

3. EFECTE ELECTRONICE ÎN MOLECULELE ORGANICE

Cuprins:

1. Conjugarea
2. Aromaticitatea
3. Polarizarea legăturii chimice
4. Efectul inductiv
5. Efectul electromer
6. Efecte și reactivitate
7. Acizi și baze în chimia organică
8. Influența efectelor electronice asupra caracterului acido-bazic

Obiective:

1. Explicarea conceptelor de conjugare și aromaticitate
2. Explicarea efectelor electronice din moleculele organice și a influenței acestora asupra comportamentului chimic al compușilor organici.

3.1. Conjugarea

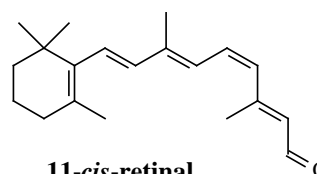
3.1.1. Introducere

În capitolul 2.1. au fost prezentate modalitățile prin care atomii de carbon, hibridizați identic sau diferit, pot forma legături, exclusiv σ dacă cei doi atomi implicați sunt hibridizați ambii sp^3 sau σ și π dacă atomii implicați sunt hibridizați sp^2 sau sp .

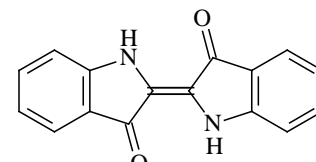
Practic nimic din ce ne înconjoară nu este lipsit de culoare – flori, cer, câmp de maci, noi înșine – și acest lucru se datorează faptului că lumina incidentă este absorbită sau reflectată – în totalitate sau parțial – de aceste obiecte. Iar în ochiul uman au loc o serie de reacții biochimice, determinate de anumite lungimi de undă, și care generează impulsuri electrice ce sunt transmise, prin intermediul nervului optic, spre creier unde sunt integrate și transformate în imagini. (Acest fenomen – văzul – va fi explicat mai pe larg în cap. 9.4.).

Substanța responsabilă pentru conversia radiației electromagnetice în impuls nervos este 11-*cis*-retinal (o aldehydă ce conține și o serie de duble legături și legături simple alternante).

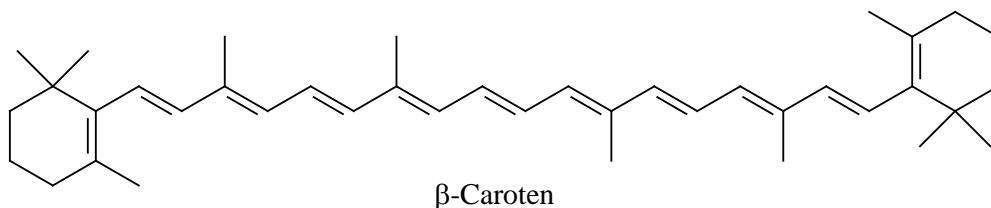
În majoritatea compușilor organici culoarea apare datorită existenței unor legături duble în molecule ce pot conține numai atomi de carbon și hidrogen, cum este de exemplu β -carotenul, colorantul responsabil pentru culoarea morcovului sau pot conține și alți heteroatomi, de exemplu azot în cazul indigoului.



11-*cis*-retinal



Indigo



β -Caroten

3.1.2. Etena (etilena)



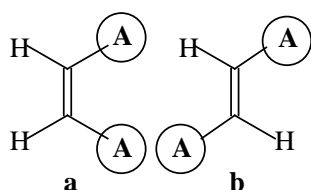
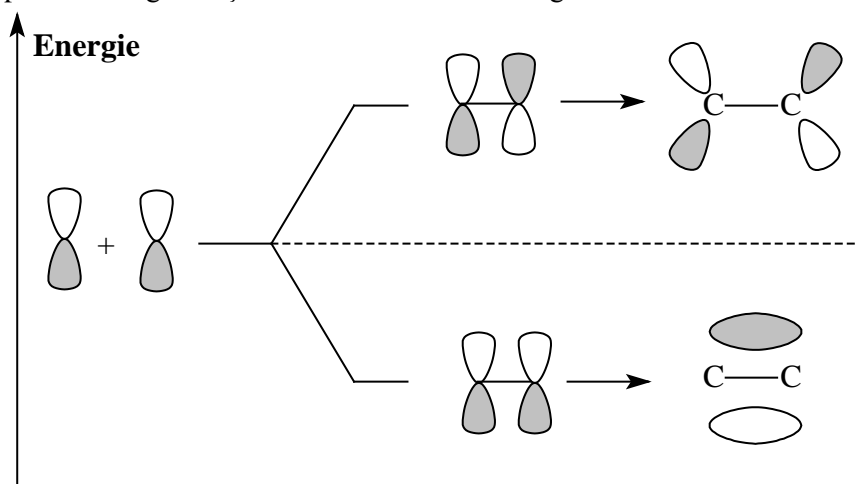
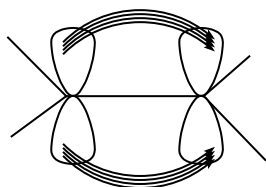
Cea mai simplă legătură multiplă, formată dintr-o legătură σ și una π se regăsește în etenă (etilenă), $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, rezultată formal din legarea a doi atomi de carbon hibridizați sp^2 .

Legăturile σ se formează prin suprapunerea (acoperirea, întrepătrunderea) frontală a câte unui orbital hibrid de la fiecare din cei doi atomi de carbon. Ceilalți 2×2 orbitali hibridi vor forma legături σ cu atomii de hidrogen.

După cum s-a arătat în capitolul 2.1., fiecare atom de carbon conține câte un orbital de tip p nehibridizat; prin suprapunerea laterală a căruia s-a format legătura π .

Între cele trei legături σ unghiul care se formează este de $\approx 120^\circ$, geometrie care corespunde unui sistem plan. Toți acești atomi, doi de carbon și patru de hidrogen se găsesc în același plan, iar molecula de etilenă este astfel **plană**. Perpendicular pe planul celor șase atomi din moleculă se găsește planul (norul) de electroni ai legăturii π .

Conform teoriei LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), din cei doi orbitali p nehibridizați se vor forma doi orbitali moleculari π și π^* , primul de legătură și cel de-al doilea de anti-legătură.

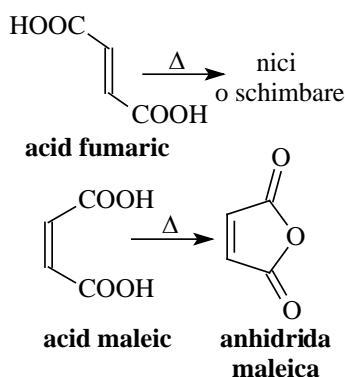


Planul legăturii π este rigid și de aceea în compușii ce conțin duble legături pot apărea izomeri: substanțe cu formulă moleculară comună având formule structurale sau conformaționale diferite.

O alchenă de tipul CH_2A_2 , unde A este un atom sau un grup de atomi oarecare, poate avea doi izomeri, unul cu grupele A de o singură parte a planului legăturii π și celălalt cu grupele A situate de o parte sau cealaltă a planului legăturii π .

Izomerul **a** se numește *cis* sau *Z*, iar **b** este izomerul *trans* sau *E*. Convenția *E* – *Z* este o extindere a convenției *cis* – *trans* și va fi tratată pe larg în capitolul 6.5.

Important de reținut este planaritatea moleculei de etilenă, faptul că planul legăturii π este perpendicular pe planul atomilor de carbon și hidrogen și că existența legăturii π face ca substituenții la atomii de carbon să fie de o parte sau de cealaltă a acestui plan.



