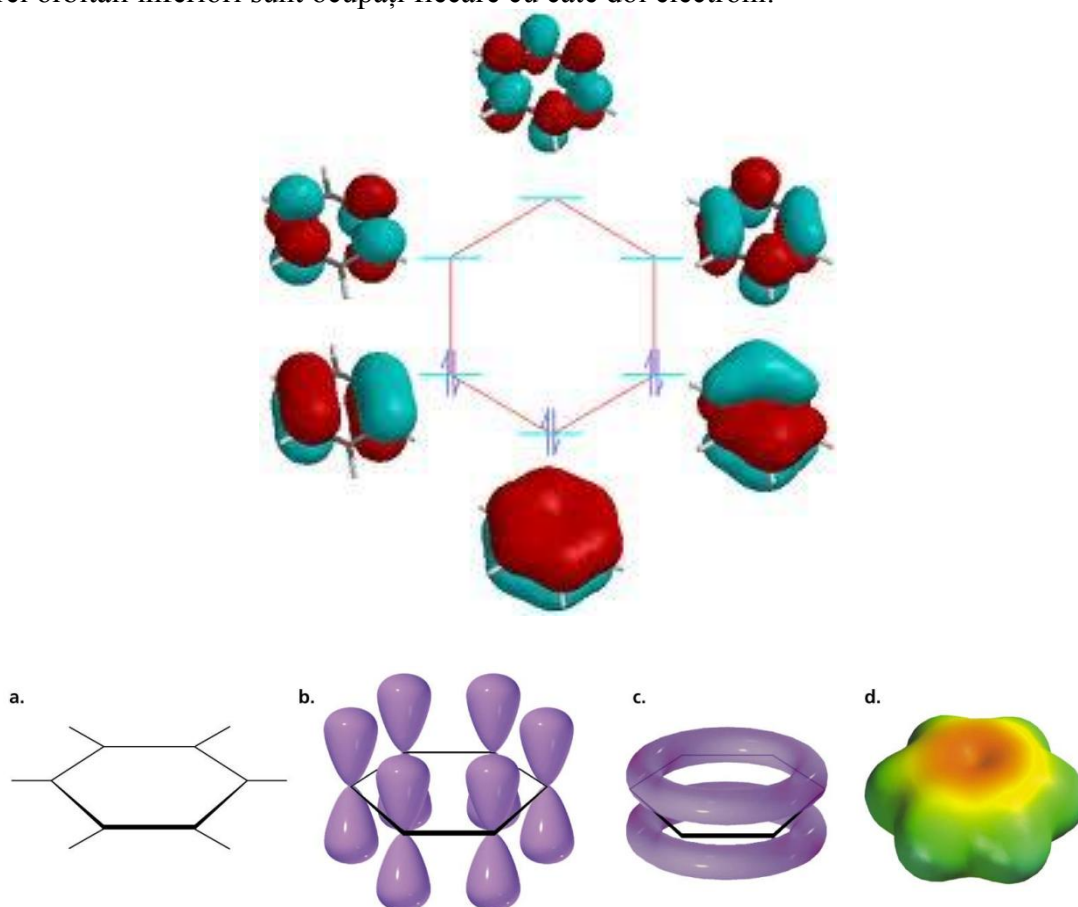
$$\Phi_4 = C_1\Psi_1 - C_2\Psi_2 + C_3\Psi_3 - C_4\Psi_4$$

Orbitalii atomici cu coeficienți de același semn sunt *orbitali de legătură*, iar cei cu semne diferite sunt *orbitali de antilegătură*. Observăm că lobii pozitivi și negativi, de culori diferite în figură, se inversează între atomii 2 și 3 ai orbitalului Φ_2 . Acest fapt denotă că *orbitalul Φ_2 este de legătură între atomii 1-2 și 3-4, și de antilegătură între atomii 2-3*. În noduri nu pot exista electroni. Întreaga moleculă de butadienă este suma celor doi orbitali

ocupați, descriși ca având un *puternic caracter de dublă legătură între atomii 1–2 și 3–4, cu un caracter redus de dublă legătură între atomii 2–3*. Cea mai bună reprezentare a 1,3-butadienei este intermediară între reprezentarea prin orbitali moleculari complet delocalizați și modelul tradițional al moleculei, conținând două duble legături localizate.

Dacă singura cauză a scurtării legăturii C – C din butadienă (1,48 Å, față de 1,54 Å) ar fi conjugarea, această moleculă ar avea un caracter de dublă legătură de aprox. 18 %, conform relației dintre lungimea legăturii și caracterul de dublă legătură (L. Pauling, 1935). În acest caz, ar trebui să se observe și o alungire corespunzătoare a dublelor legături, însă acestea au, practic, lungimi egale cu ale dublelor legături neconjugate din alchenele simple. De aceea, s-a emis ipoteza foarte plauzibilă că lungimea legăturilor covalente este determinată în mod esențial de tipul de hibridizare al atomilor. În orbitalii hibridizați sp^3 , sp^2 și sp , proporția de orbital s este 1/4, 1/3 și, respectiv, 1/2. Potrivit acestei concepții, cu cât un orbital conține o proporție mai mare de orbital s , sărac în energie, cu atât mai tare atrage atomul electronii săi de legătură (este mai electronegativ), formând legături σ mai puternice, deci mai scurte. Interpretarea este confirmată de faptul că legătura C – C sp^3 - sp^2 din alchenele simple este mai scurtă decât cea din alcani (1,49-1,51 Å față de 1,54 Å).

