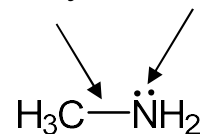


godzina wykładu: 16 i 17

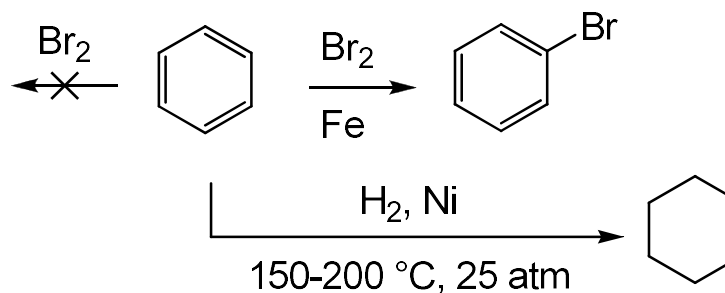
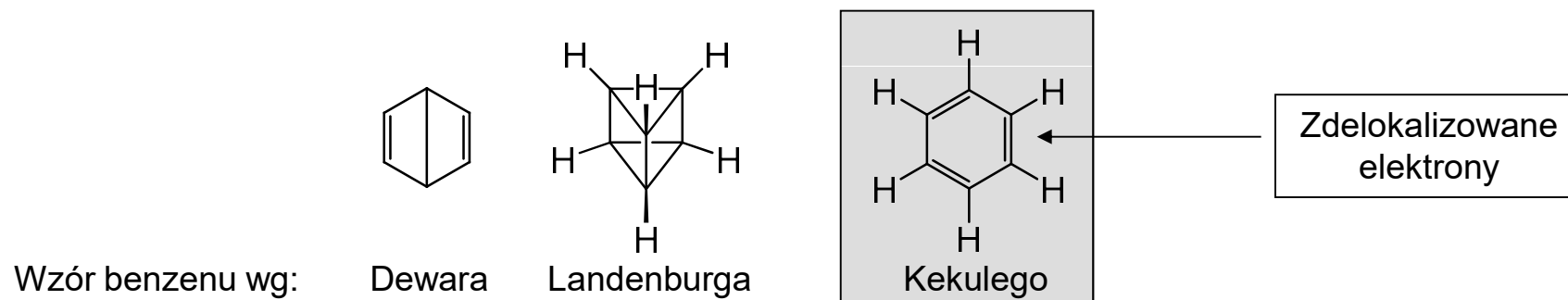
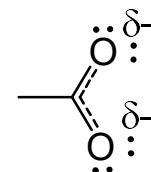
8. Delokalizacja elektronów i reaktywność dienów sprzężonych

8.1. Definicja elektronów zdelokalizowanych

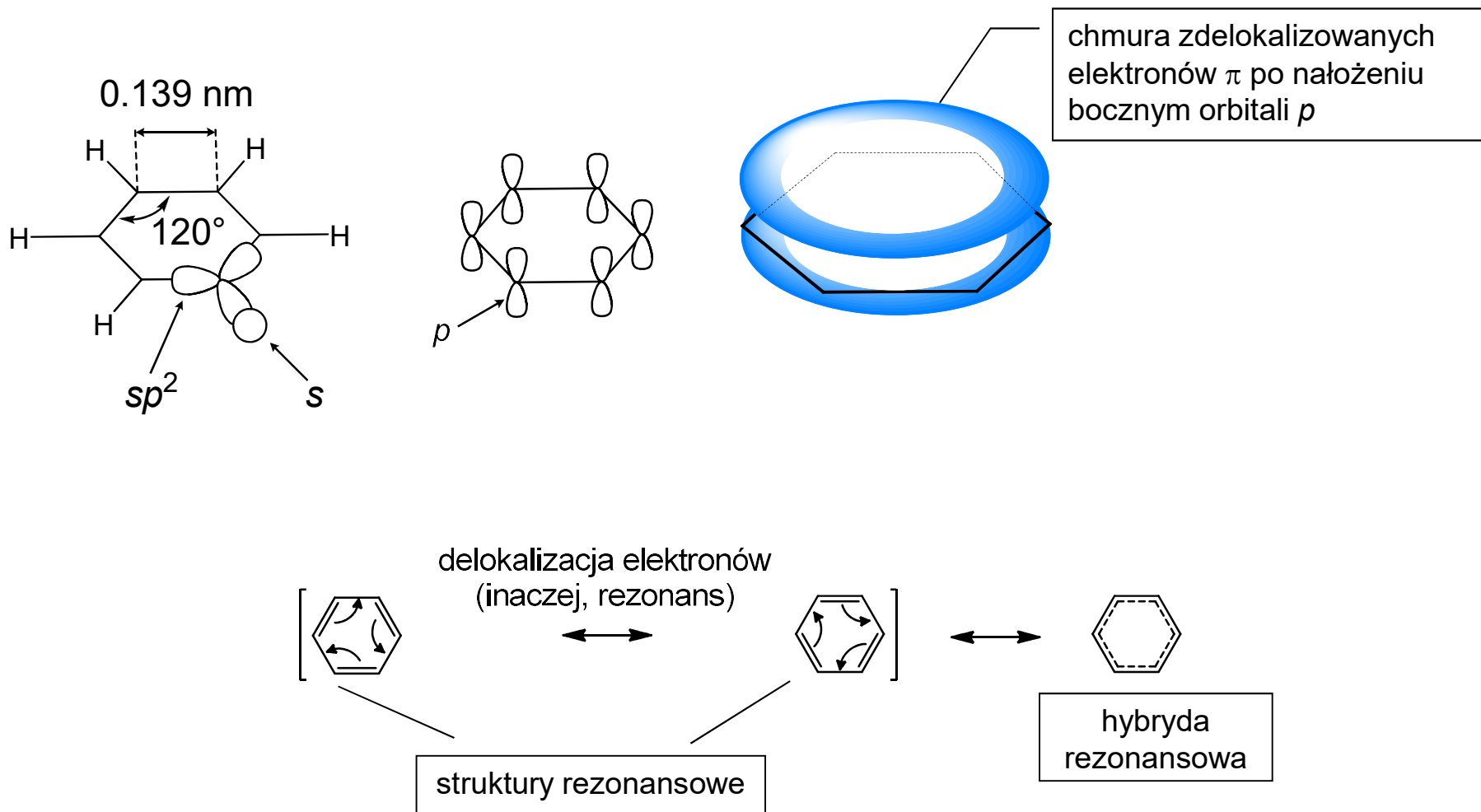
Zlokalizowane elektrony – rozmieszczone w określonym obszarze cząsteczki, są uwspólnione pomiędzy dwa atomy lub należą do jednego atomu