În moleculă nu există rotație liberă a legăturii C-C, izomerii *cis* – *trans* fiind fiecare o substanță de sine stătătoare.

Acidul fumaric și acidul maleic sunt izomeri *cis* – *trans* și se comportă diferit la încălzire.

Cantitatea de energie care se adaugă în sistem prin încălzire nu conduce la ruperea legăturii π , de aceea în cazul acizilor nesaturați de mai sus nu se observă nici o modificare în regiunea legăturilor duble.

Și totuși izomerii *trans* pot trece în izomeri *cis* și invers, dar doar dacă mai întâi se rupe, temporar, legătura π .

Prin iradierea cu lumină ultravioletă (UV), de energie mare, se poate promova un electron din orbitalul de legătură π în cel de antilegătură π^* , deci în acel moment nu va mai exista o legătură π . Acest lucru va permite rotația liberă în jurul legăturii σ , iar refacerea legăturii π din dubla legătură, prin revenirea electronului din orbitalul π^* în orbitalul π poate conduce la formarea celui alt izomer *trans* (de obicei mai stabil).

Energia necesară ruperii legăturii π este de aproximativ 260 kJ/mol, în timp ce legătura σ se rupe la o energie de aproximativ 350 kJ/mol.

Din aceste date se poate trage concluzia că legătura π se rupe mai ușor decât legătura σ .

Același fenomen are loc dacă legăturile π se rup temporar, sub influența unor radicali.

Metanul se clorurează cu clor, în prezență de lumină ultravioletă cu formarea de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 sau CCl_4 , în funcție de raportul molar metan : clor folosit.

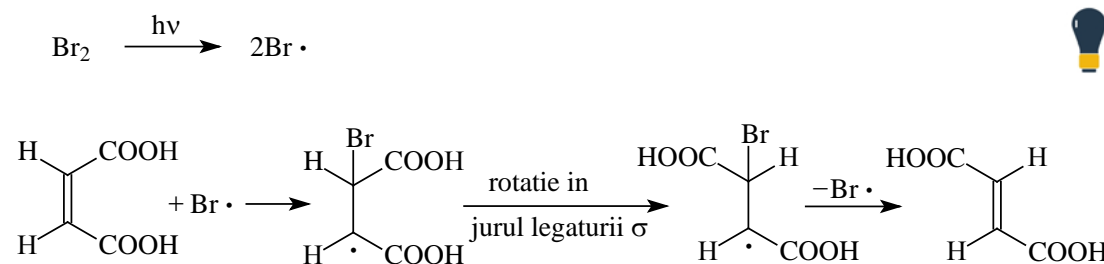
În prima etapă a reacției se rupe legătura σ din molecula de clor ($\text{Cl}-\text{Cl}$), nu o legătură $\text{C}-\text{H}$ din metan.



Exemplu experimental:

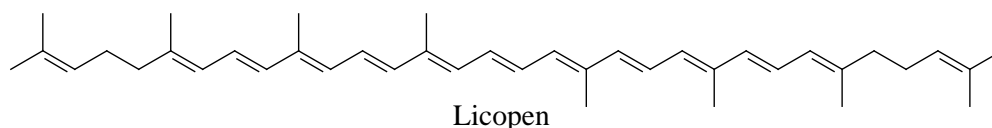
Dacă se adaugă puțin brom la o soluție de acid maleic și se iluminează vasul de reacție cu o lampă de 500W, se observă formarea unui precipitat alb de acid fumaric.

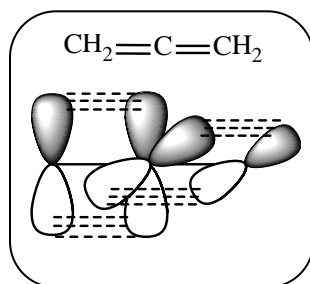
A avut loc o rupere a legăturii π sub influența radicalilor de brom, apoi o rotație în jurul legăturii σ și s-a format, după eliminarea bromului, compusul mai stabil, cel *trans*, acidul fumaric.



3.1.3. Conjugarea

Cum într-un „cuplu conjugal” este de presupus că cei doi parteneri acționează unitar, ca și cum ar fi legați între ei, să ne imaginăm un compus în care există un număr de atomi de carbon hibridizați sp^2 legați între ei, de exemplu în licopen, pigmentul roșu din roșii, măceșe etc.





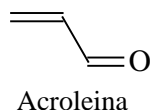
În imaginea punctată toți atomii de carbon din catena principală sunt hibridizați sp^2 , iar dublele legături sunt separate de legături simple. Există deci o alternanță de legături duble și simple care conduc la o specificitate a reactivității.

Conjugarea se referă la alternanța între legături duble și simple într-un sistem de atomi de carbon și eventual heteroatomi și care generează atât o stabilitate cât și o reactivitate deosebită în sistem.

Dacă un atom de carbon hibridizat sp^3 este inserat între atomii hibridizați sp^2 , conjugarea este întreruptă, iar legătura π extinsă nu se mai poate forma. În acest caz dublele legături sunt izolate în moleculă și se comportă, fiecare în parte, ca o dublă legătură obișnuită.

Tot o întrerupere a conjugării are loc dacă atomul care se inserează este hibridizat sp , deci capabil să formeze mai multe legături π .

Un compus de tipul $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, numit **alenă**, nu este un compus conjugat. Atomul central este hibridizat sp iar orbitalii nehibridizați ai atomilor C_1 și C_3 nu se găsesc în același plan. Atomul C_2 conține doi orbitali p nehibridizați, perpendiculari între ei, care formează legături π cu atomii C_1 și C_3 . Planurile acestor legături π se vor afla la rândul lor la un unghi de 90° .

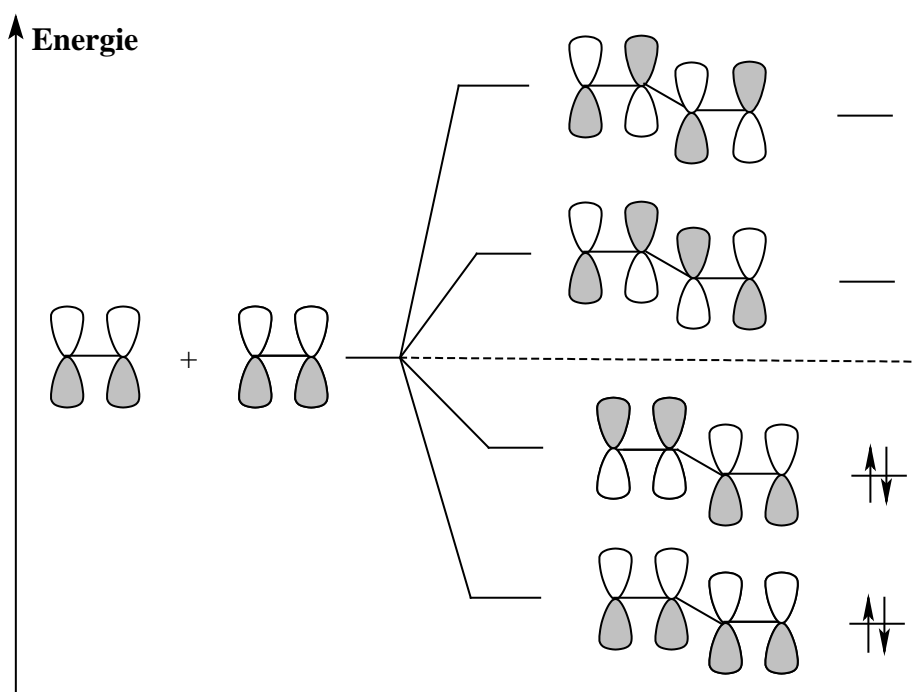


Sistemele conjugate pot conține și heteroatomi, ca de exemplu în acroleină, o aldehydă nesaturată, care se obține prin deshidratarea glicerinei în mediu acid și care este deosebit de toxică, fiind puternic cancerigenă.

