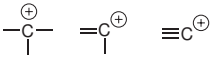
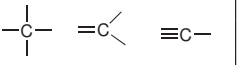
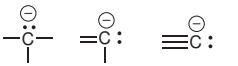
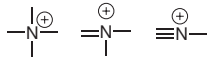
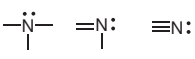
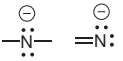
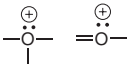
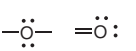
2. Polarita vazeb, rezonance, indukční a mezomerní efekty

Oktetové pravidlo je užitečné pro prvky druhé periody (C, N, O) a halogeny. **Formální náboj** atomu určíme jako rozdíl počtu valenčních elektronů prvku a počtu elektronů, které daný prvek nese ve sloučenině (počítáme 2 elektrony za nevazebný elektronový pár, 1 elektron za vazebný elektronový pár).

Prvek	Formální náboj		
	+1	**0**	**-1**
B			
C			
N			
O			
X			

Známe (často jako elektrofily reagující) sloučeniny se *sextetovými* atomy:

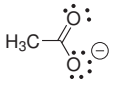
(oxid uhelnatý, karbeny, isonitrily)

(nitreny)

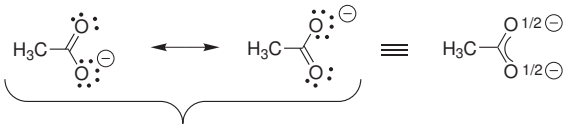
Rezonanční struktury

Vlastnosti (např. reaktivita) některých molekul nemohou být dostatečně popsány jedním klasickým elektronovým vzorcem. Skutečnou strukturu a rozložení elektronové hustoty v konjugovaných π systémech je možno popsat jako kombinaci/hybrid několika vzorců – *rezonančních struktur* (dříve mezomerních), které vystihují krajní polarizaci elektronové hustoty v konjugovaném systému. Samotná rezonanční struktura není skutečnou molekulou, je to jen výsledek formálního posunu elektronů v konjugovaných π orbitalech.

V případě acetátového aniontu:



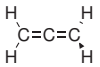
Klasický Lewisův vzorec pro acetátový anion naznačuje, že v molekule jsou dva druhy atomů kyslíku, jeden nabitý a poutaný jednoduchou vazbou, druhý neutrální a vázaný dvojnou vazbou. Ve skutečnosti je záporný náboj rovnoměrně rozdělen mezi atomy kyslíku a délky obou vazeb C–O jsou stejné:



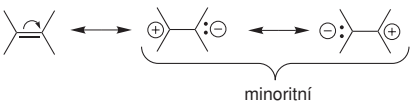
Skutečná molekula je kombinací (průměrem) těchto struktur

Pravidla pro psaní rezonančních struktur:

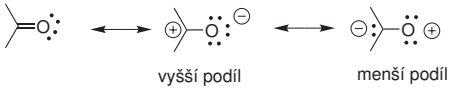
- Hybrid je stabilnější než všechny rezonanční struktury, ze kterých se skládá.
- Delokalizace elektronu ve větším π orbitalu znamená snížení energie a zvyšení stability, počet možných rezonančních struktur je přímo úměrný velikosti π systému. Čím více rezonančních struktur napíšeme, tím by měla být částice stabilnější.
- Posuny se týkají jen elektronů v *konjugovaných* π vazbách a p orbitalech. Nedochází k přerušení σ vazeb.
- Musí docházet k překryvu π a p orbitalů, které zapojujeme do rezonance (musí tvořit konjugovaný systém). Např. v allenu π vazby jsou na sebe kolmé a nejsou v konjugaci:



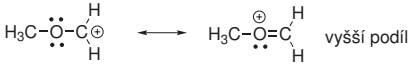
- Vznik oddělených nábojů snižuje výhodnost struktury, tím se snižuje její příspěvek k výslednému hybridu.



- Pravděpodobnější jsou struktury, ve kterých je záporný náboj lokalizován na elektronegativnějším atomu a kladný náboj na elektropozitivnějším atomu.