Zdelokalizowane elektrony – przebywają w obrębie trzech lub więcej atomów



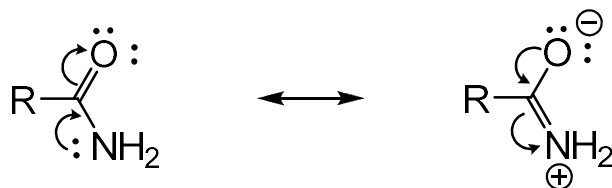
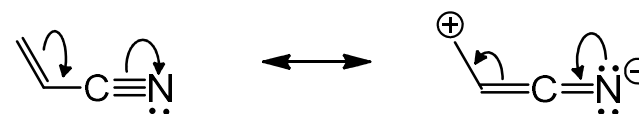
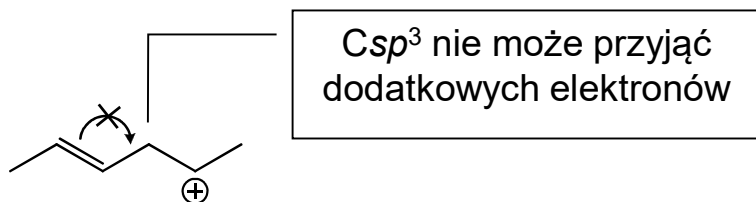
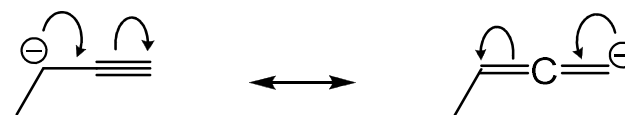
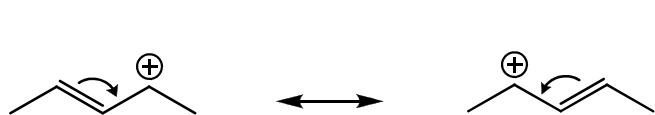
8.2. Budowa cząsteczki benzenu



8.3. Zasady przedstawiania struktur rezonansowych

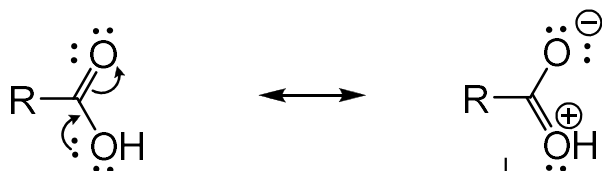
Reguły dotyczące struktur rezonansowych (McMurry, rozdział 2.4 i 2.5)

1. Poszczególne struktury rezonansowe nie są rzeczywiste, lecz urojone. Prawdziwa struktura cząsteczki jest złożona z różnych struktur, inaczej mówiąc jest ich hybrydą rezonansową.
2. Struktury rezonansowe różnią się między sobą jedynie rozmieszczeniem ich elektronów π lub elektronów niewiążących.
3. Struktury rezonansowe związku chemicznego nie muszą być równocenne.
4. Struktury rezonansowe muszą być zgodne ze wzorami Lewisa i muszą spełniać ogólnie przyjęte zasady wartościowości (walencyjności).
5. Hybryda rezonansowa jest bardziej trwała niż poszczególne struktury rezonansowe.

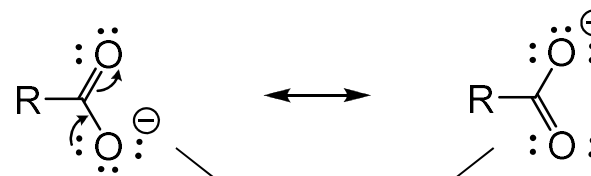


8.4. Relatywna trwałość struktur rezonansowych

- Im niższa energia struktury rezonansowej, tym większy udział tej struktury w hybrydzie rezonansowej
- Im większy udział struktury rezonansowej w hybrydzie rezonansowej, tym bardziej ta struktura obrazuje realną cząsteczkę (lub cząstkę)