Cei trei atomi de carbon și atomul de oxigen sunt toți hibridizați sp^2 .

În cazul butadienei spre exemplu, orbitalii moleculari care se formează provin de la două molecule de etenă. Prin combinarea lor se obțin patru orbitali moleculari:

Posibilitatea apariției acroleinei în timpul încălzirii unor cantități mari de ulei este responsabilă pentru faima proastă pe care o au cartofii prăjiți.



Din diagramă se poate observa că energia totală a moleculei de butadienă este mai mică decât a moleculei de etenă. Prin urmare sistemul conjugat de duble legături al butadienei este mai stabil decât cel a două duble legături izolate.

Această considerație poate fi cuantificată prin căldura de hidrogenare a compusului, comparativ cu hidrogenarea unui număr egal de duble legături izolate.



Astfel, căldura de hidrogenare a dublei legături din 1-butenă este de 30,3 Kcal/mol. Căldura de hidrogenare a butadienei ar trebui să fie $2 \times 30,3 = 60,6$ Kcal/mol. Experimental s-a obținut o valoare de 57,1 Kcal/mol, pentru legătura 1,3-butadienei, rezultând o diferență de energie de 3,5 Kcal/mol între energia calculată și cea determinată experimental.

Putem afirma că energia de conjugare (pentru butadienă $E_{\text{conj.}} = 3,5$ Kcal/mol) reprezintă o măsură a stabilității moleculei.

Prin conjugare se înțelege capacitatea electronilor π aparținând unor duble legături vecine de a se pune în comun într-un orbital de legătură extins pe întreg sistemul π .

TA 3.1. Care dintre următorii compuși prezintă legături π conjugate:

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- d) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- e) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- f) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- g) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- h) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- i) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
- j) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$
- k) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
- l) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$
- m) $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$
- n) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$
- o) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$
- p) $\text{CH}_3-\text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}_3$

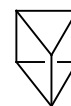


3.2. Aromaticitatea

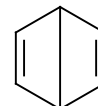
Încă de la descoperirea sa, în 1825, benzenul a stârnit controverse legate de structura și reactivitatea sa. Formula sa moleculară C_6H_6 a putut fi determinată, iar pentru formula structurală au fost propuse diverse variante:

În 1865, **August von Kekulé**¹ propune formula consacrată a benzenului.

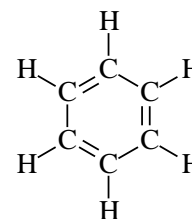
În formula propusă putem remarca faptul că toți atomii de carbon sunt hibridizați sp^2 . Ciclul de legături σ ai celor șase atomi de carbon este același ca în orice cicloalcan, problema care se ridică este legată doar de care sunt atomii de carbon ai căror orbitali p se suprapun. Există practic două posibilități, dar ele sunt irelevante în cazul benzenului.



prisman
(1973)

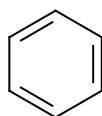


benzen Dewar
(1973)

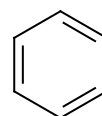


benzen Kekule
(1865)

¹ Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896), chimist organician german.



sau



De exemplu, în cazul 2-nitro-toluenului, dacă legăturile duble s-ar afla în poziții fixe ar trebui să existe doi izomeri:

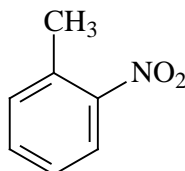
TA 3.2. Pentru compusul:

denumirea corectă este:

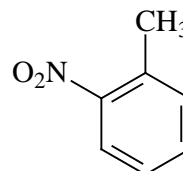
a) 1,2-diclorobenzen

b) 1,6-diclorobenzen

c) 5,6-diclorobenzen



2-nitrotoluen



6-nitrotoluen

Cei doi așa-ziși izomeri sunt însă identici, ceea ce înseamnă că nu există o poziție fixă a dublelor legături în benzen.

Această observație este în contradicție cu structura propusă de Kekulé și a fost soluționată prin aceea că s-a admis că cele două forme se echilibrează rapid. Prin urmare și controversa legată de posibilității izomeri ai 2-nitrotoluenului este rezolvată.

În teoria orbitalilor moleculari cei șase orbitali se combină astfel încât își pierd individualitatea și formează un „nor” de electroni situat deasupra și dedesubtul inelului de atomi.

Dublele legături nu „rezonează” între două structuri Kekulé, ci sunt repartizate în mod egal peste cei șase atomi din ciclu.

Acest fapt poate fi demonstrat prin lungimea legăturilor C-C din benzen, care sunt egale ($1,39\text{Å} = 139,5\text{pm}$) și care se situează între lungimea unei legături simple carbon – carbon ($1,541\text{Å} = 154,1\text{pm}$) și cea a unei legături duble carbon – carbon ($1,33\text{Å} = 133,7\text{pm}$). În spectrul RMN protonii sunt echivalenți și se poziționează la valori ale deplasărilor chimice de aproximativ 7,00 ppm, valoare datorată puternicei dezecranări a electronilor.

Diferența dintre căldura de hidrogenare a benzenului comparativ cu de trei ori căldura de hidrogenare a dublei legături din ciclohexenă este de 36 Kcal/mol, o energie de conjugare ridicată, indicând o stabilitate foarte mare a acestui sistem.

Despre electronii din sistem se poate afirma că sunt delocalizați.

Delocalizarea se referă la orbitalii moleculari care sunt extinși pe un întreg sistem.

Reactivitatea benzenului prezintă o serie de particularități comparativ cu cea a dublelor legături. Dacă o alchenă, polienă dă mai ales reacții de adiție a bromului la legătura C-C, în cazul benzenului și a derivaților săi, specifice sunt reacțiile de substituție (înlocuire) a unui atom de hidrogen din sistem cu un atom de brom, păstrând neschimbată structura benzenică a compusului.

Un sistem delocalizat de electroni este **aromatic** dacă îndeplinește simultan patru condiții:

- Sistemul să fie ciclic;
- Sistemul să fie plan;
- Să posede conjugare neîntreruptă;
- Numărul de electroni din sistemul delocalizat să corespundă

regulii lui Hückel,² adică să conțină $(4n + 2) e^- \pi$.

² Erich Armand Arthur Joseph Hückel (1896-1980), chimist german.

Să analizăm cele patru condiții:

- Planaritatea sistemului este condiția care permite orbitalilor p nehibridizați ai atomilor cuprinși în sistem, să se suprapună pentru a forma un sistem conjugat continuu;
- Sistemul trebuie să fie ciclic pentru a putea forma un inel de electroni în sistem;
- Alternanța dublelor și simplelor legături – *conjugarea* – unui sistem este cea care permite formarea inelului de electroni. Ea poate implica atât atomi de carbon cât și heteroatomi;
- Regula lui Hückel se referă la numărul de electroni din sistemul considerat. Atunci când acesta este de $(4n + 2)$ electroni π , sistemul este aromatic, iar atunci când numărul de electroni este $4n$ sistemul este anti – aromatic.

În sistemul *all-cis*-ciclodeca-pentaenic, norul de electroni π conține 10 electroni, deci respectă regula lui Hückel, sistemul este ciclic, iar conjugarea este întreruptă.