- Rezonanční struktura, ve které mají všechny atomy elektronový oktet, jsou většinou pravděpodobnější než struktury s elektronovým sextetem.



- Rezonanční struktury se oddělují jednoduchou oboustrannou šipkou.

Indukční efekt

Posun elektronové hustoty σ *vazby* vyvolaný elektronegativitou skupin a atomů.

Elektronakceptorní (I−)	Elektrondonorní (I+)
—X, —NH_2, —SO_2R, —OCH_3, —COR, —NO_2, —CN, —NH_3^+	—Alkyl, —CH_3, —O^-, —S^-, —$Si(CH_3)_3$

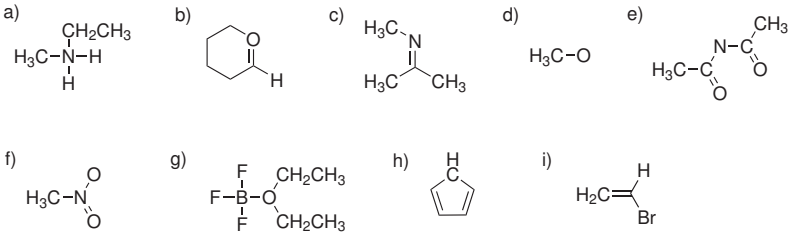
Mezomerní efekt

Posun elektronové hustoty π *vazeb* vlivem atomů nebo substituentů, které se mohou zapojit do konjugace s tímto π systémem. Obecně je *mezomerní efekt silnější než indukční efekt.*

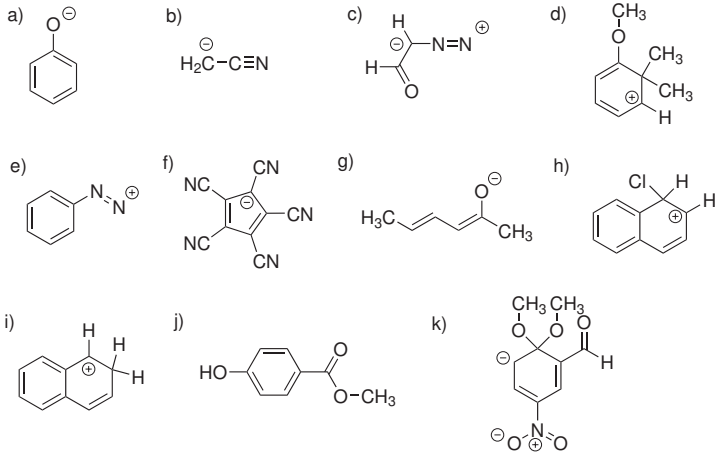
Elektroakceptorní (M−)	Elektrondonorní (M+)
—C(=O)—R, —C(=O)—OR, —C(=O)—NH_2, —NO_2 (R = alkyl nebo H), —C≡N	—X: (X = F, Cl, Br, I), —N(R)R (R = alkyl nebo H), —O—R, —S—R

Příklady:

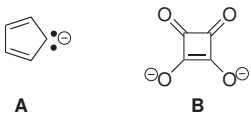
1. Doplňte volné elektronové páry a náboje k atomům v následujících strukturách za předpokladu, že všechny atomy kromě atomů vodíku mají elektronový oktet!



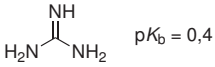
2. Doplňte volné elektronové páry a napište rezonanční struktury!



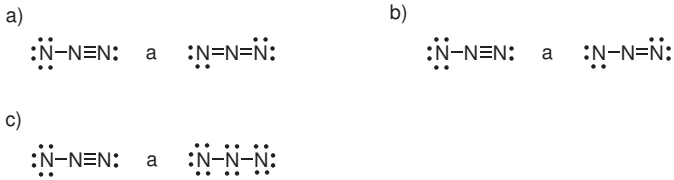
3. Jaké je rozložení náboje v cyklopentadienylovém aniontu **A** a dianiontu kyseliny čtvercové **B**?