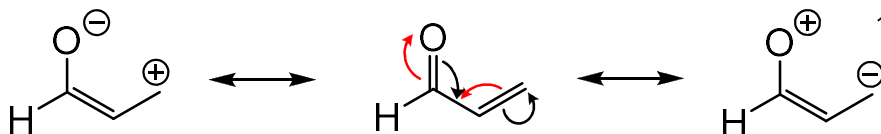
mniej trwała - rozseparowane ładunki



obie równie trwałe

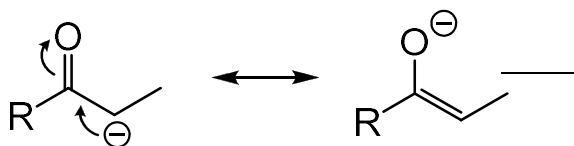
trwalsza

- ładunek (-) na bardziej elektroujemnym atomie



nietrwała

- ładunek (-) na mniej elektroujemnym atomie

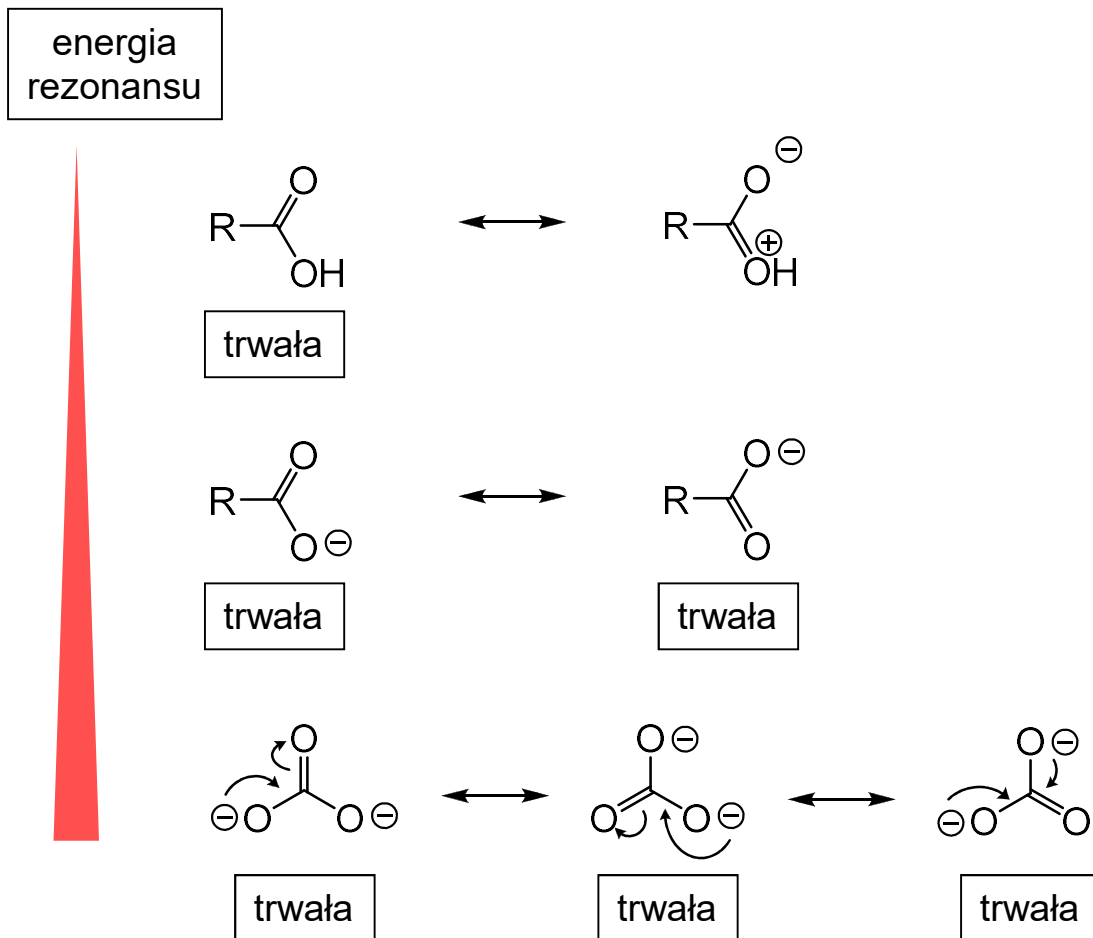


trwalsza

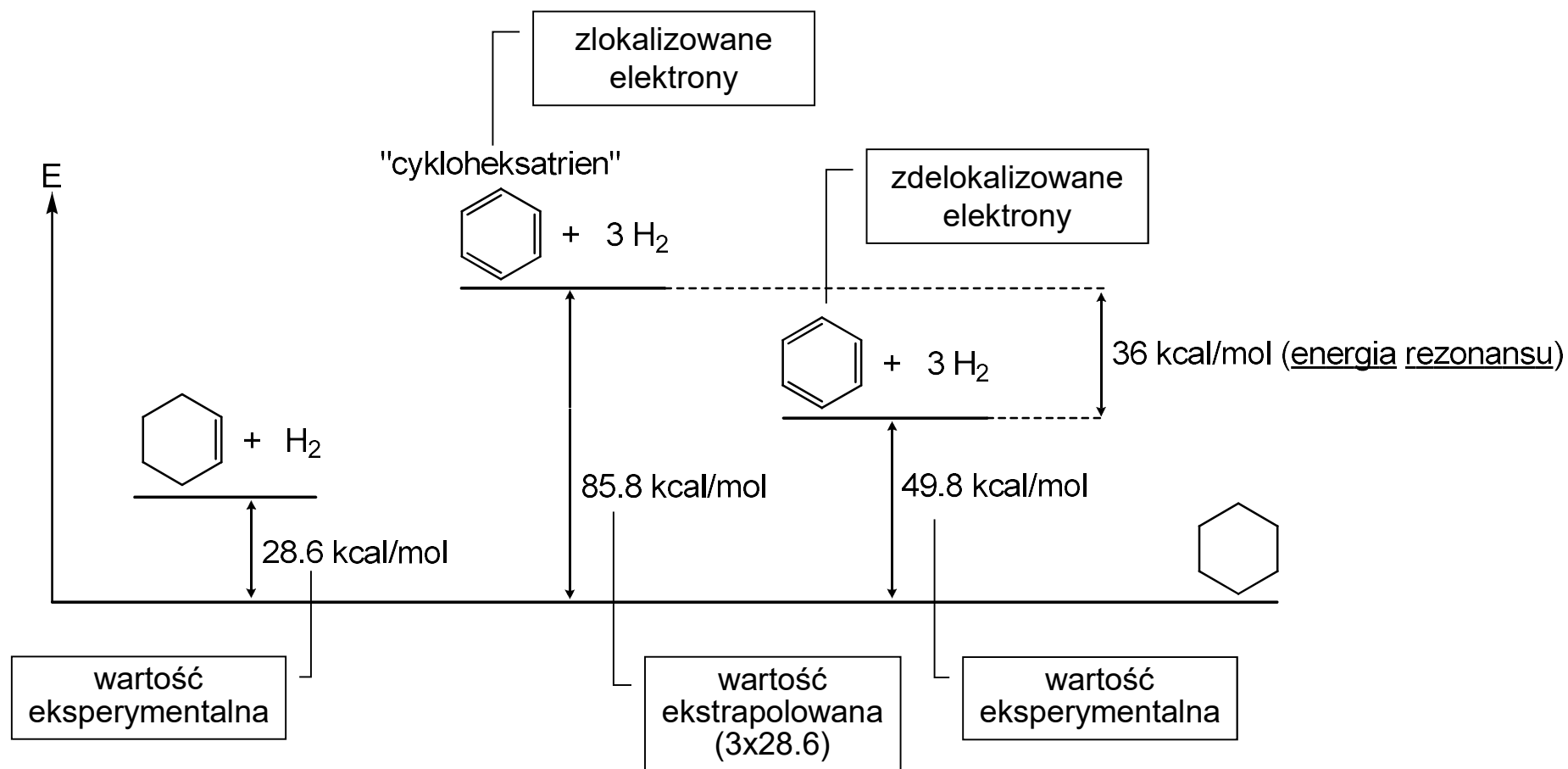
- ładunek (-) na bardziej elektroujemnym atomie

8.5. Zysk energetyczny z delokalizacji elektronów – energia rezonansu

- Im więcej trwałych struktur rezonansowych, tym większa zysk energetyczny wynika z delokalizacji elektronów (większa wartość energii rezonansu)
- Im więcej porównywalnie trwałych struktur rezonansowych, tym większa wartość energii rezonansu

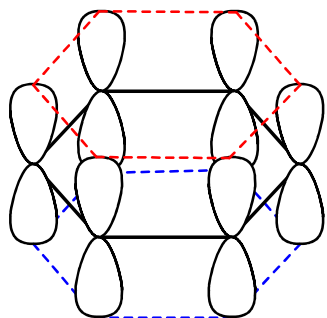


8.6. Energia rezonansu benzenu, aromatyczny charakter benzenu



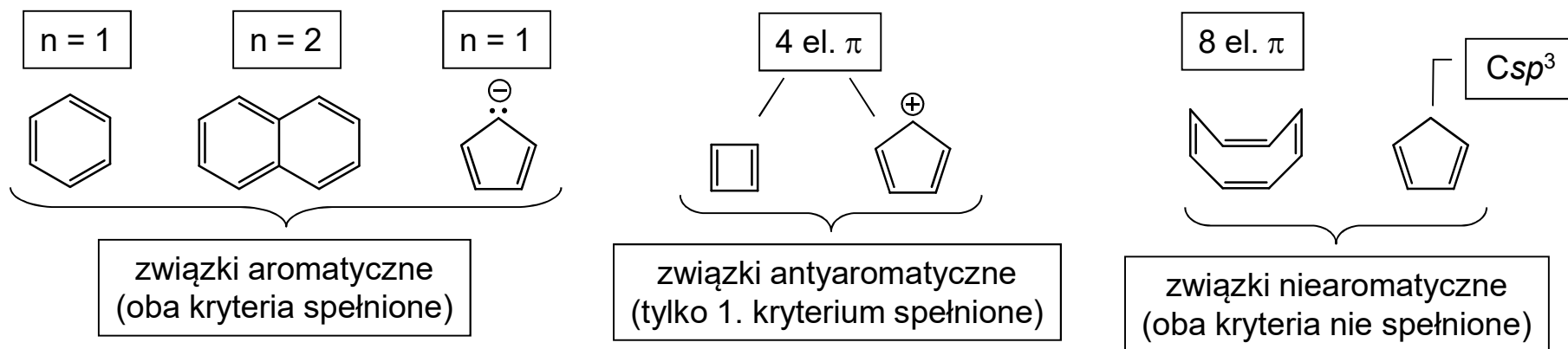
8.7. Kryteria aromatyczności związków organicznych

1. Kryterium: występowanie nieprzerwanej, cyklicznej chmury elektronów π nad i pod płaszczyzną cząsteczki

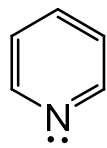


- związek musi być cykliczny
- każdy atom musi występować w stanie hybrydyzacji sp^2
- wszystkie atomy muszą leżeć w jednej płaszczyźnie, aby nałożenie się niezhybrydowanych orbitali p skutkowało utworzeniem chmury elektronowej

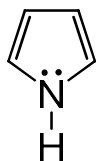
2. Kryterium: chmura elektronowa musi zawierać nieparzystą liczbę par elektronów π (reguła Hückla, liczba elektronów $\pi = 4n + 2$)



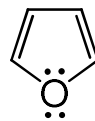
8.8. Heterocykliczne związki aromatyczne