Trebuie analizată însă planaritatea moleculei:

10 atomi de carbon într-un sistem ciclic conduc la un sistem non-planar, structura fiind cea din figură. Nici alt izomer al acestei structuri, de exemplu *trans-trans* izomerul nu este plan datorită împiedicării sterice ce apare între cei doi atomi de hidrogen centrali.

Prin urmare această hidrocarbură nu este aromatică, ea este non-aromatică. Există însă sisteme ce conțin 10 electroni care sunt aromatice. De exemplu, naftalina sau compusul cu punte al ciclodeca-pentaenei.

În naftalină planarizarea se face prin fuziunea a două nuclee benzenice, în cazul ciclodeca-pentaenei prin fixarea cu o punte ce conține un atom de carbon.

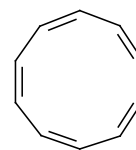
Atât naftalina cât și derivatul cu punte al ciclodeca-pentaenei sunt aromatice, ele respectând simultan cele patru condiții de aromaticitate.

Necesitatea ca substanța să fie ciclică este evidentă atâta timp cât o energie de conjugare mare poate apărea numai în sistemele ciclice; în cele aciclice, după cum s-a arătat mai sus, energia de conjugare este de doar câteva kilocalorii pe mol, departe de energia de conjugare a unui sistem aromatic. Acest fapt se datorează imposibilității de a crea un inel continuu de electroni în sistemele aciclice.

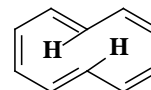
1,3,5-hexatriena respectă trei dintre condițiile de aromaticitate: este plană, conjugată neîntrerupt și conține un sistem de 6 electroni π . Dar nu este ciclică și nu va putea fi aromatică.

Conjugarea neîntreruptă a unui sistem plan și ciclic, cu $4n + 2$ electroni π este condiția de aromaticitate care se pretează celor mai multe discuții; nu existența sau inexistența conjugării neîntrerupte, ci modul cum această conjugare poate apărea.

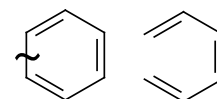
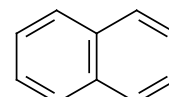
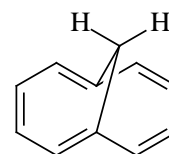
Sistemele hidrocarbonate cu număr par de atomi de carbon în ciclu pot fi aromatice sau anti-aromatice, în funcție de numărul de electroni π din sistem.



all-cis-ciclodecapentaena



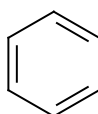
trans-trans-ciclodecapentaena



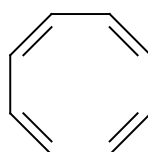
all-cis 1,3,5-hexatriena



ciclobutadiena



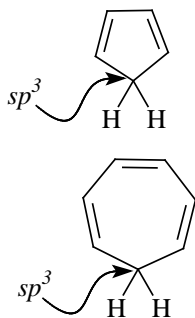
benzen



ciclooctotetraena

Ciclobutadiena și ciclooctatetraena sunt anti-aromatice: ele conțin în sistem $4n$ electroni π (4 în cazul ciclobutadienei și 8 în cazul ciclooctatetraenei), iar benzenul, cu 6 electroni π în sistem, este aromatic.

Sistemele hidrocarbonate cu număr impar de atomi de carbon sunt, în stare naturală, non-aromatice.



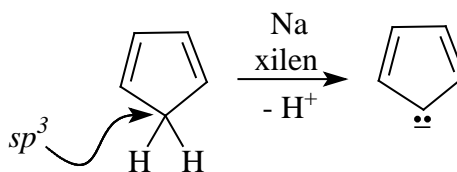
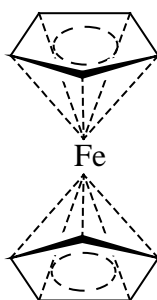
Ambele conțin câte un atom de carbon hibridizat sp^3 care întrerupe conjugarea.

Energia de conjugare a ciclopentadienei este comparabilă cu a butadienei 2,9 kcal/mol.

Există însă posibilitatea ca aceste substanțe să devină aromatice? Răspunsul este pozitiv, în cazul în care ar fi posibil ca atomii hibridizați sp^3 să își schimbe hibridizarea în sp^2 .

Cum?

În cazul pentadienei, prin tratarea cu sodiu în xilen, are loc extragerea unui proton și se formează anionul ciclopentadienil.



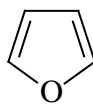
Acesta este un sistem aromatic, cu cinci atomi de carbon hibridizați sp^2 , conținând șase electroni π în ciclu.

Ciclopentadienil – litiul și clorura de ciclopentadienil – magneziu sunt și ele substanțe aromatice.

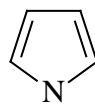
Cel mai interesant caz este ferocenu [diciclopentadienil-ferul (II)], compus extrem de stabil atât termic, cât și la fierbere cu acizi sau baze, care poate fi sulfonat, dă reacții de acilare Friedel – Crafts, iar aldehida sa dă reacțiile tipice ale aldehidelor aromatice: reacții Canizzaro, condensare benzoinică *etc.* Ea nu dă reacții de oxidare datorită posibilității de oxidare a ferului.

Ferocenu este neutru din punct de vedere electric, cele două sarcini negative din ionii ciclopentadienil fiind compensate de ionii de fer. Structura sa a fost pusă în evidență prin difracție de raze X și difracție electronică.

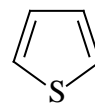
Dacă se înlocuiește unul dintre atomii de carbon ai ciclopentadienei cu un heteroatom (O, N, S) se regăsesc o serie de structuri de heterocicli aromatici: furan, tiofen, pirol.



furan



pirol

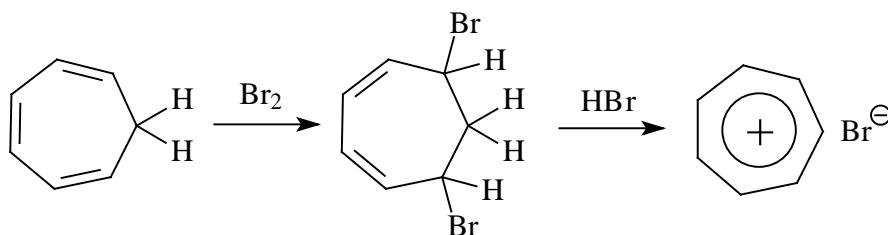


tiofen

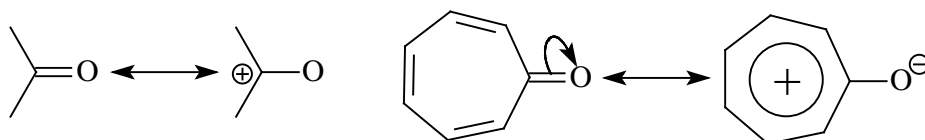
Cicloheptadiena poate pierde un ion hidrură iar sistemul generat este aromatic. El conține șase electroni π repartizați pe șapte atomi de carbon, toți hibridizați sp^2 .

De altfel acest fenomen a fost observat experimental încă din 1891 când **G. Merling**³ a bromurat cicloheptatriena și a observat formarea unui compus cu punct de topire ridicat și cu bromul legat ionic.

Reacțiile care au loc au fost interpretate la jumătatea secolului XX de către **W. von Doering**:⁴



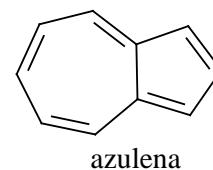
Cetona cicloheptatrienei, **tropona**, este de asemenea aromatică. Apariția sistemului aromatic are loc în acest caz datorită deplasărilor electronice din gruparea carbonil apărute ca urmare a diferențelor mari de electronegativitate dintre atomul de carbon și cel de oxigen.