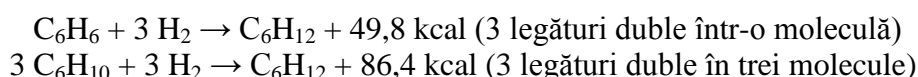
Metoda orbitalilor moleculari π se aplică probabil cel mai bine la benzen. Deoarece molecula este complet simetrică, cei șase electroni π trebuie să fie simetric distribuiți față de cele șase nuclee ale atomilor de carbon. Fiecare atom de carbon este hibridizat sp^2 în scheletul de legături σ și contribuie cu câte un orbital p la sistemul de electroni. Combinarea liniară a celor șase orbitali p generează șase orbitali moleculari, aranjați în sens crescător al energiei, iar cei trei orbitali inferiori sunt ocupați fiecare cu câte doi electroni.



Orbitalul cu energia cea mai joasă este total simetric. Următorii doi orbitali au aceeași energie (*orbitali degenerați*). Ceilalți orbitali sunt de antilegătură și nu sunt ocupați cu electroni.

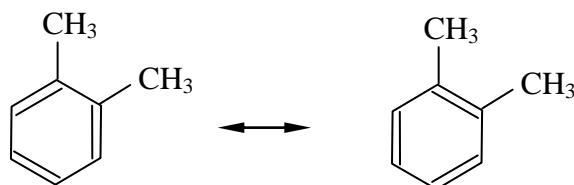
b. Metoda rezonanței (legăturilor de valență). Diferența de energie dintre molecula reală conjugată și structura teoretică neconjugată se numește *energie de delocalizare* sau *energie de rezonanță*. Molecula reală este considerată ca un hibrid de rezonanță între structurile moleculare cu legături π localizate (care nici una nu reprezintă descrierea reală a moleculei) [Hendrickson ș.a., 1976, p. 174].

În cazul benzenului, o măsură cantitativă a stabilizării se poate obține măsurând căldura degajată la adiția hidrogenului la benzen și la ciclohexenă. În ambele cazuri se formează ciclohexan. Dacă benzenul ar conține trei grupări $-\text{CH}=\text{CH}-$ identice cu cea din ciclohexenă, căldura degajată la hidrogenarea benzenului ar fi de trei ori căldura de hidrogenare a ciclohexenei. De fapt, există o diferență mare între căldurile de hidrogenare prevăzute și măsurate:



Energia de rezonanță este negativă, adică molecula are un conținut de energie mai scăzut decât ar fi fost de presupus prin compararea cu alchenele simple (la benzen, $86,4 - 49,8 = 36,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ este energia de rezonanță a benzenului). Au fost calculate energiile de rezonanță pentru mai multe astfel de molecule (ex. naftalină, acid acetic, cationul alilic).

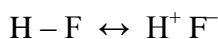
Benzenul este o moleculă simetrică, dar delocalizarea electronilor nu este limitată la sistemele simetrice. De exemplu, în o-xilen, poziția celor două grupe metil pe ciclul benzenic distruge simetria de tip benzenoidic:



Una din structurile de rezonanță conține o dublă legătură între cei doi atomi de carbon de care sunt legate cele două grupări metil; cealaltă nu. Deoarece cele două structuri nu sunt echivalente, probabil că ele nu contribuie în aceeași măsură la structura reală a hibridului de rezonanță. Hibridul va semăna ceva mai mult cu una dintre structuri decât cu cealaltă, deși în acest caz diferența este atât de mică încât este foarte greu să se hotărască ponderea cărei structuri este mai mare.

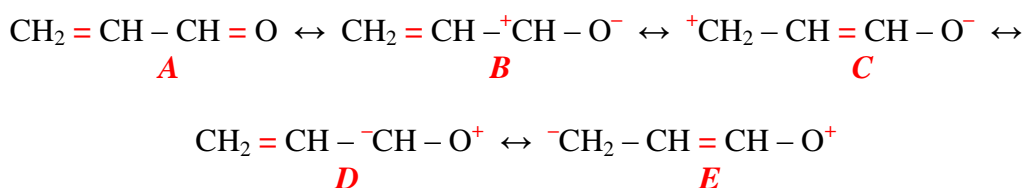
Delocalizarea electronilor în benzen, acizii carboxilici etc. poate fi descrisă prin structuri de rezonanță care conțin același număr de legături. Un asemenea fenomen este numit *rezonanță izovalentă* și include întotdeauna molecule nesaturate.