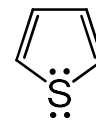
pirydyna



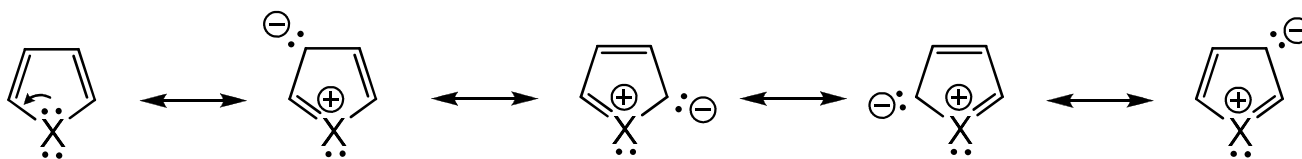
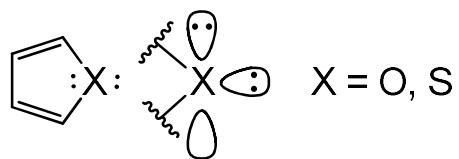
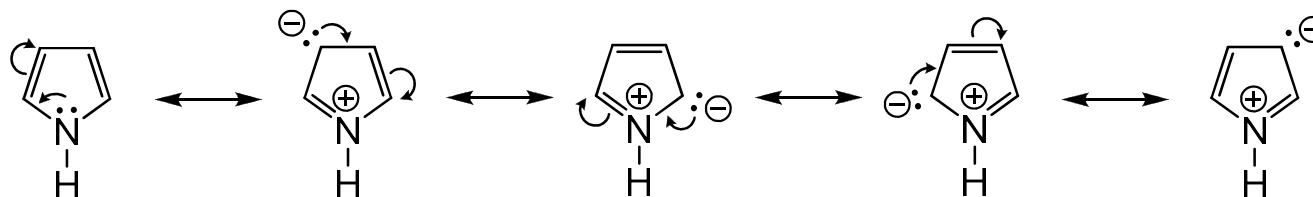
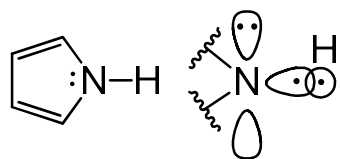
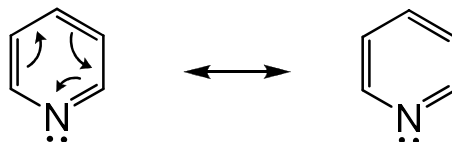
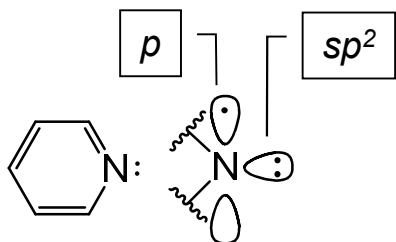
pirol



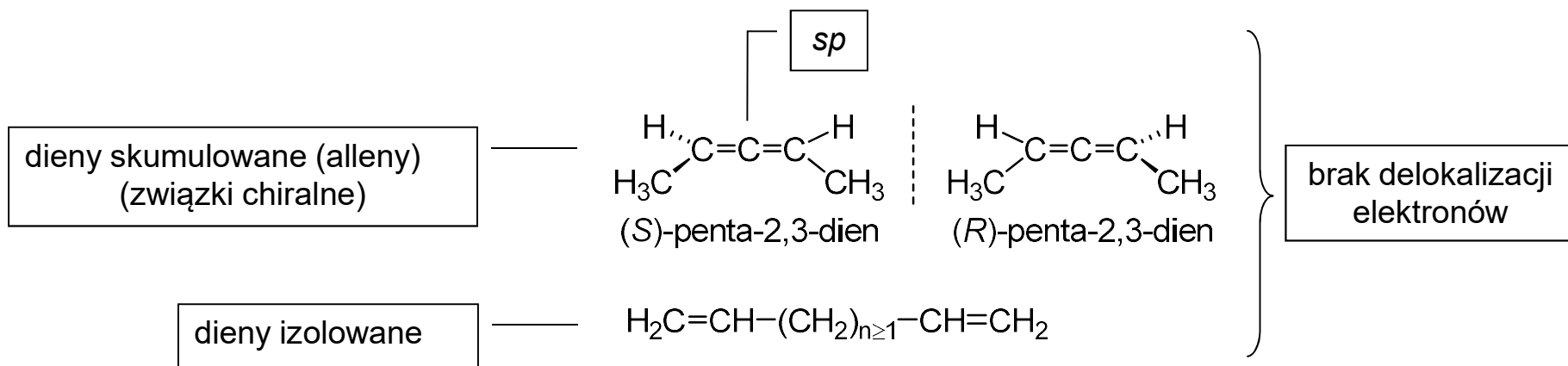
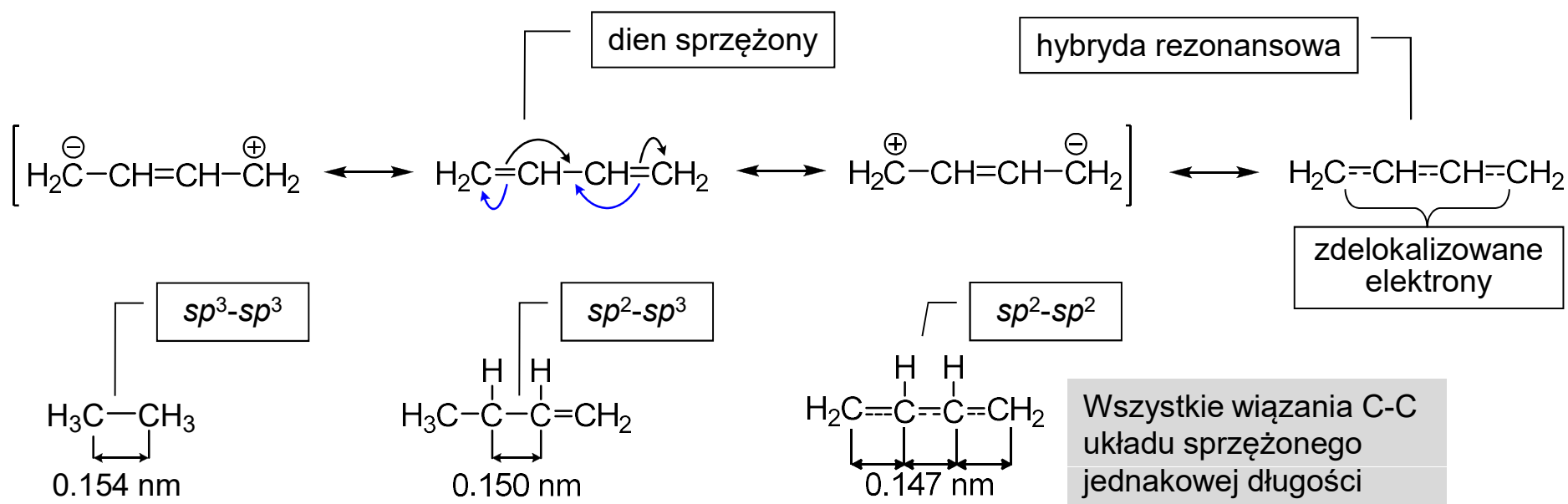
furan