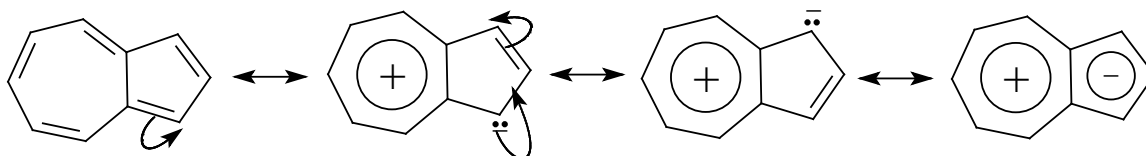
Un caz deosebit îl reprezintă **azulena** (C₁₀H₈), identificată în uleiuri eterice vegetale datorită culorii sale albastre.

Azulena este aromatică, ea posedând 10 electroni π în sistem.

Deși izomeră cu naftalina, energia sa de conjugare este mult mai mică, aproximativ 30 kcal/mol comparativ cu 61 kcal/mol în naftalină.

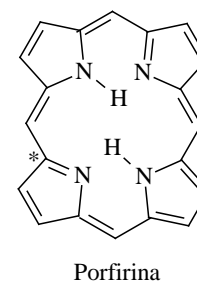


Pentru azulenă se pot scrie o serie de structuri limită, dar de o importanță deosebită sunt cele în care ciclul de 7 atomi este pozitiv, iar cel de 5 negativ.



Substanțele aromatice pot fi denumite și în funcție de numărul de electroni implicați în sistemul aromatic ca **[x]-anulene**. Astfel, benzenul este o [6]-anulena, naftalina o [10]-anulena, iar antracenu și fenantrenul ca [14]-anulene.

Deosebit de importante pentru viața de pe pământ sunt unele [18]anulene care conțin un sistem porfirinic. Sistemul central din hemoglobină sau din clorofilă este cel porfirinic, conținând patru inele pirolice unite între ele prin grupe metilenice. Sistemul este aromatic.



Care este sistemul aromatic al unui astfel de compus? Care dintre posibilele "perimetre" ale sistemului descrie sistemul aromatic al porfirinei?

³ **Georg Merling, (1856-1939)**, chimist organician german.

⁴ **William von Eggers Doering (1917 - 2011)**, chimist organician american.

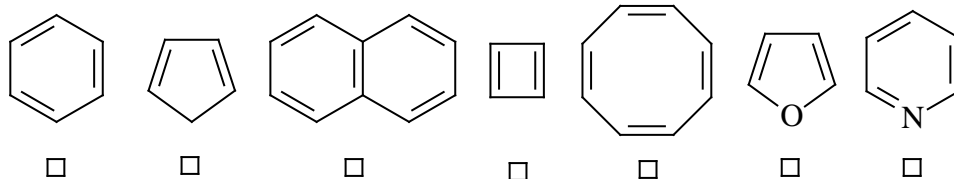
Într-o moleculă de tipul acesta este necesar să definim un “perimetru” care să descrie sistemul aromatic.



Spre exemplu orbitalul nehibridizat al atomului de carbon din poziția notată cu (*) se poate conjuga sau cu orbitalul atomului de azot sau cu atomul de carbon al grupei metin din vecinătate. Sigur nu o poate face simultan cu ambii atomi! Explicații suplimentare în capitolul 9.4.

Prin aromaticitate se înțelege conjugarea realizată într-un sistem ciclic, plan cu $4n+2$ electroni π .

TA 3.3. Care dintre următorii compuși este aromatic:



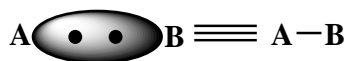
3.3. Polarizarea legăturii chimice



O legătură chimică covalentă este reprezentată de spațiul dintre cei doi atomi parteneri, în care se regăsește, cu probabilitatea cea mai mare, perechea de electroni ce o compun; acest spațiu se numește “*orbital de legătură*” și se reprezintă în chimia organică printr-o linie dreaptă, continuă, ce leagă cei doi atomi.

O astfel de legătură chimică covalentă simplă, numită și legătură σ (*sigma* – grec.), este formată din doi electroni, denumiți *electroni σ* .

În funcție de electronegativitatea atomilor implicați, probabilitatea de a întâlni cei doi electroni σ în orbitalul de legătură poate fi aceeași în orice punct al acestuia, legătura fiind *nepolară*, sau poate diferi, caz în care legătura este *polară*:



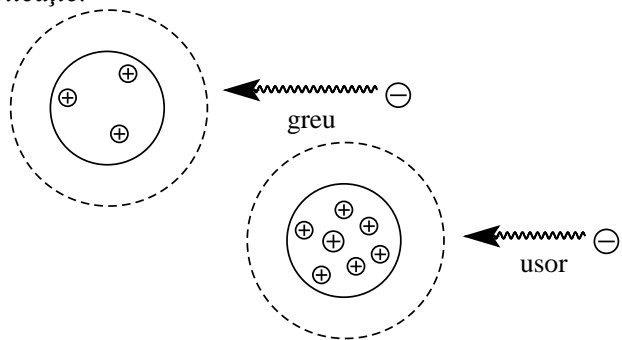
A și B au aproximativ aceeași electronegativitate \Rightarrow cei doi electroni sunt uniform repartizați în orbital \Rightarrow legătura este nepolară

A este mai electronegativ decât B \Rightarrow A are o afinitate mai mare pentru electroni \Rightarrow electronii sunt deplasați către A \Rightarrow legătura este polarizată

Electronegativitatea unui atom (afinitatea sa pentru electroni) depinde de următorii factori din structura sa:

- 1) numărul de protoni (sarcinile pozitive) din nucleu;
- 2) raza atomică (distanța de la nucleu la ultimul strat electronic, numit strat de valență);
- 3) numărul de electroni din stratul de valență.

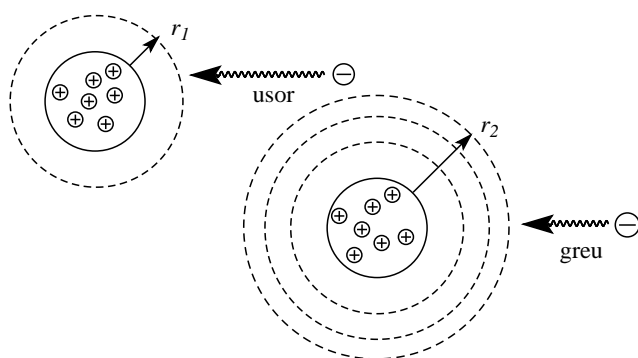
Explicație:



Cu cât în nucleu se află mai multe sarcini pozitive, cu atât va crește atracția exercitată de acestea asupra unui electron suplimentar \Rightarrow electronegativitatea este mai mare.

Exemplu:

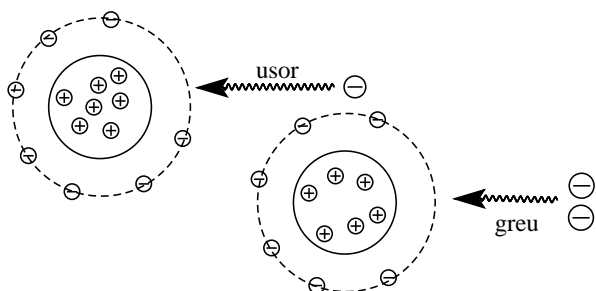
Un element din grupa a 7-a va atrage mai ușor un electron decât unul din grupa a 3-a.