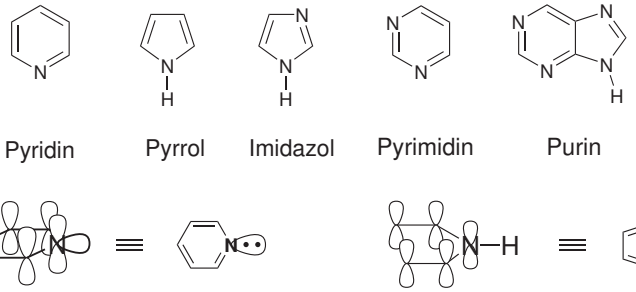
4. Vysvětlete vysokou bazicitu guanidinu (pK_b amoniaku je 4,76, pK_b OH^- je −1,74). Který z atomů dusíku bude přednostně protonován?



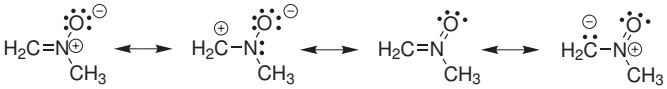
5. U každého z následujících párů částic doplňte k atomům formální náboj a určete, zda se jedná o rezonanční struktury jedné molekuly nebo různé sloučeniny!



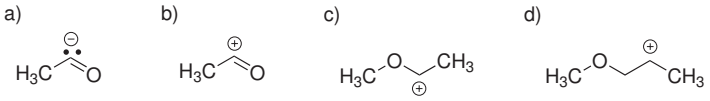
6. Pokuste se napsat co největší počet rezonančních struktur následujících heterocyklických sloučenin! Pečlivě zvažujte, zda se volný elektronový pár na atomu dusíku může zapojit do konjugace!



7. Jedna z uvedených rezonančních struktur nitronu je chybná. Identifikujte ji a uveďte důvod, proč je chybná!



8. Napište rezonanční struktury následujících částic a zhodnoťte, jak atom kyslíku přispívá k jejich stabilizaci!



9. Kyselina octová se vůči silným kyselinám chová jako báze. Který ze dvou atomů kyslíků bude přednostně protonován?

10. Pokuste se odhadnout orientaci dipólového momentu v molekule:

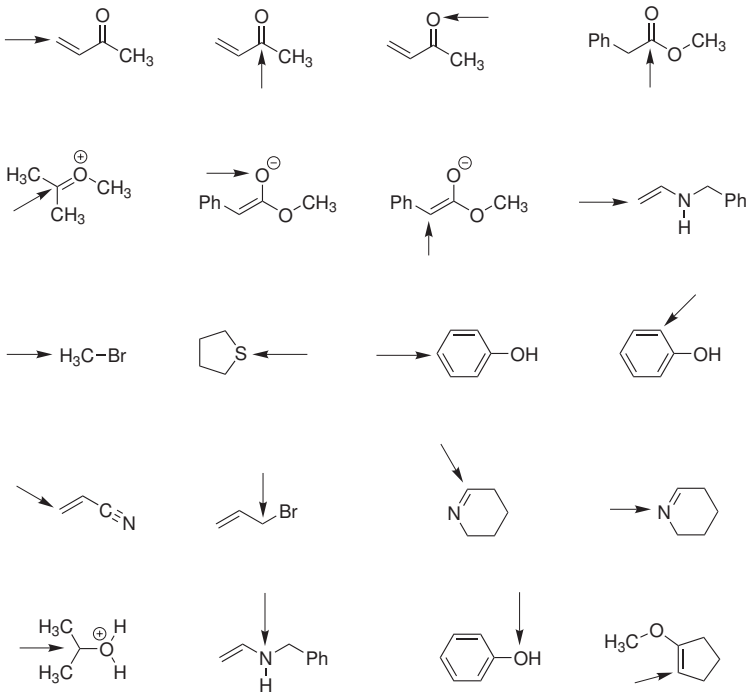
    (a) Pyridinu

    (b) Chlormethanu

    (c) Tetrachlormethanu

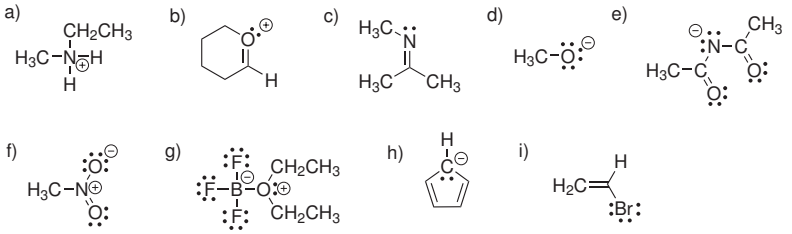
    (d) Acetonitrilu (ethannitrilu)