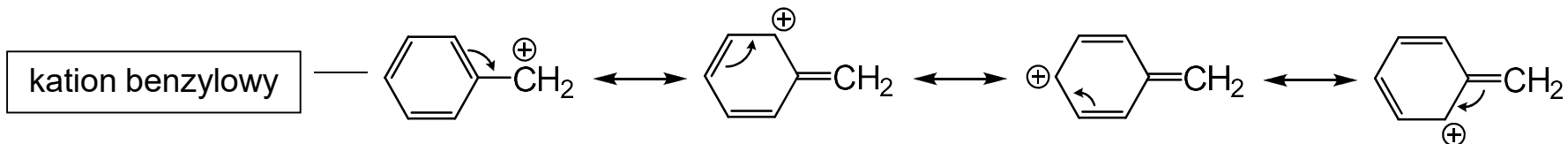
tiofen



8.9. Delokalizacja elektronów w dienach sprzężonych



8.10. Delokalizacja elektronów w kationie alilowym i kationie benzylovym



kation	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \approx \text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{R} \approx \text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
trwałość	

Przypomnienie

kation	$\text{R}_3\overset{\oplus}{\text{C}}$	$\text{R}_2\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$	$\text{R}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$	$\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3$
trwałość				

kation	$\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{R}_2$	$\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HR}$	$\text{CH}_2=\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_3$
trwałość			

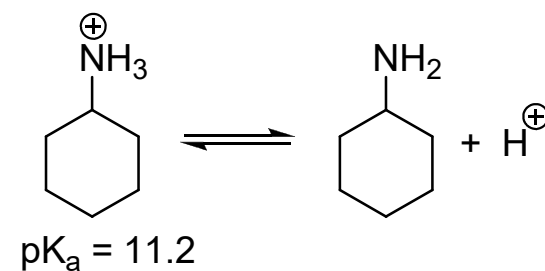
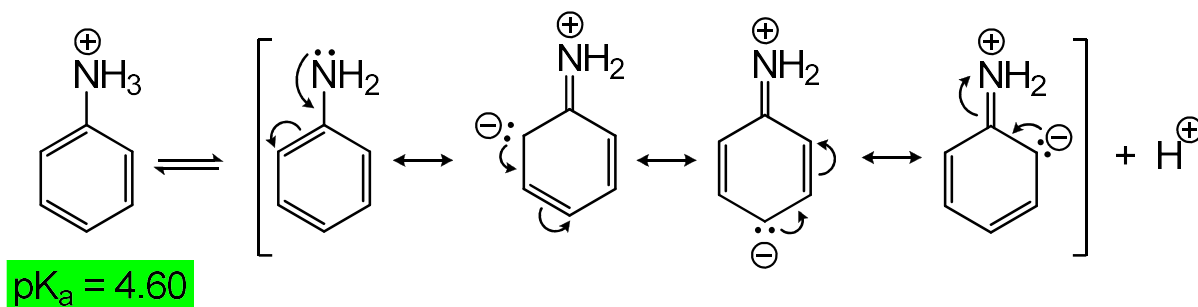
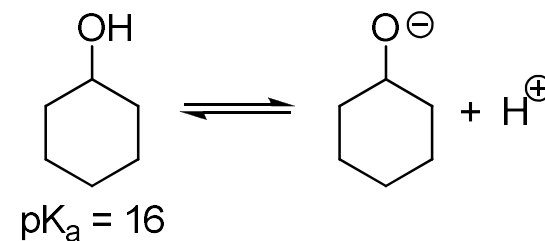
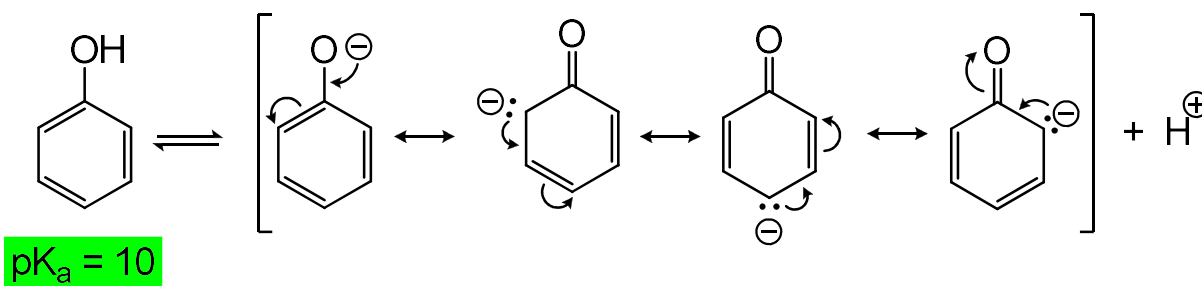
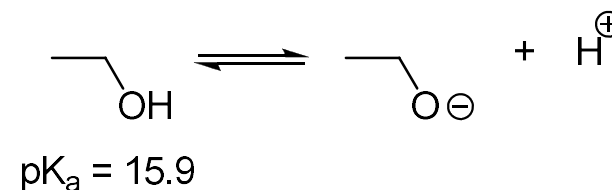
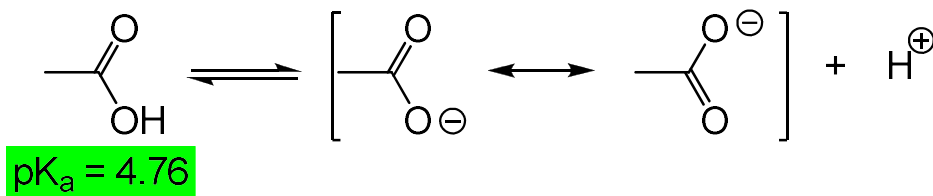
kation	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{R}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HR}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$
trwałość			

8.11. Wpływ delokalizacji elektronów na kwasowość związków organicznych

Sprzężona zasada

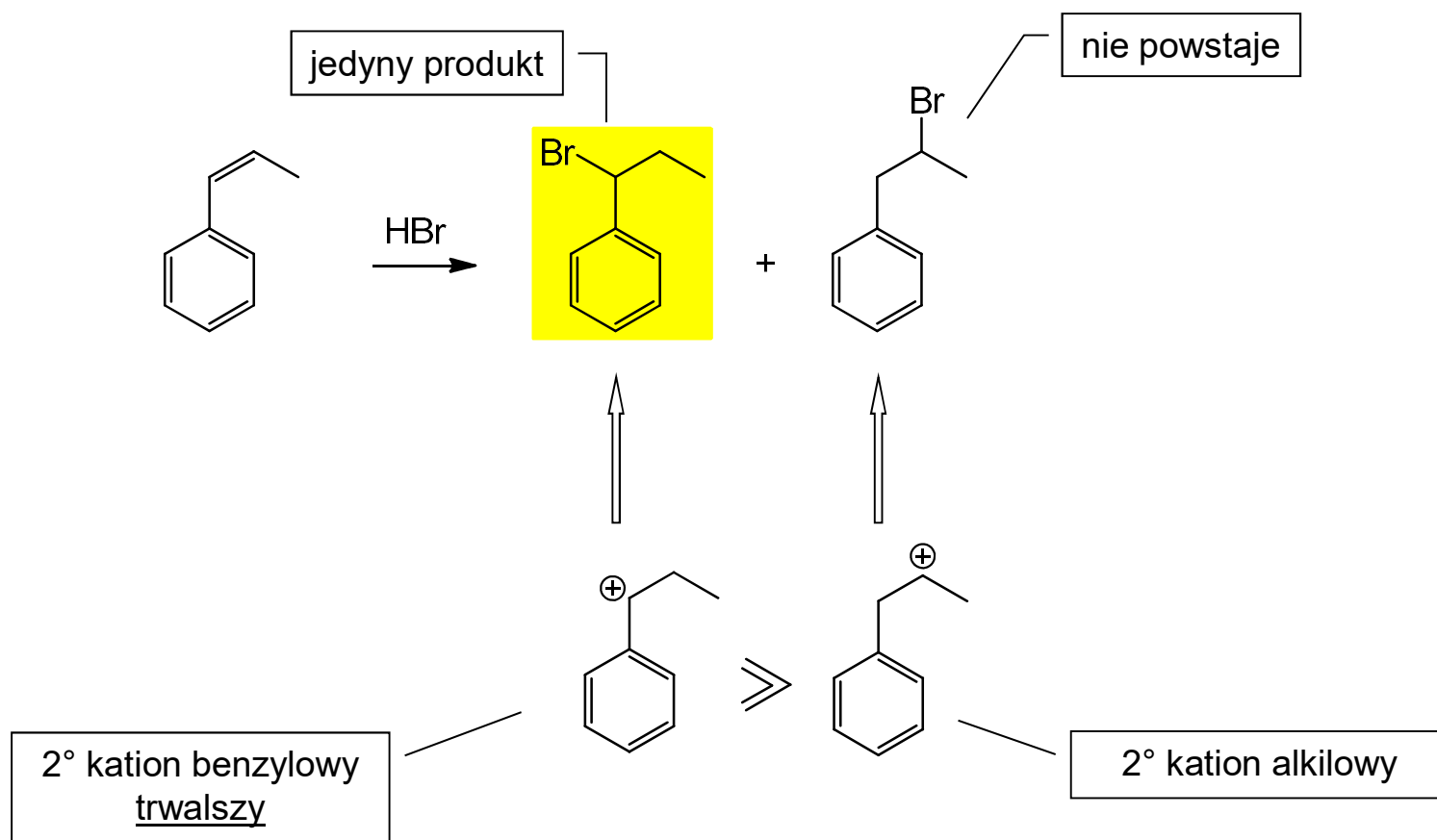
stabilizowana rezonansem, mocniejszy kwas