Cu cât stratul de valență este mai îndepărtat de nucleu (centrul sarcinilor pozitive), cu atât atracția nucleului va fi mai slab resimțită de către electronul suplimentar, apropierea acestuia fiind astfel îngreunată \Rightarrow electronegativitatea este mai mică.

Exemplu:

Bromul (perioada a III-a) are o electronegativitate mai mică decât fluorul (din perioada I).

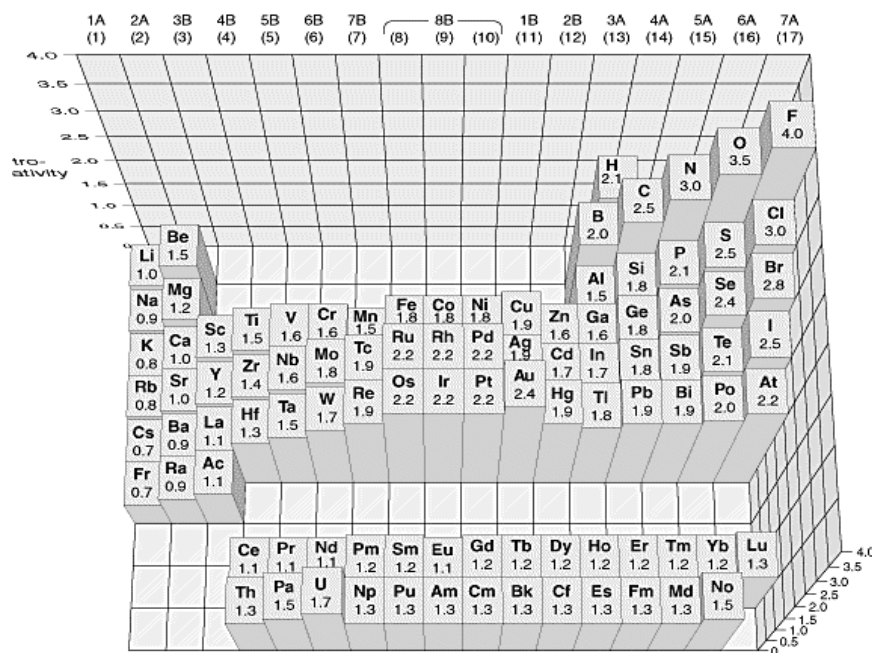


Un atom care mai are nevoie doar de un singur electron în stratul de valență pentru a-și completa octetul îl va accepta mai ușor decât accepta alt atom doi sau mai mulți electroni.

Exemplu:

Clorul, din grupa 7-a, este mai electronegativ decât sulful, din grupa a 6-a.

În general, electronegativitatea crește în grupă de jos în sus și în perioadă de la stânga la dreapta.



Valorile de electronegativitate (scala Pauling, eV)



Dacă o legătură chimică covalentă simplă este reprezentată în general printr-o simplă liniuță, polarizarea ei poate fi reprezentată fie cu ajutorul unei săgeți îndreptate către atomul ce atrage electronii, fie cu ajutorul literei grecești δ (delta), pentru *densitate de electroni*, urmată de semnul “-“ pentru densitate mare de electroni (la atomul cel mai electronegativ, cel care atrage electroni datorită afinității sale mai mari), respectiv “+”, pentru atomul cu densitatea de electroni cea mai scăzută (din cauza electronegativității sale reduse):



Legătură nepolară

Legătură polară

Valorile δ^+ și δ^- reprezintă o fracțiune din sarcina totală, sarcină ce ar rezulta din deplasarea completă a electronilor σ către atomul cel mai electronegativ.

Deplasarea electronilor către unul dintre cei doi atomi mai poate fi percepută și ca o diferență între efectul atrăgător, respectiv donor de electroni al atomilor respectivi.

Atomi de tip A, cu electronegativitate mare, au efect (caracter) atrăgător de electroni.
Atomii de tip B, cu electronegativitate mică, au efect (caracter) donor de electroni.

TA 3.4. Caracterul chimic al următorilor atomi este:

Element	electronegativ	electropozitiv	Element	electronegativ	electropozitiv
Cl			K		
Na			Br		
S			O		
P			Mg		
Ca			Fe		

Al doilea parametru de care depinde polarizarea unei legături chimice este lungimea ei. De acești doi parametri, la care se adaugă și eventuala prezență a unor electroni neparticipanți la unul dintre atomii legăturii, depinde *momentul de dipol* al legăturii covalente. Astfel, momentul de dipol (μ) poate fi definit ca fiind produsul dintre valoarea totală $[\delta]$ a sarcinilor parțiale (δ^+ , δ^- și electroni neparticipanți) și lungimea legăturii chimice (d):

$$\mu = [\delta] \times d$$

Tabel 3.1. Valori ale momentului de dipol

Legătură	δ (eV)	Electroni neparticipanți	d (Å)	μ (D)*
C—C	0	nu	1,54	0
C—H	0,35	nu	1,08	0,44
C—O	0,89	O, 2 perechi	1,43	1,20
C—S	0,03	S, 2 perechi	1,81	0,60
C—N	0,49	N, 1 pereche	1,47	1,03
C—F	1,43	F, 3 perechi	1,41	1,51
C—Cl	0,61	Cl, 3 perechi	1,77	1,90
C—Br	0,41	Br, 3 perechi	1,91	1,80
C—I	0,01	I, 3 perechi	2,10	1,29

* (D – Debye)

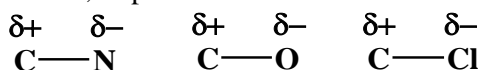
Astfel, se poate constata că legătura C–C, o legătură între doi atomi identici și cu un moment de dipol egal cu 0D, este total nepolarizată. Legătura C–H, deși are un moment de dipol de 0,44D, poate fi considerată nepolarizată, însă cea C–S, cu un moment de dipol ușor superior (0,60D) este polarizată datorită prezenței perechilor de electroni la atomul de sulf. Legăturile C–O și mai ales C–Halogen, cu momente de dipol supraunitare, sunt legături puternic polarizate, atât datorită diferenței de electronegativitate cât și datorită prezenței perechilor de electroni neparticipanți.



Legăturile C–C și C–H = legături nepolare

Legăturile C–N, C–O, C–S, C–Halogen etc. = legături polare

Preluând simbolistica de mai sus, o legătură simplă C–N, C–O sau C–Cl, care este polarizată de efectul atrăgător de electroni al heteroatomului, se poate scrie:

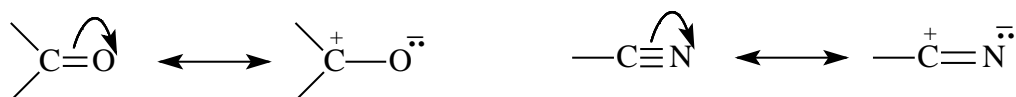


În același mod în care o legătură covalentă σ (simplă) este polarizată datorită, în principal, diferenței de electronegativitate dintre atomii parteneri, și o legătură covalentă π (dublă) poate fi la rândul ei polarizată. Diferența majoră este că de data aceasta are loc migrarea completă a perechii de electroni π către atomul cel mai electronegativ. Acest lucru înseamnă că nu mai poate fi vorba de sarcini parțiale, locul acestora fiind luat de sarcini întregi (“+” și “-”). Procesul în care are loc o astfel de deplasare a unei perechi de electroni poartă denumirea de *mezomerie* și este simbolizat cu o săgeată cu vârfuri la ambele capete, “ \leftrightarrow ”.

