

Alkeny

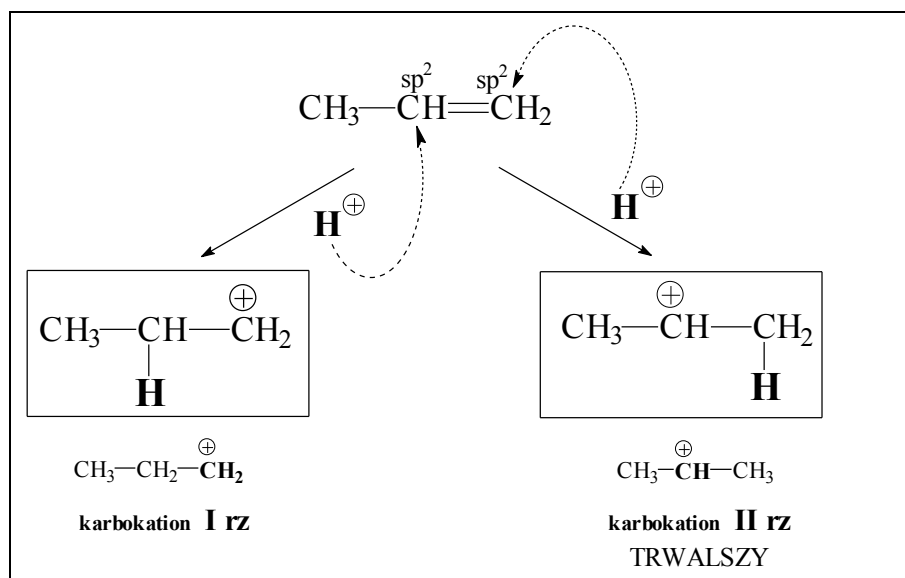
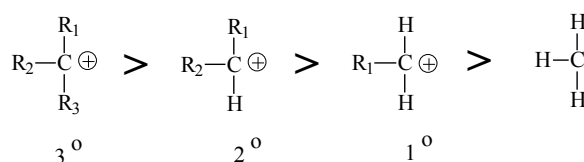
Reguła MARKOWNIKOWA

Reguła Markownikowa

W reakcji addycji fluorowcowodorów lub wody (w środowisku kwaśnym) do **PODWÓJNEGO WIĄZANIA WĘGIEL-WĘGIEL** **proton przyłącza się do mniej podstawionego węgla sp^2** .

Wyjaśnienie 1 – w oparciu o trwałość karbokationów

Trwałość karbokationów wzrasta wraz ze wzrostem rzędowości

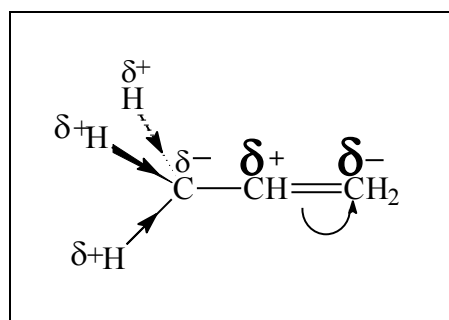


Proton przyłącza się do mniej podstawionego węgla sp^2 , ponieważ w takiej sytuacji tworzy się:

wyżej rzędowy
TRWALSZY KARBOKATION

Wyjaśnienie 2 – w oparciu o efekt indukcyjny

EFEKTEM INDUKCYJNYM nazywamy zjawisko wtórnej polaryzacji wiązań wywołane sąsiedztwem atomu posiadającego ładunek całkowity lub cząstkowy (najczęściej: sąsiedztwem innego wiązania spolaryzowanego)



Efekt indukcyjny grup alkilowych (a także oddziaływanie chmury elektronowej podstawnika na elektrony π), powoduje polaryzację wiązania π i w konsekwencji – pojawienie się **cząstkowego ładunku ujemnego** na niżej rzędowym atomie węgla

Proton przyłącza się do mniej podstawionego węgla sp^2 , ponieważ istnieje na nim cząstkowy ładunek ujemny

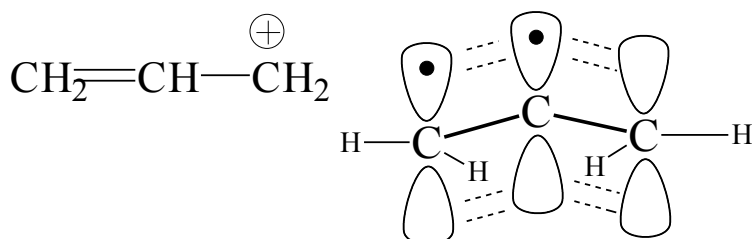
Rezonans

Definicja : REZONANSEM, MEZOMERIĄ lub SPRZEŻENIEM nazywa się zjawisko istnienia cząsteczek o zdelokalizowanych wiązaniach, których elektrony usytuowane są na wielocentrycznych orbitalach cząsteczkowych. (utworzonych w wyniku równoległego przenikania się orbitali kilku sąsiednich atomów)

Struktury o budowie rezonansowej NIE DAJE SIĘ ZAPISAĆ JEDNYM WZOREM i dlatego zapisuje się je za pomocą tzw. STRUKTUR GRANICZNYCH. Oznacza to, że rzeczywista budowa związku jest POŚREDNIA między strukturami granicznymi.