11. Určete, zda označené atomy v následujících strukturách budou přednostně atakovány nukleofily (Nu^-) nebo elektrofily (E^+).

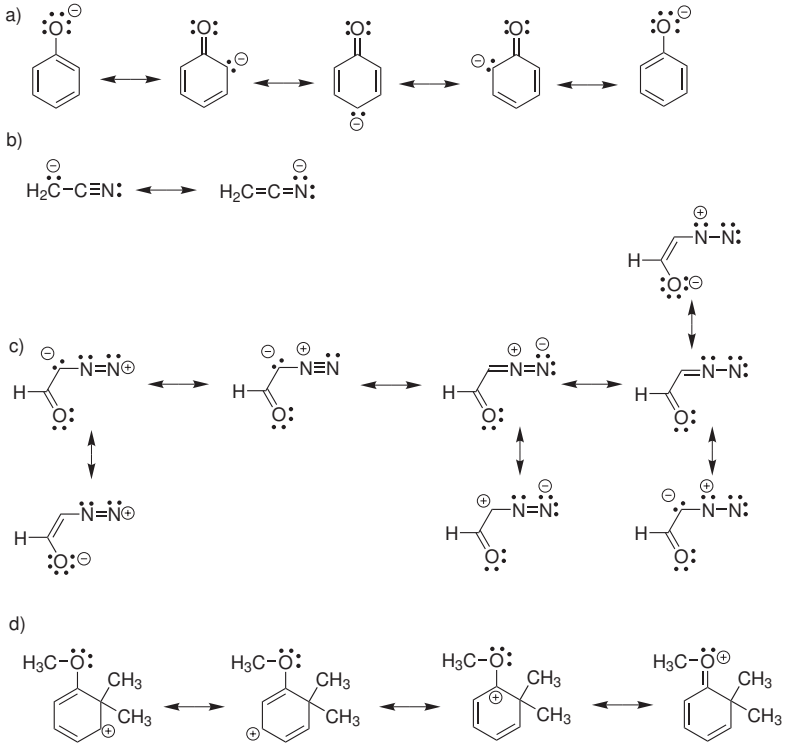


Autorské řešení příkladů:

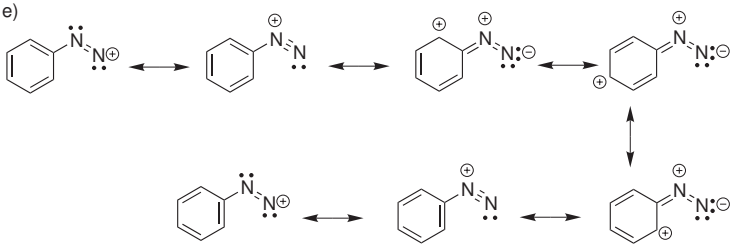
1. Doplnění volných elektronových párů a nábojů:



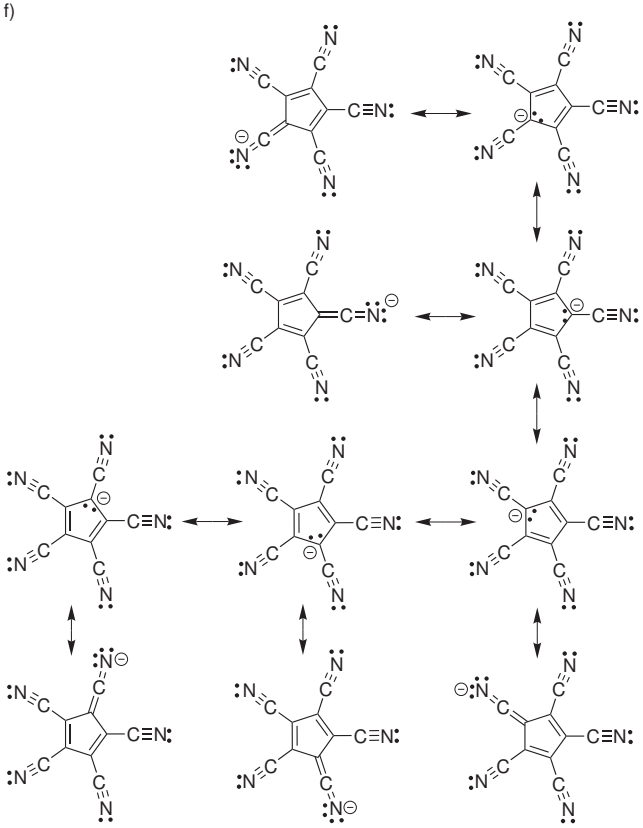
2. Řešení:



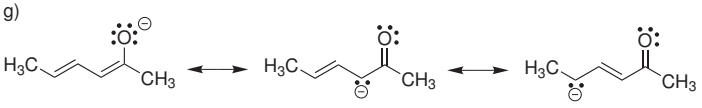
e)



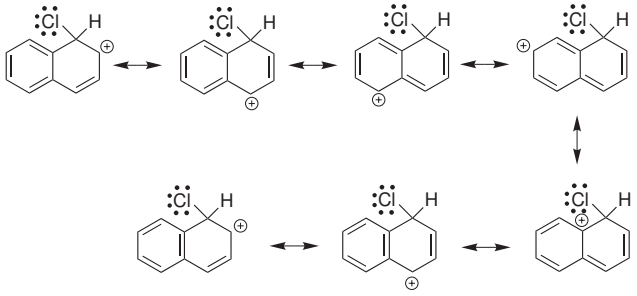
f)



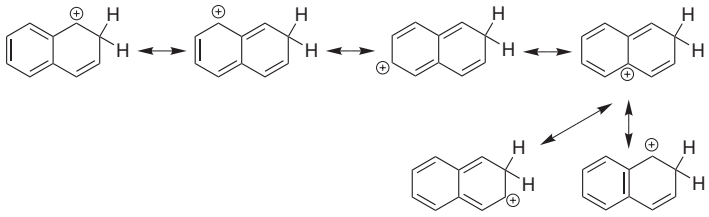
g)



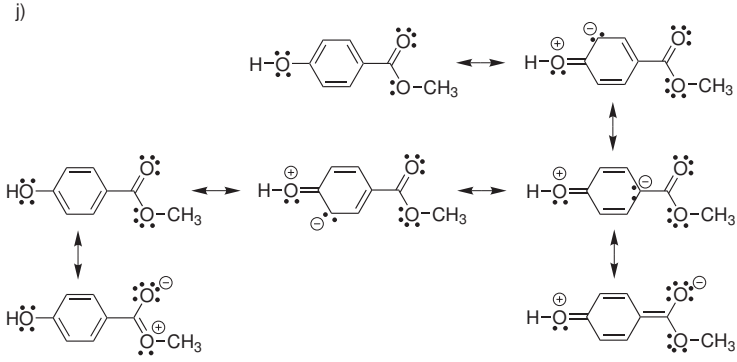
h)

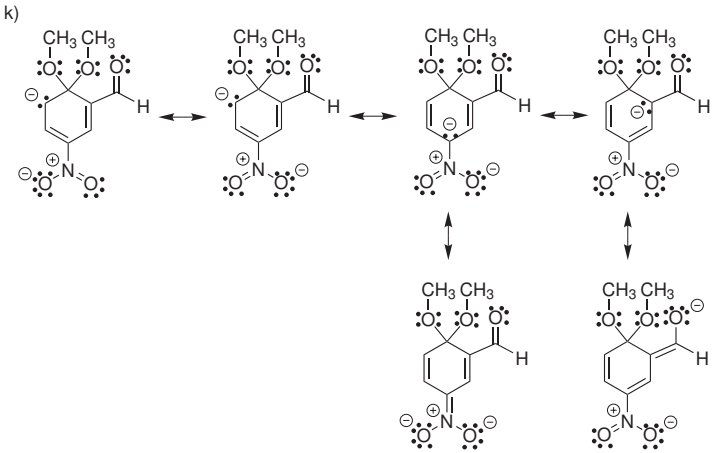


i)

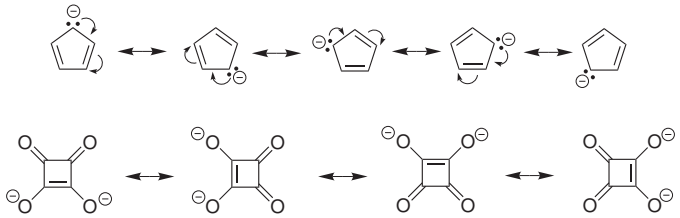


j)

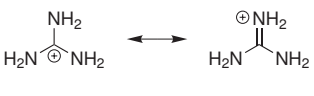


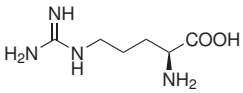


3. Cyklopentadienylový anion **A** obsahuje cyklický konjugovaný π systém, složený z pěti p orbitalů a obsazený šesti elektrony, který je aromatický. Elektronová hustota je v něm rovnoměrně rozdělena mezi všechny atomy uhlíku, každý atom nese 1/5 záporného náboje. Vysoká stabilita aromatického aniontu vysvětluje výraznou kyselost jeho konjugované kyseliny cyklopenta-1,3-dienu ($\mathrm{p}K_\mathrm{a} = 15{,}5$) ve srovnání s ostatními uhlovodíky ($\mathrm{p}K_\mathrm{a}$ řádově 40). Cyklopenta-1,3-dien-1,2,3,4,5-pentakarbonitril (příklad 2f) je dokonce jednou z nejsilnějších organických kyselin ($\mathrm{p}K_\mathrm{a} = -11$). V dianiontu kyseliny čtvercové **B** je elektronová hustota symetricky rozdělena mezi C–O skupiny. Všechny vazby C–C a C–O jsou rovnocenné.

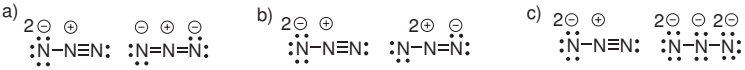


4. Protonací dusíku ve skupině =NH vzniká vysoce symetrický stabilní kation, v němž je kladný náboj stabilizován konjugací se třemi -NH_2 skupinami s M+ efektem. Všechny vazby C–N jsou v kationtu stejně dlouhé. Guanidinová jednotka je součástí biogenní aminokyseliny argininu.

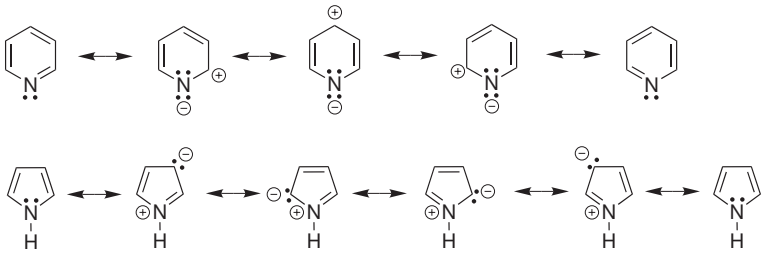




5. a) Obě rezonanční struktury reprezentují azidový aniont; b) dvě různé částice; c) dvě různé částice.



6. V molekulách pyridinu a pyrimidinu je volný elektronový pár na atomech dusíku orientován kolmo k *p*-orbitalům tvořícím aromatický systém a nezapojuje se tedy do konjugace. Ze stejného důvodu se do konjugace nezapojuje nevazebný elektronový pár na =N– atomu dusíku v imidazolu. Elektronový pár na druhém atomu dusíku imidazolu (>N–H) je, podobně jako v molekule pyrrolu, součástí cyklického aromatického systému tvořeného pěti *p*-orbitaly a obsazeného šesti elektrony.



S využitím těchto znalostí snadno odvodíme rezonanční struktury imidazolu, pyrimidinu a purinu.

7. Chybná je třetí rezonanční struktura, v níž dochází k překročení elektronového oktetu na atomu dusíku.

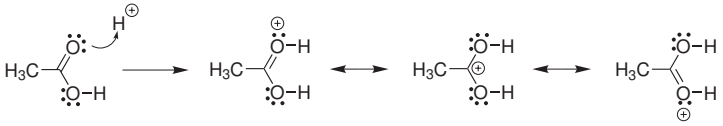
8. (a) Elektronový pár na atomu uhlíku v acetylaniontu se nemůže zapojit do konjugace s orbitaly na atomu kyslíku, protože by došlo k překročení oktetu na kyslíku. Kyslík v tomto případě může stabilizovat záporný náboj pouze svým I– efektem.

   (b) V případě acetylkationtu dochází k překryvu prázdného *p*-orbitalu na atomu uhlíku s nevazebným elektronovým párem na atomu kyslíku. Tento překryv kation stabilizuje.

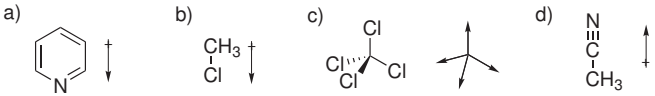
(c) Podobně se může volný elektronový pár na atomu kyslíku -OR skupiny konjugovat s prázdným *p*-orbitalem na sousedním atomu uhlíku. Tato interakce kation stabilizuje (-OR skupina má M+ efekt).

(d) V případě 2-methoxyalkylkationtu se nemůže uplatnit M+ efekt skupiny -OR, naopak kyslík svým I− efektem bude přes dvě σ vazby destabilizovat kladný náboj.

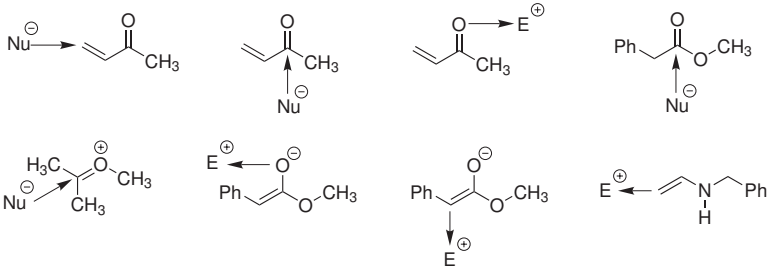
9. Přednostně bude protonován kyslík karbonylové skupiny:

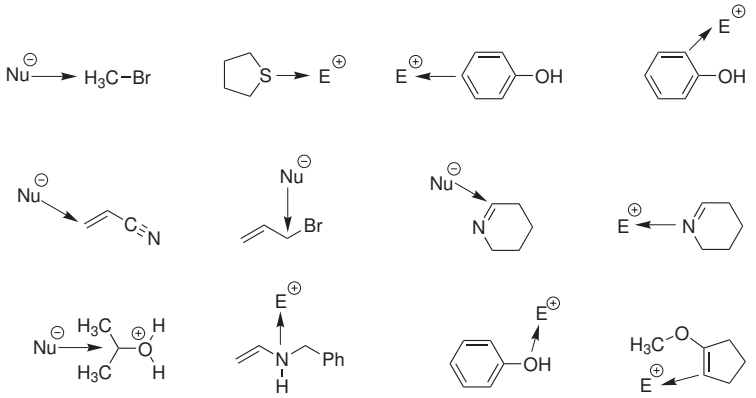


10. Molekula tetrachlormethanu nemá vnější dipólový moment, součet vektorů dipólových momentů jednotlivých polárních vazeb je nulový.



11. Řešení:




Nu
H3C–Br
S
E
E
OH
E
OH
Nu
C
N
Nu
Br
Nu
N
E
N
Nu
H3C
H3C
O
H
H
E
N
H
Ph
E
OH
H3C
O
E