Deplasarea unei perechi de electroni este reprezentată printr-o săgeată curbă, al cărei sens este de la locul de unde pleacă perechea de electroni (legătura dublă) către locul unde se îndreaptă aceștia (atomul cel mai electronegativ):



Acest tip de deplasare a electronilor π este întâlnit la polarizarea legăturilor multiple (duble sau triple) în care unul dintre parteneri este carbonul iar celălalt este un heteroatom. Deplasând complet perechea de electroni către atomul cu electronegativitatea cea mai mare se obține o structură amfionică, denumită *structură limită* deoarece aceasta este limita maximă până la care pot migra cei doi electroni π . Astfel, o legătură dublă $>\text{C}=\text{O}$ sau una triplă $-\text{C}\equiv\text{N}$ poate fi scrisă:



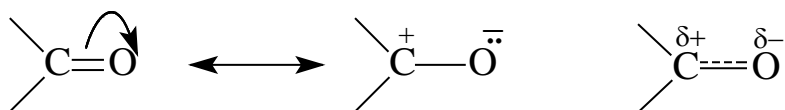
O asemenea abordare a polarizării unei legături multiple C–Heteroatom este necesară pentru a putea explica comportamentul chimic al compușilor ce conțin astfel de grupe funcționale. În fapt, nici structura cu dublă legătură, nici structura în care electronii π au migrat complet la atomul de oxigen (forma cu sarcini), nu pot explica fiecare în parte proprietățile chimice ale grupei carbonil. Acestea s-ar corela mai degrabă cu existența unei legături parțial covalente, parțial ionice – o



TA 3.5. Arătați cum sunt polarizate legăturile următoare (fie cu ajutorul unei săgeți de-a lungul legăturii, fie cu ajutorul sarcinilor parțiale):

- C----S
- O----H
- C----Mg
- S----H
- N----O
- C----Li
- C----Br

legătură în care întrepătrunderea orbitalilor hibridi sp^2 duce la orbitalul de legătură σ , în timp ce, în orbitalul obținut prin întrepătrunderea orbitalilor p puri, electronii sunt deplasați către atomul de oxigen:



hibrid de rezonanță

O astfel de structură, situată între primele două formule de mai sus, și care este mai apropiată de realitate, se numește “**hibrid de rezonanță**”. Deși de cele mai multe ori în scrierea chimică este folosită una dintre structurile mezomere (de obicei prima), hibridul de rezonanță este cel care explică cel mai bine proprietățile chimice ale grupelor funcționale.

Polarizare în legături $\sigma \rightarrow$ sarcini parțiale

Polarizare în legături $\pi \rightarrow$ sarcini întregi în interiorul structurilor limită

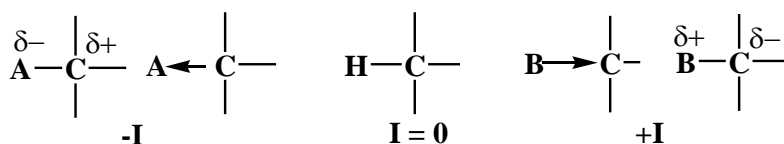
Efectele de polarizare a unei legături există în mod permanent în starea fundamentală a moleculei (atunci când molecula nu participă la niciun proces chimic), fiind denumite *efecte statice*, sau pot apărea ori se pot intensifica în timpul unui proces chimic (sub acțiunea unui agent chimic: reactant, catalizator etc. – sau fizic: condiții de reacție, temperatură, presiune, lumină), acestea fiind numite *efecte dinamice*.

3.4. Efectul inductiv



Polarizarea unei legături se va face resimțită și în vecinătatea imediată a celor doi atomi. Altfel spus, existența unui dipol permanent, prezent într-o legătură chimică sau într-o grupare funcțională, va **induce** polarizarea legăturii sau a legăturilor vecine. Acest tip de interacție poartă denumirea de **efect inductiv** și se notează cu **I**; în funcție de natura atomului sau funcțiunii generatoare a efectului inductiv, se vor deosebi **efect inductiv respingător (donor) de electroni**, notat cu **+I**, și **efect inductiv atrăgător de electroni**, notat cu **-I**.

Aceste efecte se reprezintă fie printr-o săgeată de-a lungul legăturii σ , săgeată ce arată sensul de deplasare a electronilor, fie prin marcarea cu ajutorul simbolurilor $\delta+$ și $\delta-$ a densităților de sarcină pe prima legătură polarizată:



Efectul inductiv se transmite legăturii vecine: astfel, pentru un atom sau o grupare de atomi de tip A, cu efect atrăgător de electroni -I, atomul de carbon vecin va avea o densitate de electroni mai mică în jurul său ($\delta+$), iar acest deficit de electroni va face ca el să atragă către sine electronii din legătura covalentă σ vecină.

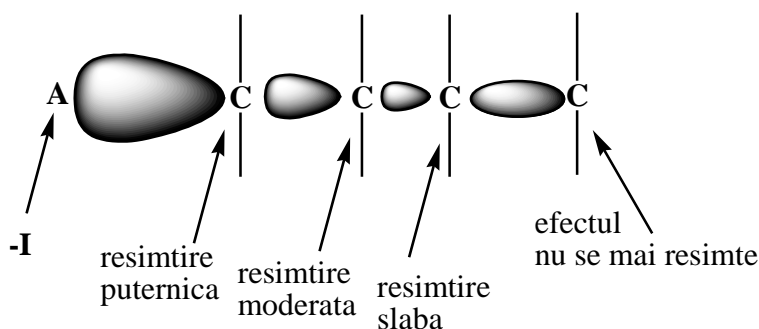


Astfel, un sistem de tipul C–C–Cl prezintă următoarea distribuție a electronilor:

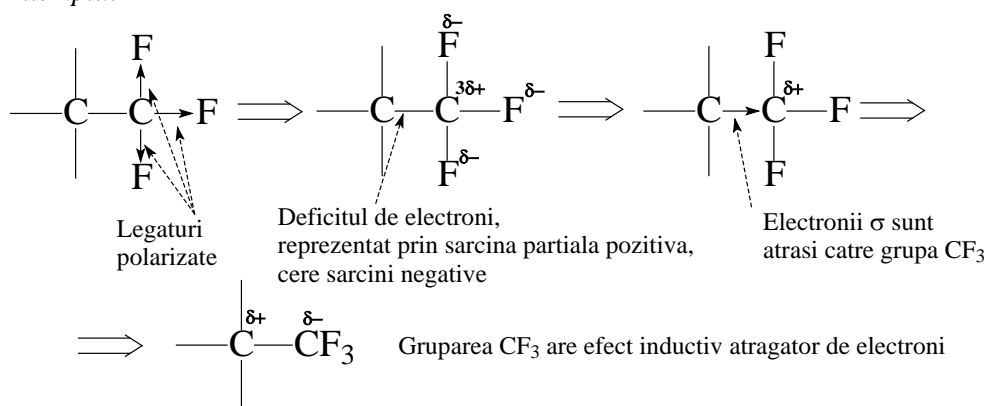


Atomii și grupele funcționale pot manifesta efect donor sau atrăgător de electroni, în funcție de electronegativitate și de densitatea de electroni.