Legăturile dintre atomii diferiți sunt, de obicei, *polarizate* deoarece nucleele implicate au electronegativități diferite. O asemenea polarizare poate fi descrisă prin metoda rezonanței. De exemplu, rezonanța acidului fluorhidric se reprezintă astfel:



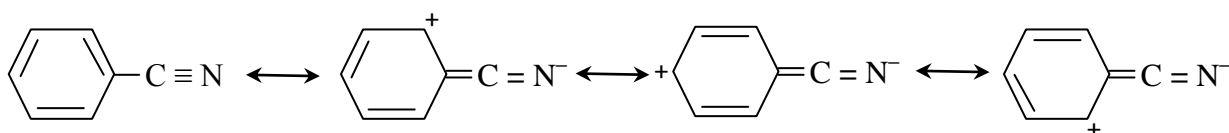
Cele două structuri nu sunt izovalente deoarece structura dipolară este reprezentată formal ca neavând legătură $\text{H}-\text{F}$. Asemenea structuri sunt numite structuri de *rezonanță heterovalentă*. În rezonanța heterovalentă una dintre legături se rupe (de ex. se rupe o legătură π , cu păstrarea legăturii σ), iar perechea de electroni se localizează la unul dintre cei doi atomi, care va avea sarcină negativă. Celălalt atom va rămâne cu o sarcină pozitivă.

Există dovezi ale delocalizării electronilor în sisteme nesaturate conținând heteroatomi. Într-o moleculă cum este acroleina, diferența dintre electronegativitățile carbonului și oxigenului determină o sarcină negativă considerabilă la oxigen:



Conform metodei rezonanței, structurile A, B și C ale acroleinei au o pondere considerabilă în descrierea moleculei, deoarece ele deplasează sarcina negativă spre oxigenul electronegativ. Structurile D și E sunt complet neglijabile, deoarece implică polarizarea prin rezonanță a sarcinii negative în sens opus atomului celui mai electronegativ.

Interacțiuni similare se produc și între legăturile duble și triple, ca și între legăturile duble și triple și nucleeele aromatice:



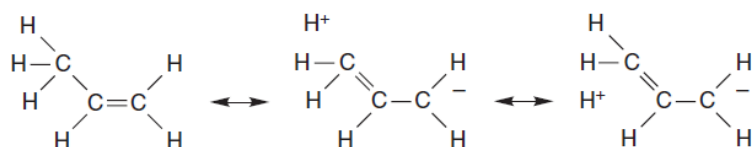
Efectele substituenților nesaturați polari sunt cele mai puternice în pozițiile orto și para ale nucleului benzenic.

Înțelegerea diferenței dintre conjugarea izovalentă și cea heterovalentă este esențială pentru a înțelege cele două roluri diferite jucate de atomi de tipul azotului, oxigenului și sulfului în sisteme nesaturate. În rezonanța izovalentă se delocalizează perechile neparticipante ale acestor heteroatomi (hibridizate în orbitali p); în rezonanța heterovalentă perechile neparticipante sunt perpendiculare pe orbitalii π și nu participă la rezonanță. Dacă ceilalți factori rămân constanți, **conjugarea izovalentă este mai importantă decât conjugarea heterovalentă.**

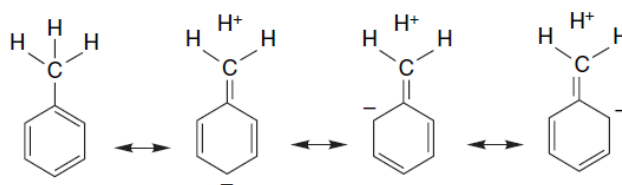
Hiperconjugare. În moleculele în care grupe metil (sau alte grupe alchil cu legături C – H) sunt vecine cu o legătură dublă, o legătură triplă sau un inel benzenic, proprietățile fizice și chimice suferă unele modificări, comparabile cu cele care ar apărea dacă s-ar produce o conjugare între legăturile simple C – H și legăturile duble C = C sau inelele aromatice [Nenițescu, 1980, p. 80]:



Hiperconjugarea presupune interacțiuni electronice între legăturile σ și orbitalii σ^* sau π^* (orbitali de antilegătură), prin transfer parțial de electroni de la legătura σ la orbitalul de antilegătură [Carey și Sundberg, 2008, p. 22]. Pentru propenă, de exemplu, acest efect de hiperconjugare poate fi reprezentat prin structuri de tipul:



Hiperconjugarea poate explica și efectul de donare de electroni dinspre grupările alchil către inelul aromatic:



Bibliografie

1. Avram, M. (1983). Chimie Organică, vol. 1, Editura Academiei RSR, București, 1983
2. Carey, F. A., and Sundberg, R. J. (2007). Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms, Springer Science + Business Media, LLC, Vth edition, Chapter 1
3. Hendrickson, J. B., Cram, D. J., Hammond, G. S., Chimie Organică, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1976
4. Nenițescu, C. D., Chimie Organică, vol I, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980