niestabilizowana rezonansem

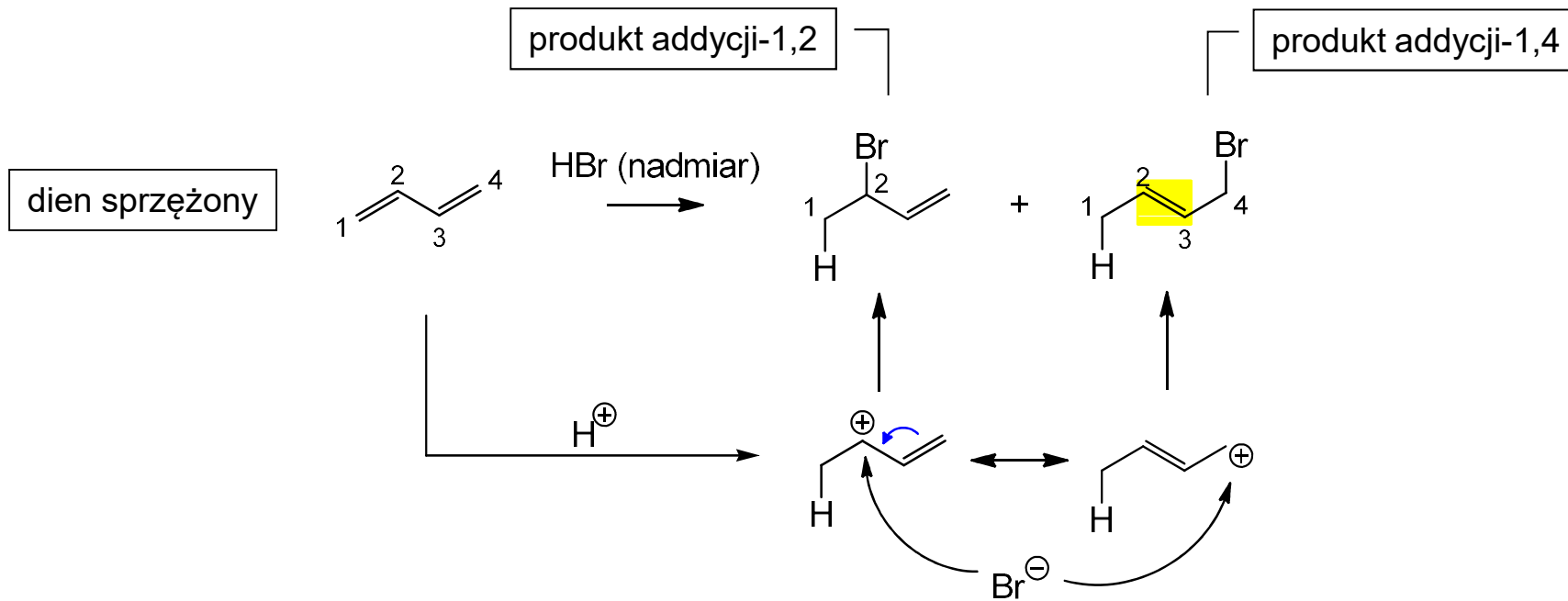
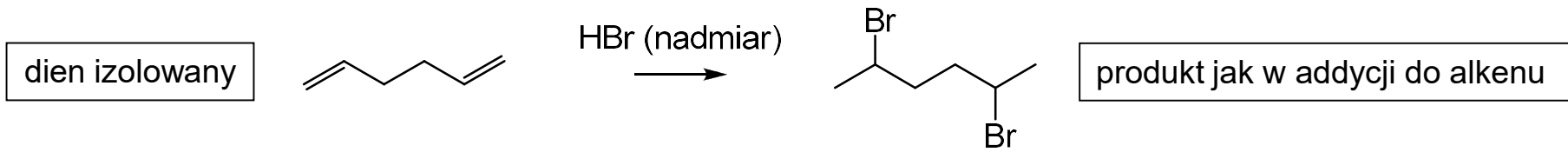