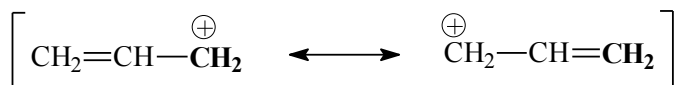
Rezonans w kationach:

Kation ALLILOWY:



Energia rezonansu

100 kJ/mol

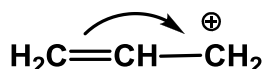


struktury graniczne kationu allilowego:

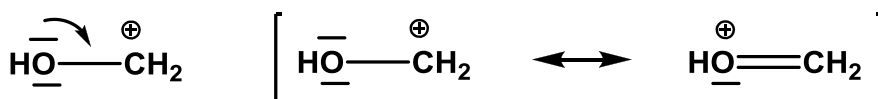
Orbitale p wszystkich trzech atomów węgla (dwa obsadzone i jeden nieobsadzony) ustawiają się równolegle i w wyniku ich przenikania się tworzą się trójcentryczne orbitale cząsteczkowe. Para elektronów oraz ładunek dodatni są ROZPROSZONE MIĘDZY TRZY CENTRA, co oznacza, że ani wiązanie π ani ładunek dodatni nie są zlokalizowane. **Wiązania** między atomami węgla stają się **RÓWNOCENNE** i mają charakter **pośredni między wiązaniem pojedynczym i podwójnym**. Struktury takiej nie daje się zapisać jednym wzorem i dlatego ilustruje się ją za pomocą dwu powyższych struktur granicznych. **Rzeczywista budowa kationu allilowego jest pośrednia między obu powyższymi strukturami**. Podwójna strzałka jest znakiem mezomerii. W opisie tego zjawiska używa się następujących sformułowań:

- a) kation allilowy ma budowę rezonansową (mezomeryczną)
- b) w kationie allilowym występuje SPRZEŻENIE wolnego orbitalu p z orbitalem π
- c) w kationie allilowym elektrony π i ładunek dodatni są ZDELOKALIZOWANE

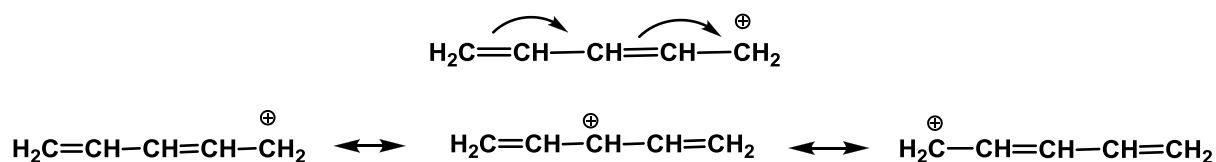
Fakt sprzężenia powoduje **przesunięcie elektronów π w kierunku centrum elektrofilowego** i ich delokalizację między 3 centra



Podobne sprzężenie obserwuje się w gdy w sąsiedztwie centrum z ładunkiem dodatnim pojawia się - zamiast wiązania p - wolna para elektronów

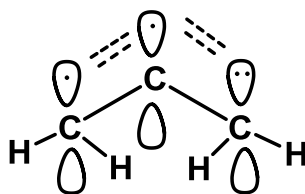
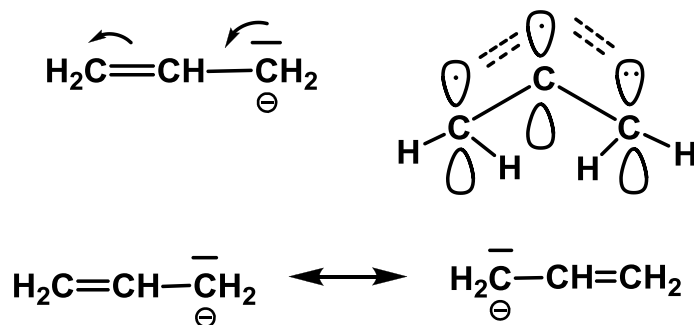


Łańcuch sprzężeń może być dłuższy np. :



Rezonans w anionach:

Anion ALLILOWY:



Energia rezonansu

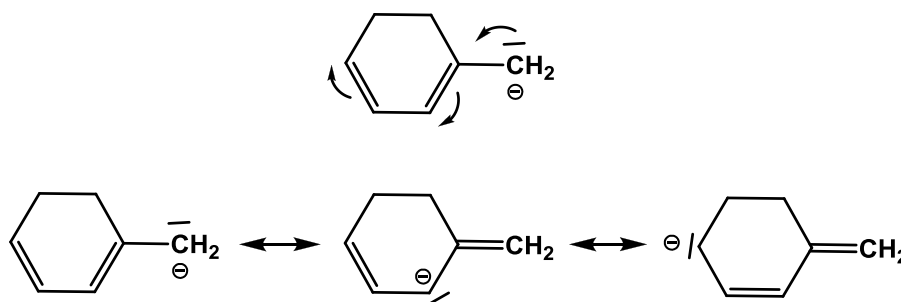
76 kJ/mol

struktury graniczne anionu allilowego:

Orbitale p dwu atomów węgla ustawiają się równolegle, zaś orbital sp^3 , na którym znajduje się wolna para elektronów ustawia się „prawie” równolegle do orbitali p i w wyniku ich przenikania tworzą się trójcentryczne orbitale cząsteczkowe. Na dwu spośród tych orbitali zlokalizowane są 4 elektrony. Elektrony te są ROZPROSZONE MIĘDZY TRZY CENTRA, co oznacza, że ani wiązanie π ani ładunek nie są zlokalizowane. **Wiązania** między atomami węgla stają się **RÓWNOCENNE** i mają charakter **pośredni między wiązaniem pojedynczym i podwójnym**. Struktury takiej nie daje się zapisać jednym wzorem i dlatego ilustruje się ją za pomocą dwu powyższych struktur granicznych. **Rzeczywista budowa anionu allilowego jest pośrednia między obu powyższymi strukturami.**

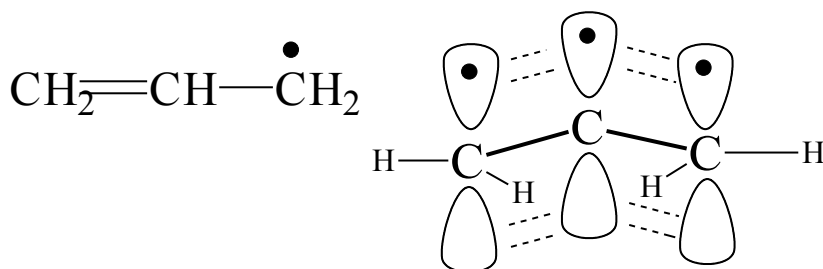
Mówi się, że wolna para elektronów ulega w anionie allilowym **SPRZĘŻENIU** z elektronami π podwójnego wiązania

Łańcuch sprzężeń może być dłuższy np. :



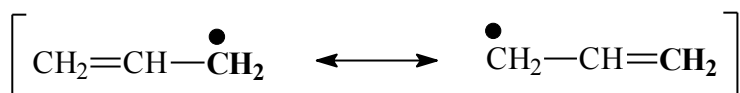
Rezonans w rodnikach:

Rodnik ALLILOWY:



Energia rezonansu

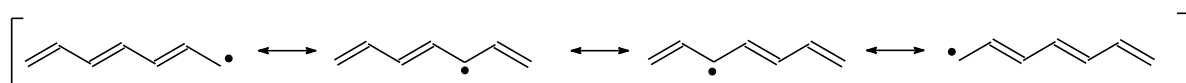
42 kJ/mol



struktury graniczne rodnika allilowego:

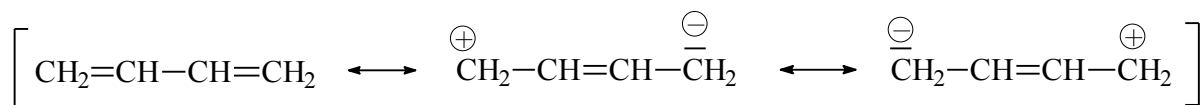
Orbitale p wszystkich trzech atomów węgla ustawiają się równolegle i w wyniku ich przenikania się tworzą się trójcentryczne orbitale cząsteczkowe. Wszystkie trzy elektrony są ROZPROSZONE MIĘDZY TRZY CENTRA, co oznacza, że ani wiązanie π ani niesparowany elektron nie są zlokalizowane. **Wiązania** między atomami węgla stają się **RÓWNOCENNE** i mają charakter **pośredni między wiązaniem pojedynczym i podwójnym**. Struktury takiej nie daje się zapisać jednym wzorem i dlatego ilustruje się ją za pomocą dwu powyższych struktur granicznych. **Rzeczywista budowa rodnika allilowego jest pośrednia między obu powyższymi strukturami.**

Łańcuch sprzężeń może być dłuższy np. :

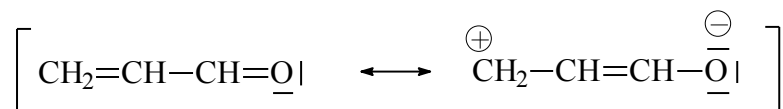


Sprzężenie dwóch wiązań podwójnych:

a) w buta-1,3-dienie:



a) w akroleinie (prop-2-enalu):



Sprzężenie wiązania π z wolną parą elektronów:

a) chlorku winylu:

