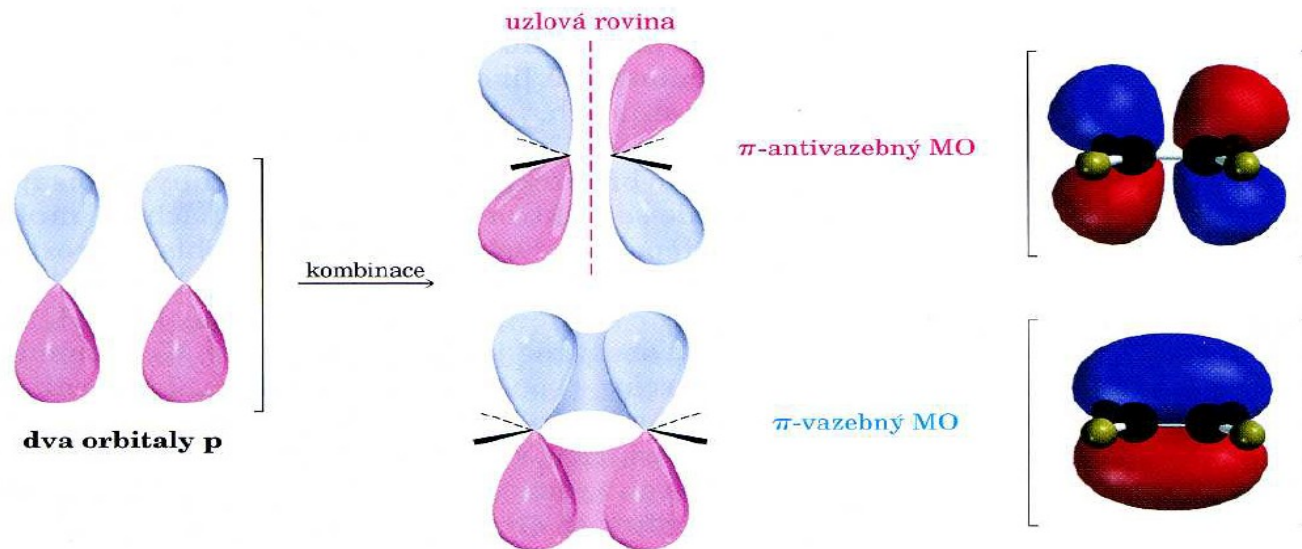


Aromatické uhlovodíky

Delokalizace, konjugace a mezomerní (rezonanční) struktury

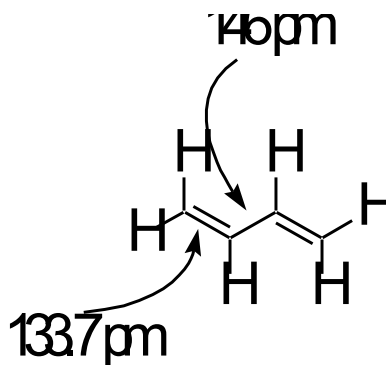
Rozložení elektronů v (organických) molekulách

Molekulové orbitály π -vazby

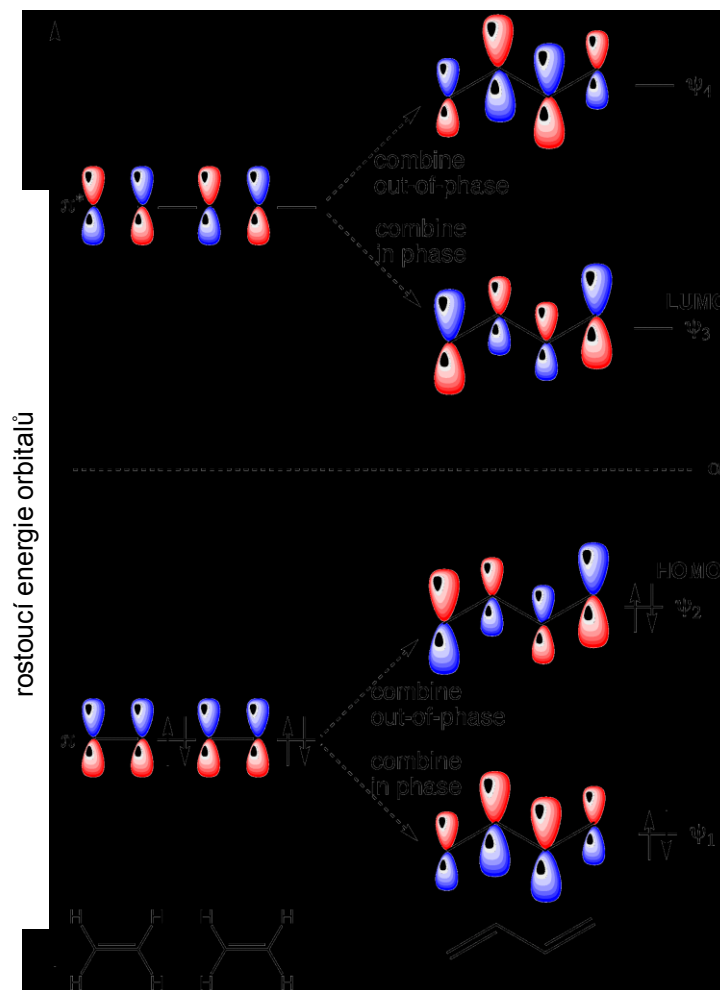
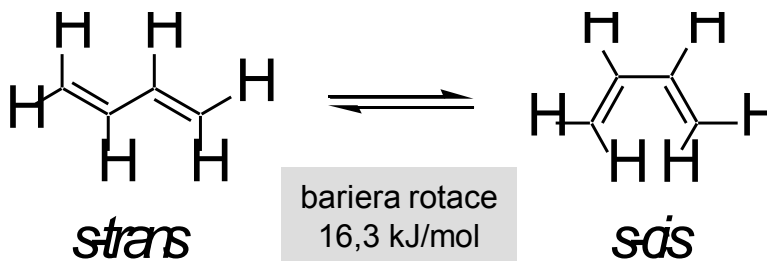