12

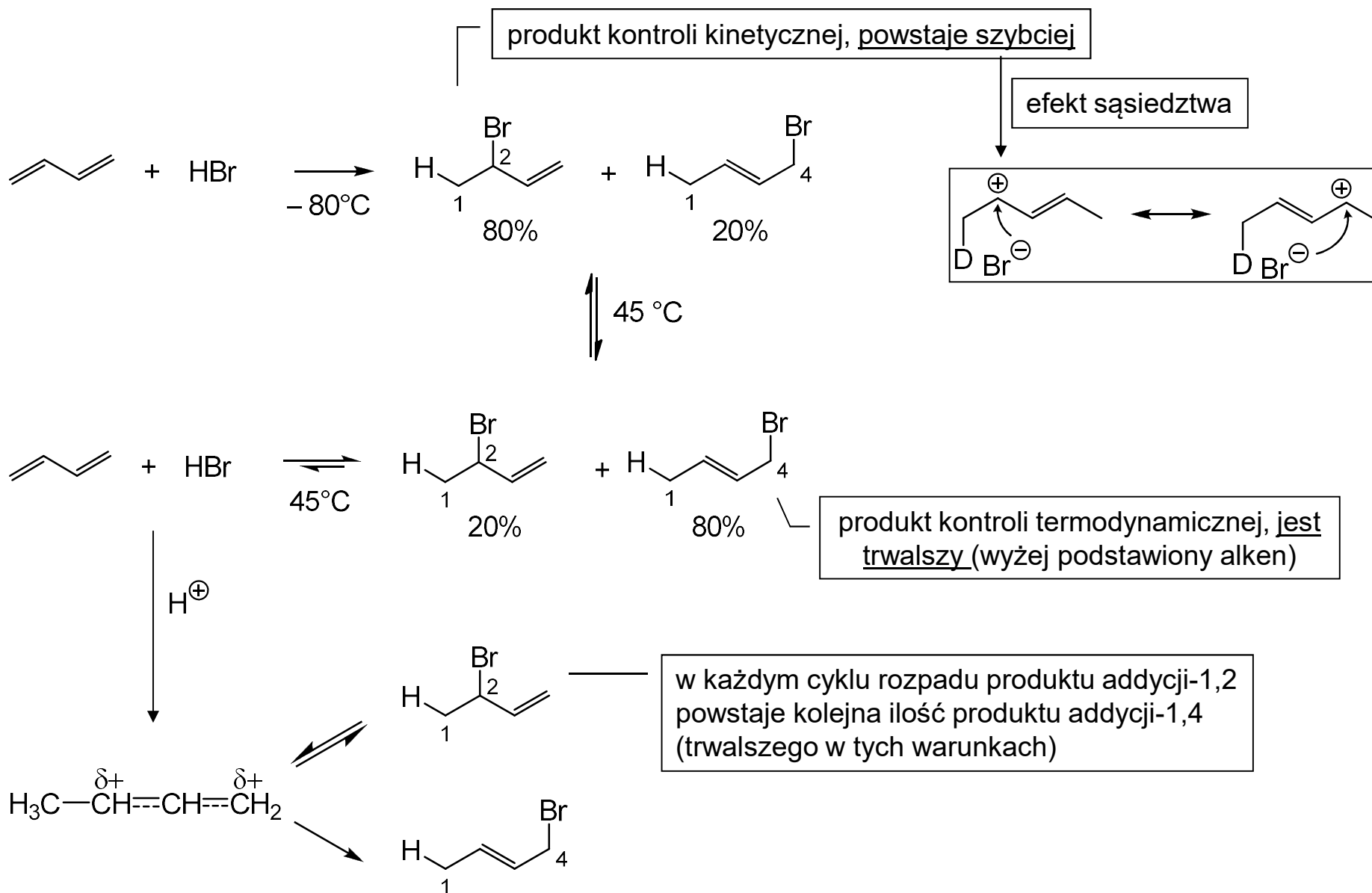
8.12. Wpływ delokalizacji elektronów na budowę produktów reakcji



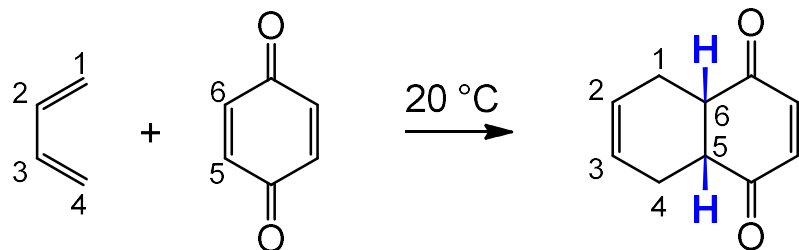
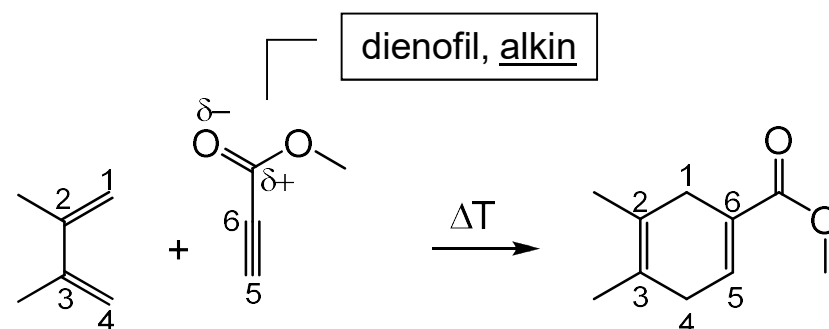
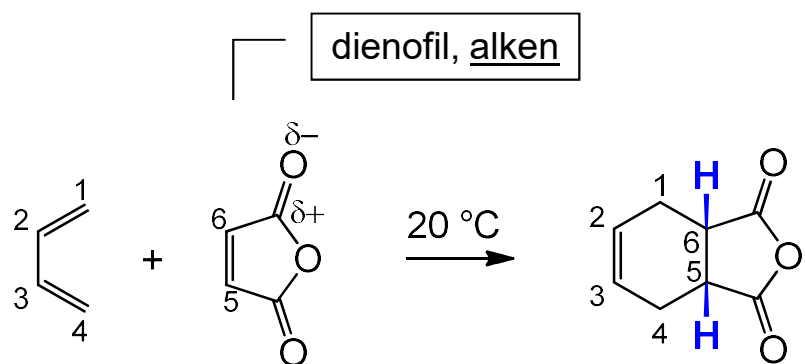
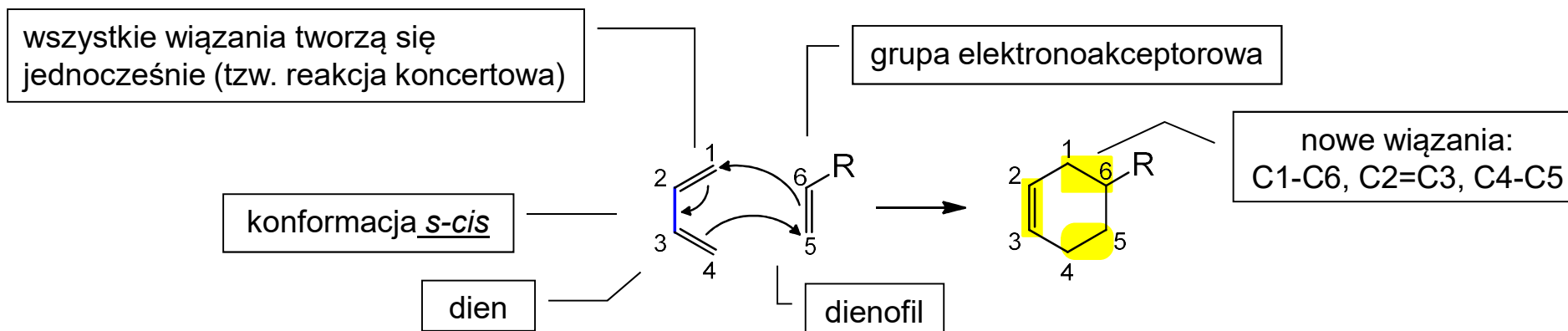
8.13. Reaktywność dienów



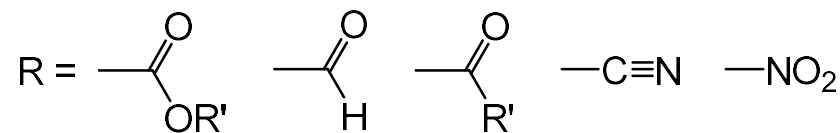
8.14. Termodynamika i kinetyka addycji elektrofilowej do dienów sprzężonych