<http://www.chemtube3d.com/orbitals-s.htm>

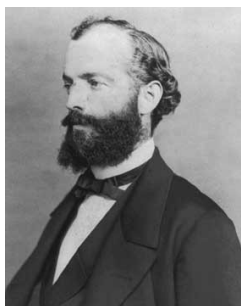
Molekulové orbitály 1,3-butadienu



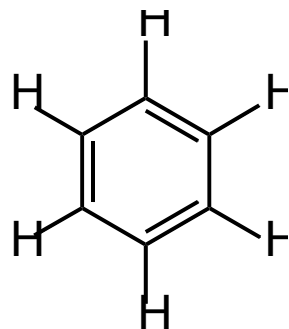
Delokalizace π -elektronů –
delokalizační energie ~ 35 kJ/mol



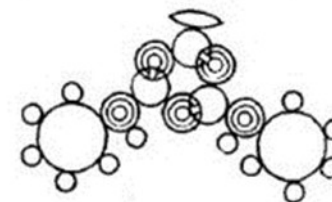
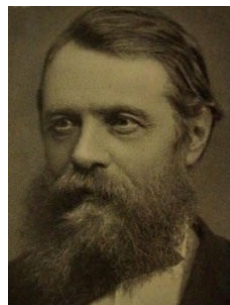
Struktura benzenu C₆H₆



Library of Congress



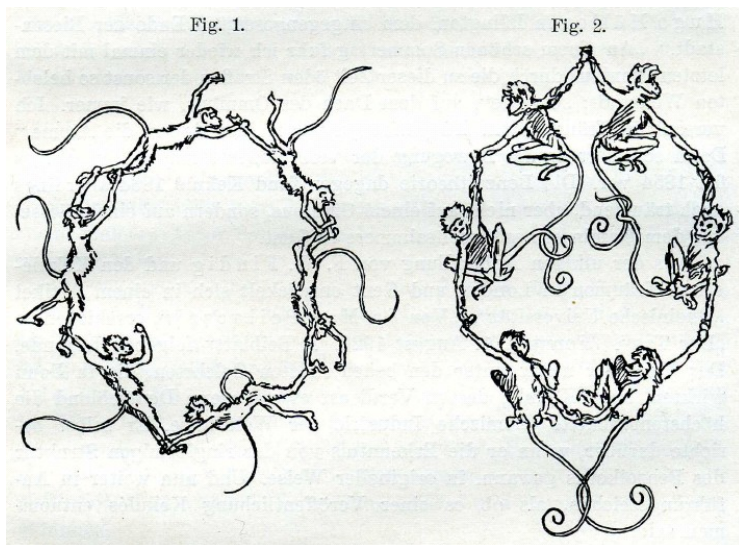
1865



Loschmidt 1861

Fridrich August Kekulé
1829 - 1896

Johann Josef Loschmidt
1821 - 1895



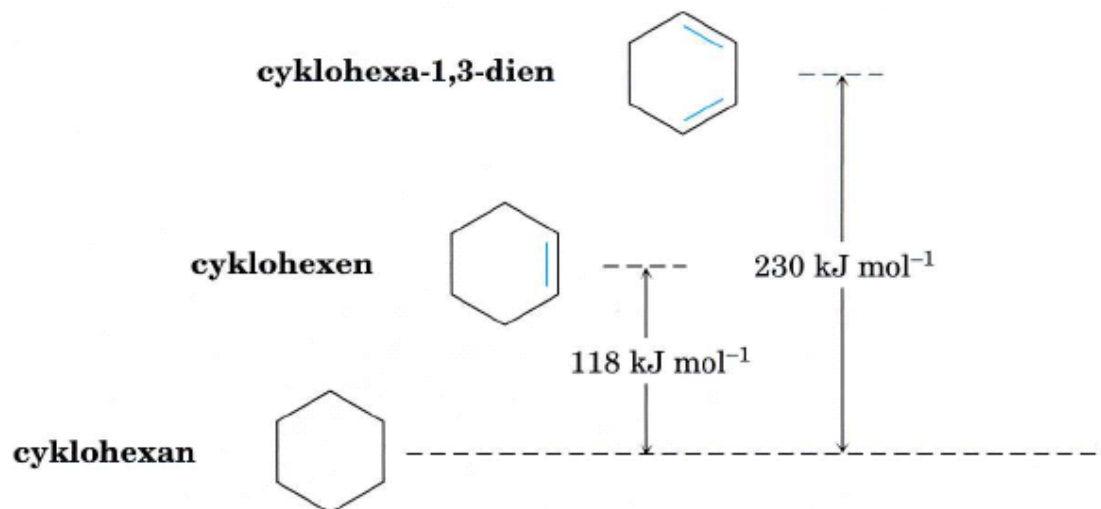
- Symetrie D_{6h}
- Délky vazeb: C-C 139 pm
C-H
109 pm

(C-C 147 pm)
(C=C 135 pm)

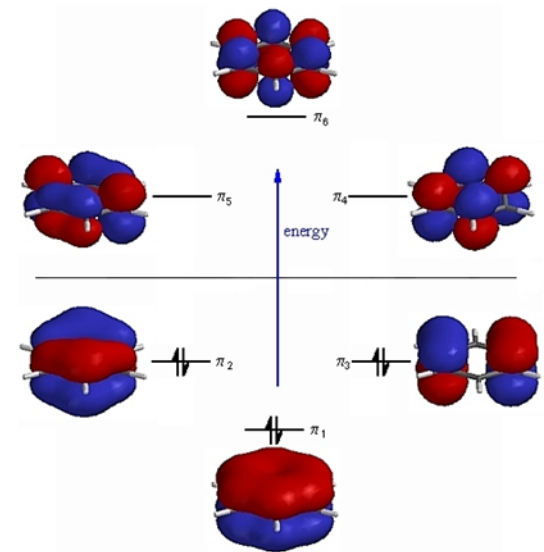
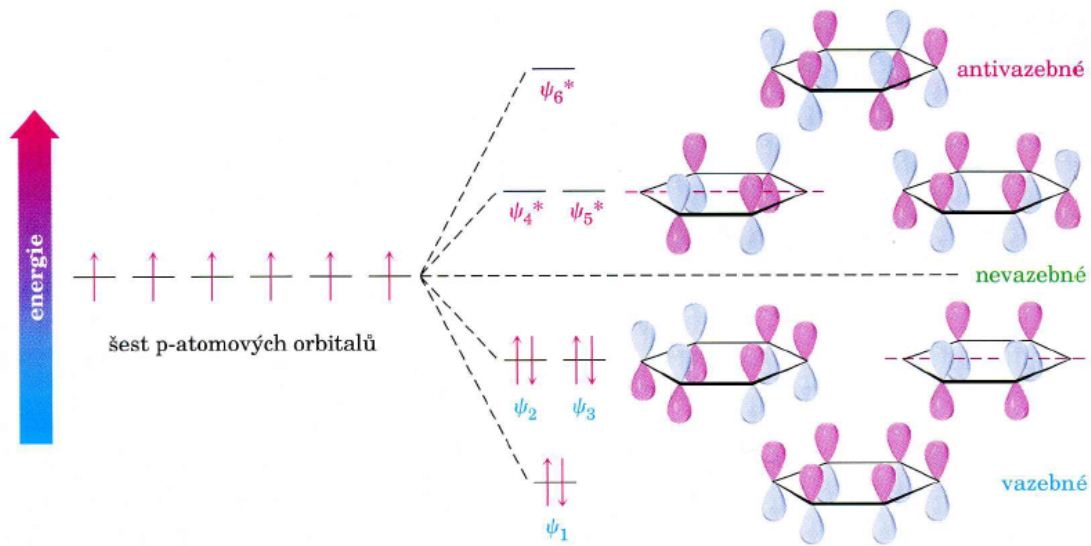
*Berichte der Deutschen durstigen Chemischen
Gesellschaft 20. Sept. 1886*

Neobvyklá stabilita a reaktivita benzenu

hydrogenační teplo



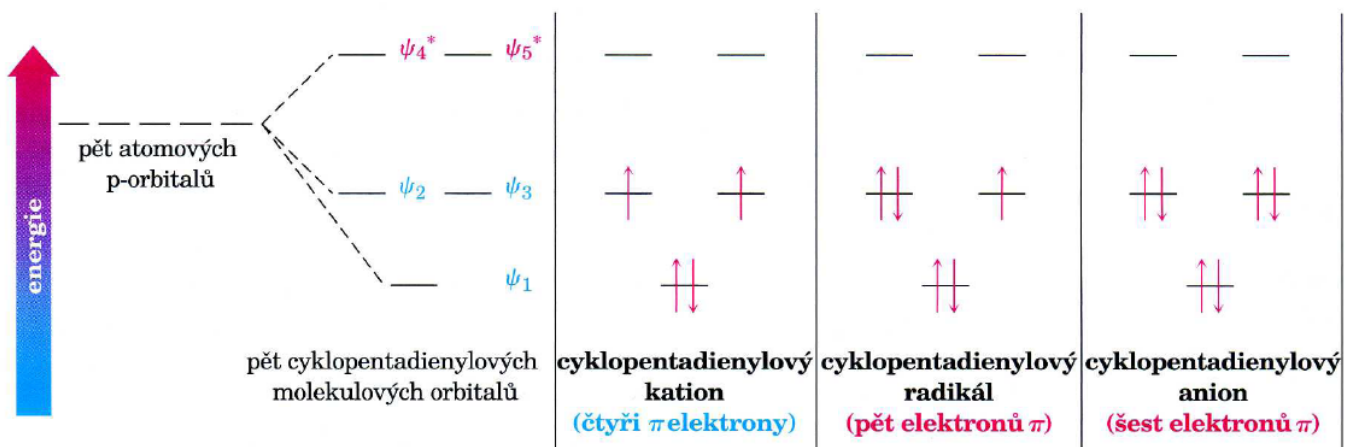
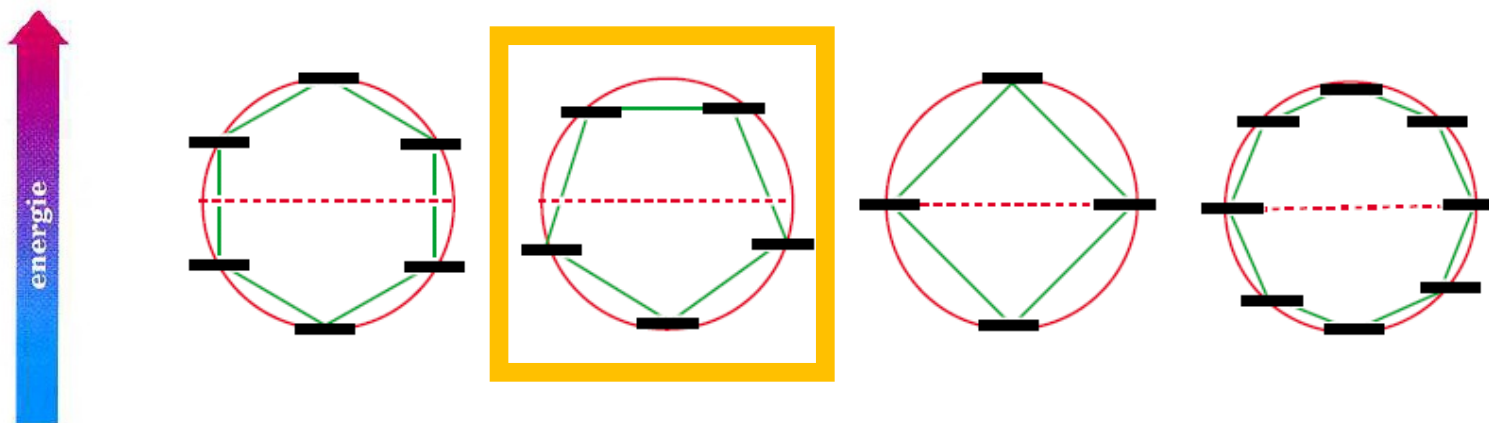
Molekulové orbitály benzenu



Hückelova podmínka:

Počet elektronů v konjugaci je roven číslu $4n + 2$, kde n je přirozené číslo nebo 0.

Proč $4n + 2$?

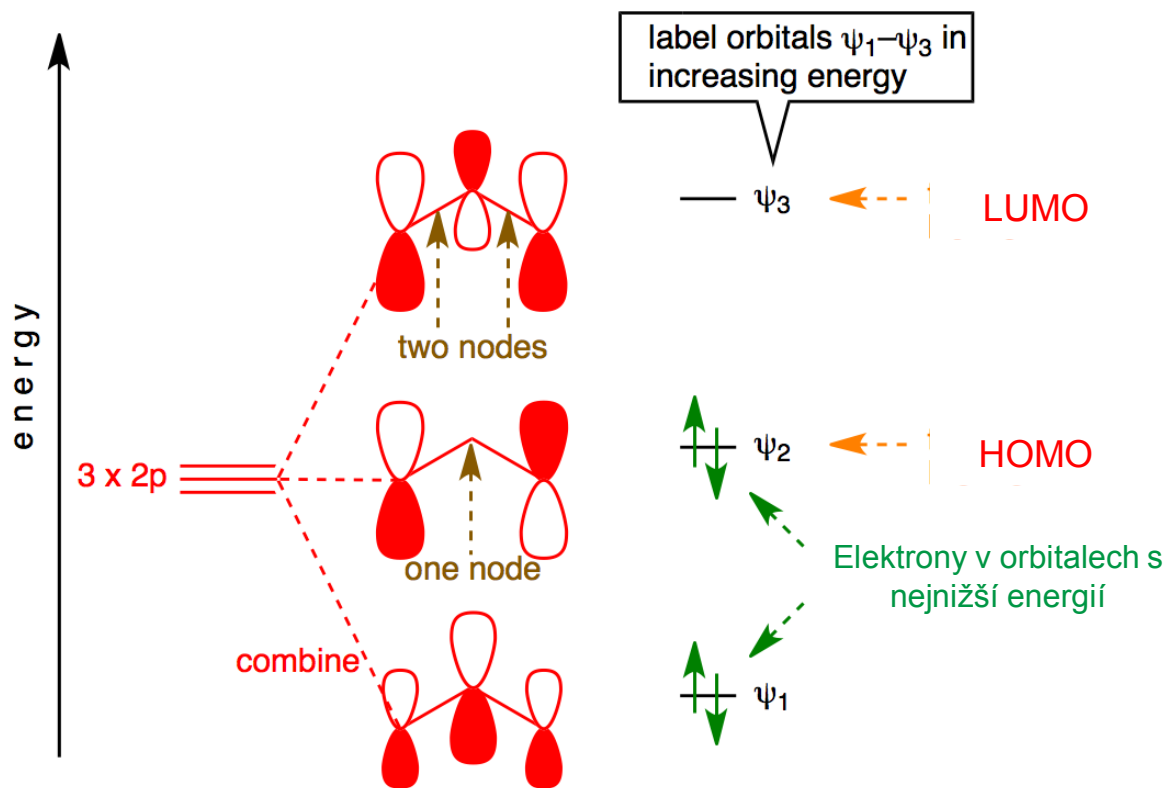


Delokalizace allylového systému

anion

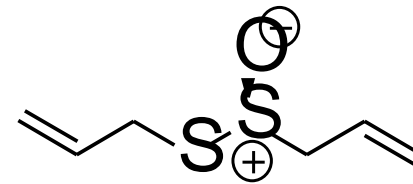
kation

radikál

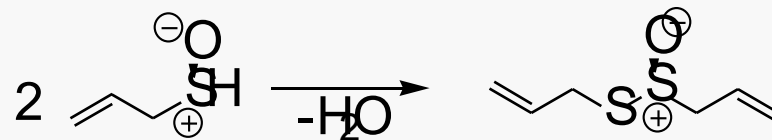
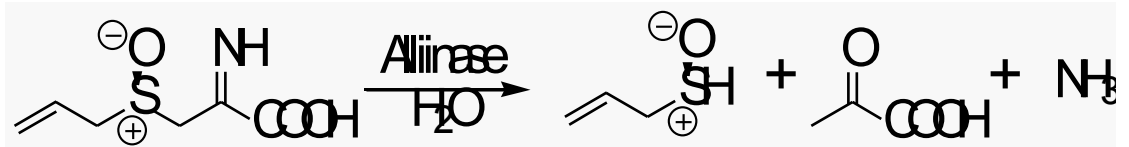


Allyl, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$

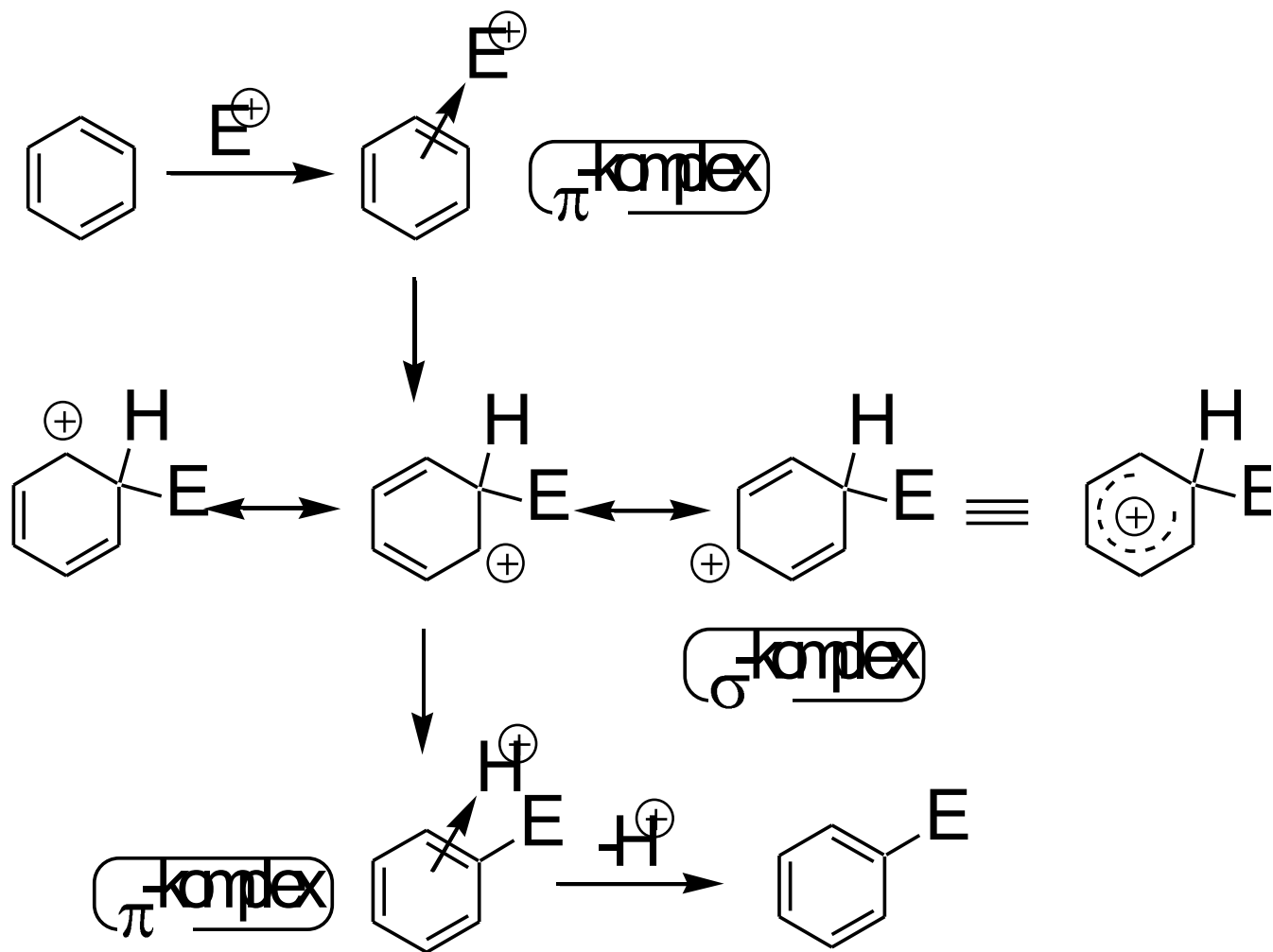
Česnek kuchyňský
(*Allium sativum*)



Allicin



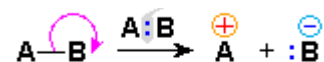
Substituce elektrofilní aromatická S_{EAr}



Používání zahnutých šipek v mechanismech

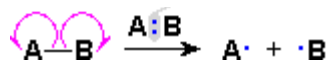
(<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/react1.htm#rx2>)

Pohyb elektronového páru



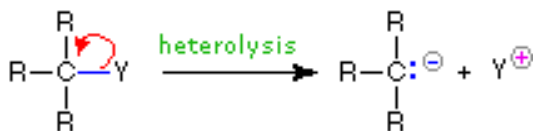
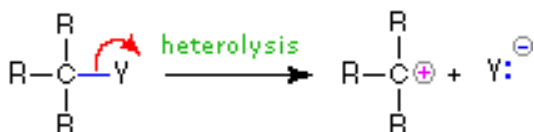
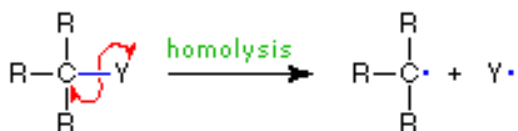
heterolýza

Pohyb nepárového elektronu

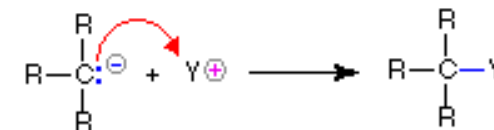
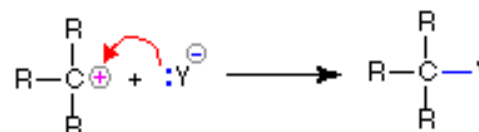
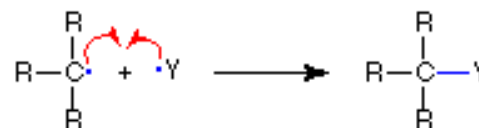


homolýza

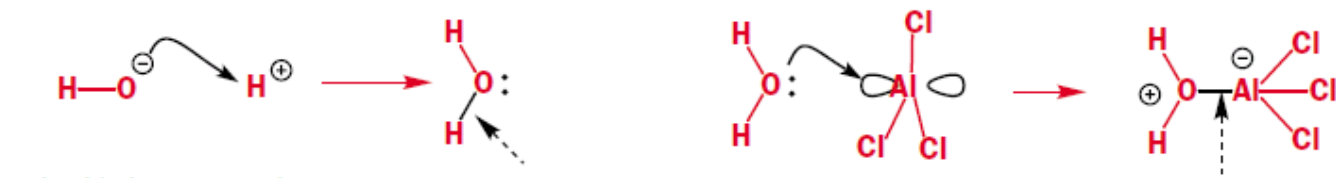
štěpení vazby



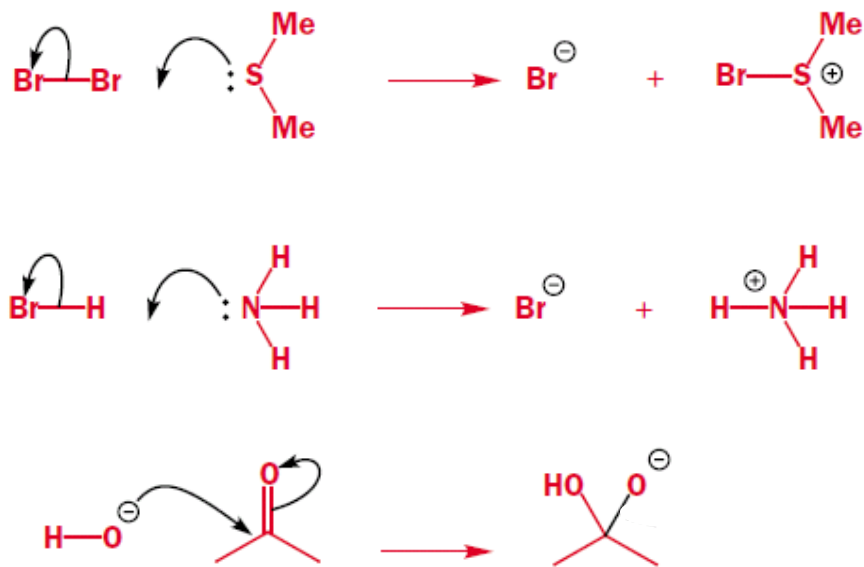
vznik vazby



Zahnuté šipky vyjadřují pohyb elektronového páru z obsazeného orbitalu (nukleofilu) do volného orbitalu (elektrofilu).



Prázdným orbitalem může být antivazebný orbital:



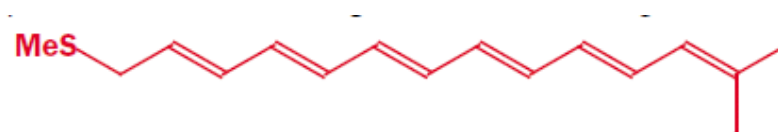
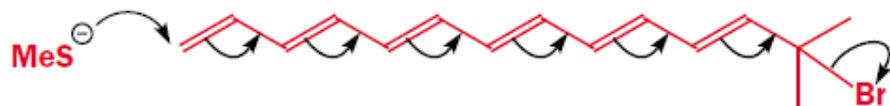
Zdrojem elektronů může být π -vazba:



i σ -vazba:

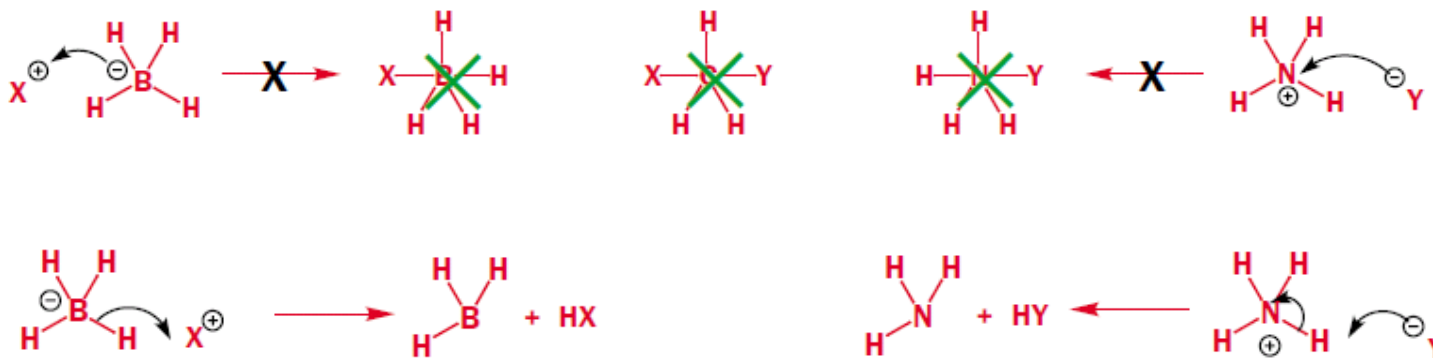


Pomocí zahnutých šipek lze vyjádřit i posun elektronů v molekule:



Poznámky:

- Jestliže záporně nabitý nukleofil odevzdává elektronový pár, stává se neutrálním.
- Jestliže kladně nabitý elektrofil získává elektronový pár, stává se neutrálním.
- Oktetové pravidlo. Atomy druhé periody nemohou mít více jak 8 valenčních elektronů (oktetové pravidlo).
Směřuje-li šipka k neutrálnímu atomu H, C, N nebo O, musí se některá ze stávajících vazeb tohoto atomu rozštěpit.



Shrnutí:

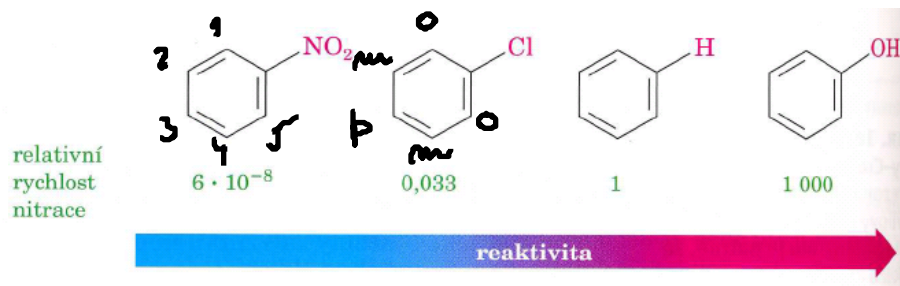
- Zahnutá šipka ukazuje směr pohybu elektronového páru
- začátek šipky indikuje zdroj elektronů, zaplněný orbital HOMO (nevazebný pár, vazbu π nebo σ)
- špička šipky směřuje ke konečnému cíli elektronového páru :
 - elektronegativní atom stabilizující záporný náboj (odstupující skupina)
 - prázdný orbital LUMO (vzniká-li nová vazba)
 - antivazebný orbital zanikající vazby
- celkový náboj se v reakci zachovává

Návod ke znázorňování reakčního mechanismu pomocí zahnutých šipek:

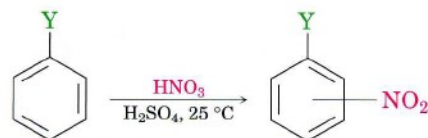
- Určit nukleofilní a elektrofilní atomy.
- Označit volné elektronové páry nukleofilů.
- Zapsat molekuly v takovém uspořádání, které umožňuje reakci.
- Zahnuté šipky vždy směřují stejným směrem (nikdy směřují špičkami k sobě).
- Jestliže se tvoří nová vazba k neutrálnímu H, C, N a O, ve stejném kroku jiná stávající zaniká.
- Zřetelně znázorňovat náboje reaktantů i meziproductů.
- Sledovat zachování náboje v reakci.

Substituční efekty – regioselektivita S_EAr na substituovaných benzenech

Reaktivita

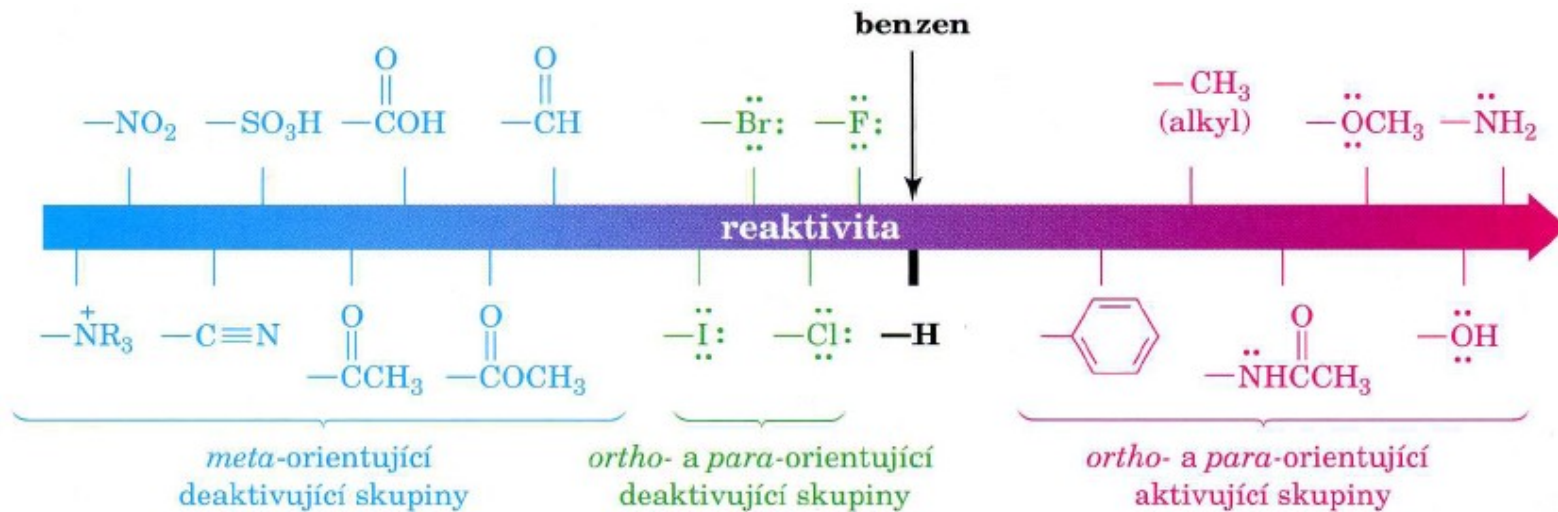


Regioselektivita

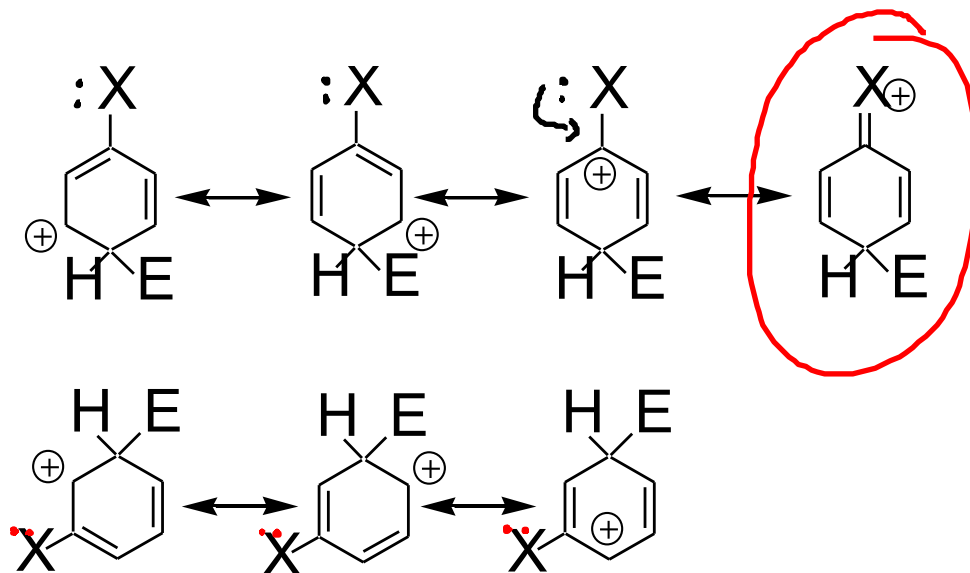
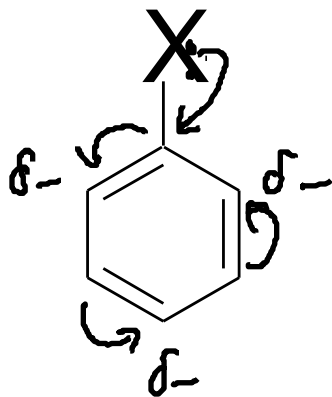


	Produkt (%)				Produkt (%)		
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>		<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
meta-orientující deaktivující skupiny				ortho- a para-orientující deaktivující skupiny			
$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	2	87	11	$-\text{F}$	13	1	86
$-\text{NO}_2$	7	91	2	$-\text{Cl}$	35	1	64
$-\text{COOH}$	22	76	2	$-\text{Br}$	43	1	56
$-\text{CN}$	17	81	2	$-\text{I}$	45	1	54
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	28	66	6	ortho- a para-orientující aktivující skupiny			
$-\text{COCH}_3$	26	72	2	$-\text{CH}_3$	63	3	34
$-\text{CHO}$	19	72	9	$-\ddot{\text{O}}\text{H}$	50	0	50
				$-\text{NHCOCH}_3$	19	2	79

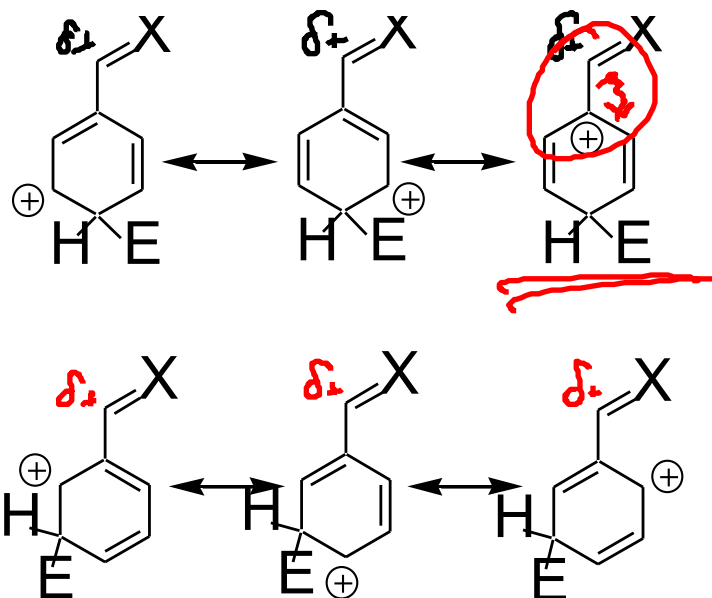
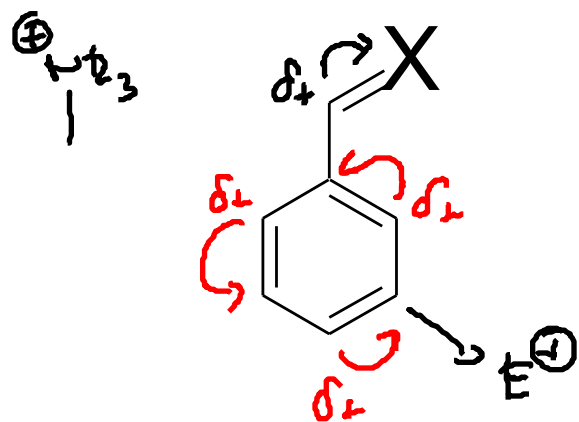
Klasifikace substituentů



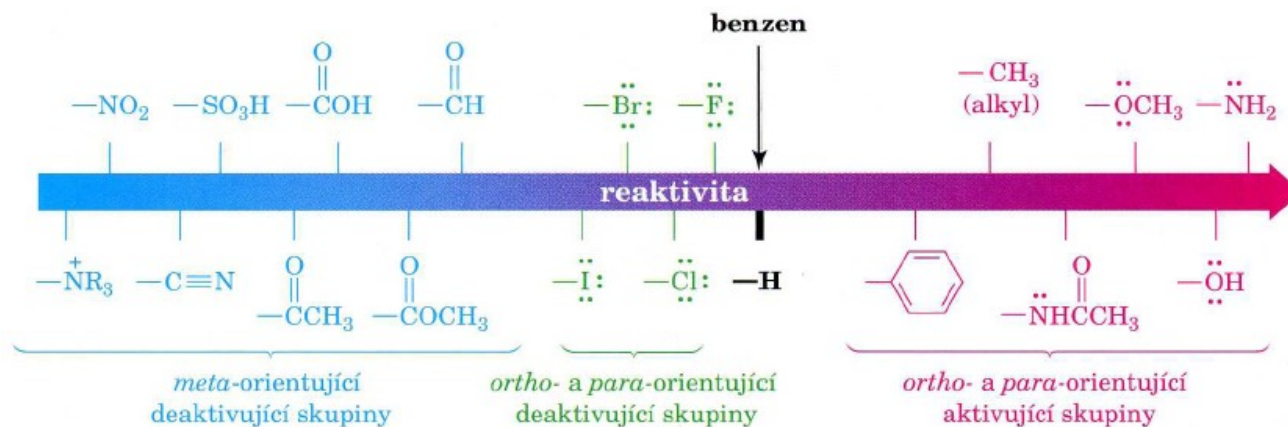
Vysvětlení reaktivity a regioselectivity pomocí elektronových efektů a konjugace



Vysvětlení reaktivity a regioselectivity pomocí elektronových efektů a konjugace



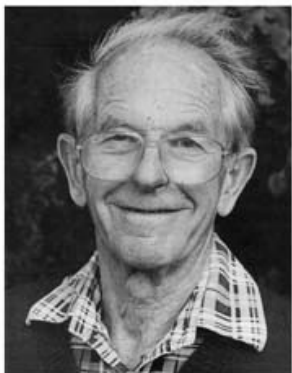
SHRNUTÍ



Substituent	Reaktivita	Orientace	Induktivní efekt	Rezonanční (mezomerní) efekt
$-\text{CH}_3$	aktivující	<i>ortho, para</i>	slabý; elektrondonorní	žádný
$-\ddot{\text{O}}\text{H},$ $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$	aktivující	<i>ortho, para</i>	slabý; elektronakceptorní	silný; elektrondonorní
$-\ddot{\text{F}}:, -\ddot{\text{Cl}}:,$ $-\ddot{\text{Br}}:, -\ddot{\text{I}}:$	deaktivující	<i>ortho, para</i>	silný; elektronakceptorní	slabý; elektrondonorní
$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$	deaktivující	<i>meta</i>	silný; elektronakceptorní	žádný
$-\text{NO}_2, -\text{CN},$ $-\text{CHO}, -\text{COOCH}_3,$ $-\text{COCH}_3, -\text{COOH}$	deaktivující	<i>meta</i>	silný; elektronakceptorní	silný; elektronakceptorní

NUKLEOFILNÍ AROMATICKÁ SUBSTITUCE

Adičně-eliminační mechanismus



Courtesy of Dr. F. Sanger, MRC, Cambridge.
Noncommercial, educational use only.

Frederick Sanger

Nobelova cena

1958 (Insulin)

1980 (strukturní metody)