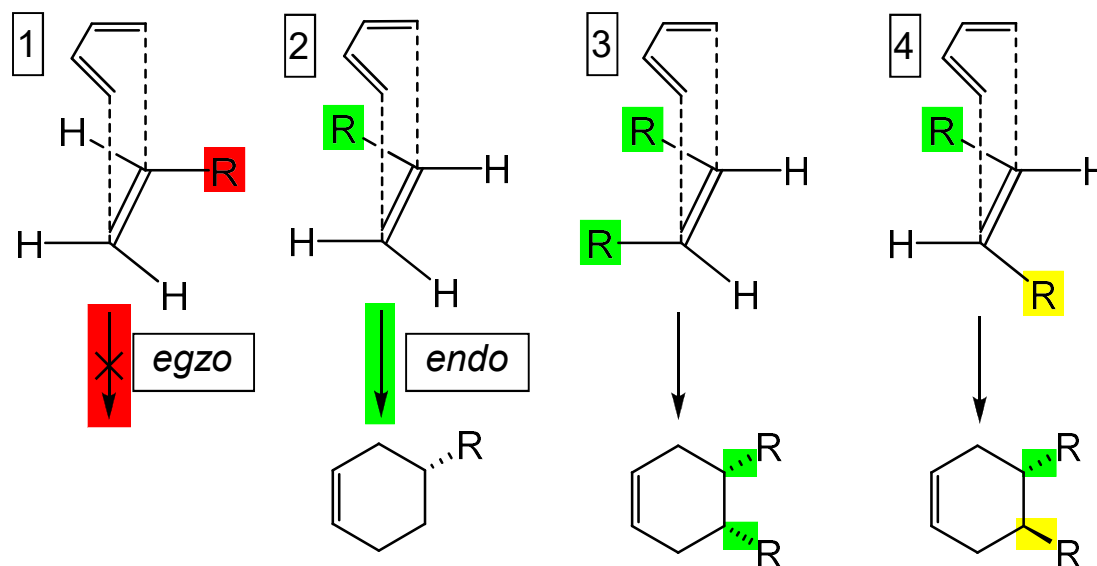
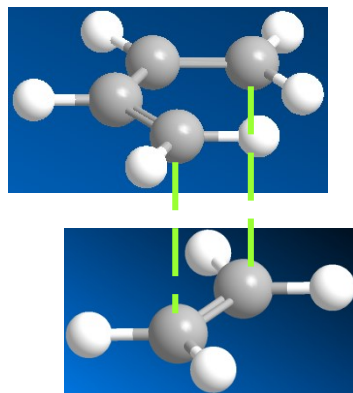
8.15. Reakcja Dielsa-Aldera – przebieg reakcji



Najlepiej, kiedy w dienofilu
R jest grupą elektroakceptorową:

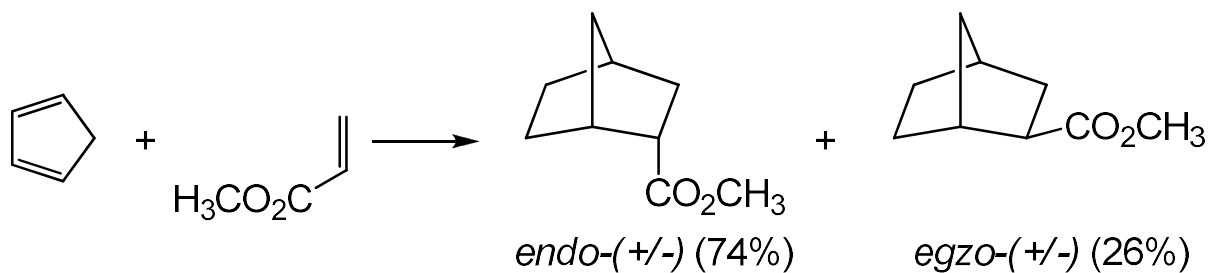
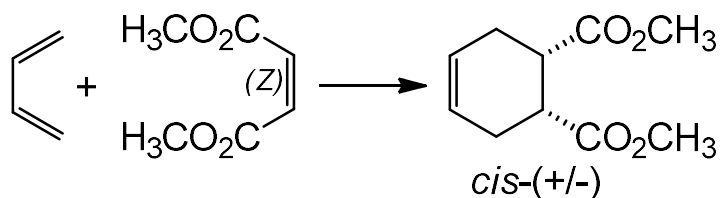


8.16. Reakcja Dielsa-Aldera – stereochemia reakcji



- *syn* – addycja
- *endo* – addycja
- zachowanie konfiguracji alkenu
- zachowanie konfiguracji dienu

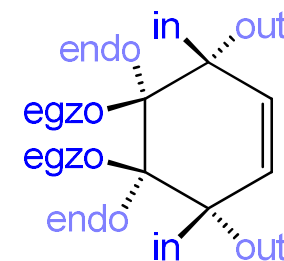
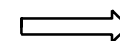
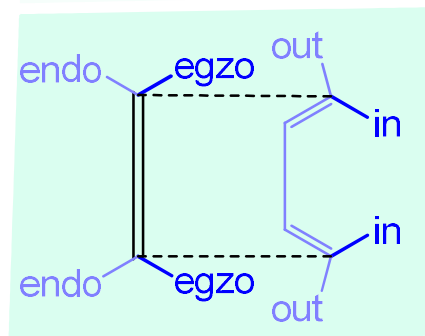
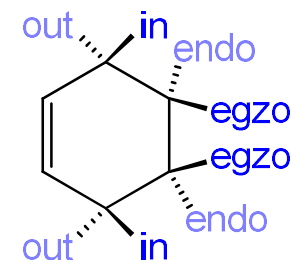
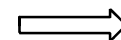
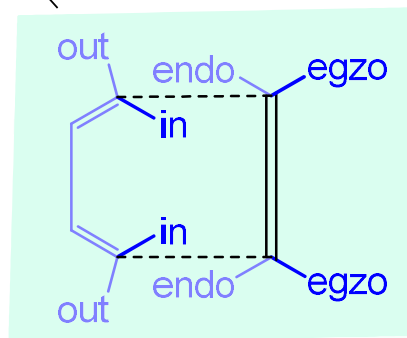
plus odpowiednie enancjomery z ataku „alken nad dienem”;
rezultat: powstają odpowiednie **racematy**



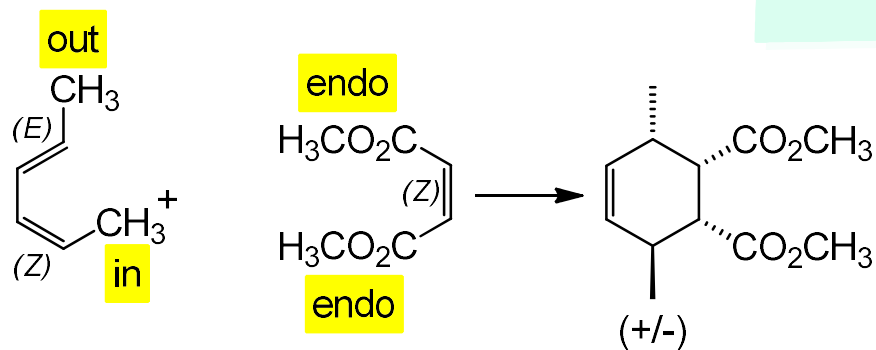
Uzupełnienie

Stereochemia reakcji Dielsa-Aldera

- reagujące cząsteczki ustawione \perp do obserwatora
- płaszczyzna przechodzi przez at. C biorące udział w reakcji (czarny kolor)
- ciemne podstawniki są przed płaszczyzną
- jasne podstawniki są za płaszczyzną



powstają enancjomery



podstawniki w dienie:

- in* – wewnątrz konturu układu sprzężonego
- out* – na zewnątrz konturu układu sprzężonego

podstawniki w dienofilu:

- endo* - w obrębie konturu układu sprzężonego w trakcie reakcji
- egzo* - poza konturem układu sprzężonego w trakcie reakcji