Intensitatea cu care se face resimțit efectul inductiv scade cu creșterea numărului de legături σ față de atomul sau gruparea de atomi generatoare a efectului. În general, el devine nesemnificativ după a 3-a legătură covalentă:



Exemplu:

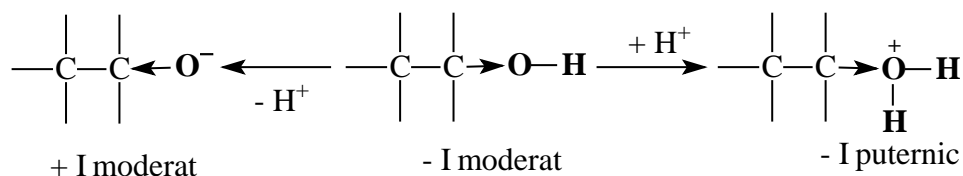


Tabel 3.2. Atomi și grupe funcționale cu efect inductiv

Efect	Substituent	Observații
+I	$-\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{R} < -\text{CHR}_2 < -\text{CR}_3$	Cu cât atomul de carbon este substituit cu mai multe resturi alchil, cu atât efectul respingător de electroni este, prin cumulare, mai puternic.
	$-\text{S}^- < -\text{O}^- < -\text{NR}^-$	Anionii au o densitate electronică mare, nemaiputând accepta electroni suplimentari.
-I	$-\text{I} < -\text{Br} < -\text{Cl} < -\text{F}$ $-\text{SH} < -\text{NH}_2 < -\text{OH}$	Cu cât electronegativitatea este mai mare, cu atât efectul inductiv atrăgător este mai puternic
	$-\text{NR}_2 < -\text{NHR} < -\text{NH}_2$ $-\text{OR} < -\text{OH}$	Introducerea unui radical alchil la un heteroatom diminuează (prin efectul său respingător de electroni) efectul atrăgător al grupeii funcționale respective.
	$\begin{array}{cccc} \text{—C—OH} & \text{—C—OR} & \text{—C—NH}_2 & \text{—C—NR}_2 \\ & & & \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} & \text{O} \end{array}$ $\text{—C}\equiv\text{N} \quad \text{—NO}_2 \quad \begin{array}{c} \text{—C—H} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{—C—R} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Substituenții ce conțin legături multiple cu heteroatomi prezintă în general efect atrăgător de electroni; unele grupe funcționale de acest tip (de ex. $-\text{NO}_2$) au efect $-\text{I}$ puternic.
	$-\text{C}_6\text{H}_5 < -\text{CH}=\text{CH}_2 < -\text{C}\equiv\text{CH}$	Efectul inductiv atrăgător de electroni scade odată cu creșterea localizării electronilor π .



Tăria efectului inductiv se poate modifica în timpul unui proces chimic. De exemplu, într-un alcool alifatic gruparea $-OH$ are un efect inductiv atrăgător de electroni moderat, $-I$. Prin pierderea protonului (spre exemplu la tratarea cu sodiu metallic) se poate transforma în grupare alcoxid, $-O^-$, cu un efect inductiv donor de electroni, $+I$, (procesul chimic este în plină desfășurare), în timp ce prin tratarea cu un acid, gruparea hidroxil fixează un proton transformându-se în grupă $-OH_2^+$, cu un puternic efect inductiv atrăgător de electroni, $-I$.



Efectul inductiv este important în înțelegerea comportamentului chimic al unui compus organic, acesta depinzând de repartiția electronilor în structura sa moleculară. Într-adevăr, cunoscând care sunt zonele bogate, respectiv sărace în electroni, se poate explica modalitatea prin care un compus chimic va participa, printr-un atom sau printr-o grupare de atomi, la o reacție chimică. De asemenea, efectele inductive explică slăbirea unei legături chimice, putându-se astfel anticipa care dintre legăturile σ este cea mai susceptibilă a se scinda în cursul unei reacții chimice.

Efectul inductiv este datorat polarizării unei legături simple și poate fi respingător (donor) sau atrăgător de electroni.

TA 3.6. Precizați tipul efectului inductiv al următoarelor grupări:

Grupare	Efect respingător	Efect atrăgător
- Halogen		
-OH		
-C(CH ₃) ₃		
-CCl ₃		
-C=NR		
-CN		
-S-CH ₃		
-Si(CH ₃) ₃		
-COOR		
-NR ₂		
-SH		

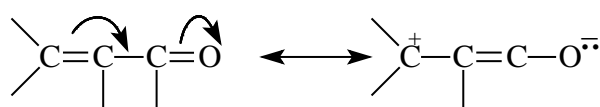


3.5. Efectul electromer

Așa cum polarizarea unei legături σ poate genera un efect inductiv, și polarizarea unei legături π poate genera un efect electronic, prin deplasarea unei perechi de electroni. Acest tip de efect electronic poartă denumirea de *efect electromer*. Pentru simbolizarea deplasării unei perechi de electroni se folosește o săgeată curbă ce pornește de la locul unde se află perechea de electroni π și se îndreaptă către locul unde aceștia se deplasează.

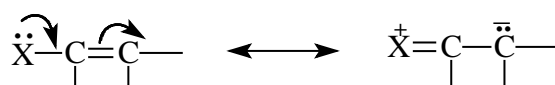


Polarizarea unei legături multiple se face resimțită și în vecinătatea ei; condiția este ca în această vecinătate să existe perechi de electroni disponibili - fie într-un sistem de duble legături conjugate (electroni π), fie la un atom cu sarcină negativă sau cu electroni neparticipanți (electroni p sau n).

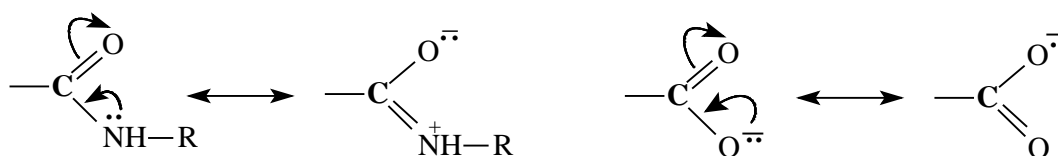


Efect electromer atragător de electroni $-E_s$ al unei grupe carbonil resimțit de o dubla legatură C=C (conjugare $\pi-\pi$)

Astfel, efectul electromer, este strâns legat de fenomenul de *conjugare*, manifestându-se mai intens în sistemele conjugate. Conjugarea poate fi $\pi-\pi$ sau $p-\pi$.

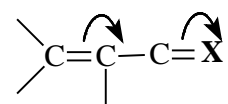


Efect electromer donor $+E_s$ al unui heteroatom cu electroni neparticipanti

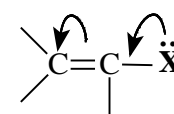


Efecte electromere în grupele funcționale *amida* și *carboxilat*; conjugare $p-\pi$

Efectul electromer poate fi staționar, E_s , manifestându-se în starea fundamentală a moleculei (o deplasare parțială permanentă a electronilor către atomul cu electronegativitate mai mare sau pornind de la atomul cu densitate mare de electroni) sau dinamic, E_d , manifestându-se la cererea unui reactant și constând în deplasarea totală a electronilor π . Și în acest caz, în funcție de sensul de deplasare al electronilor, efectul poate fi atrăgător de electroni, simbolizat prin “ $-E$ ” sau respingător (donor) de electroni, notat cu “ $+E$ ”. În funcție de tăria cu care un atom sau o grupă de atomi își exercită efectul asupra perechii de electroni deplasate, se poate vorbi despre efect electromer puternic și efect electromer slab.



Conjugare $\pi-\pi$



Conjugare $p-\pi$

Este interesant de remarcat comportamentul heteroatomilor: ca participant la o legătură multiplă, un heteroatom își manifestă electronegativitatea printr-un efect electromer atrăgător de electroni, în

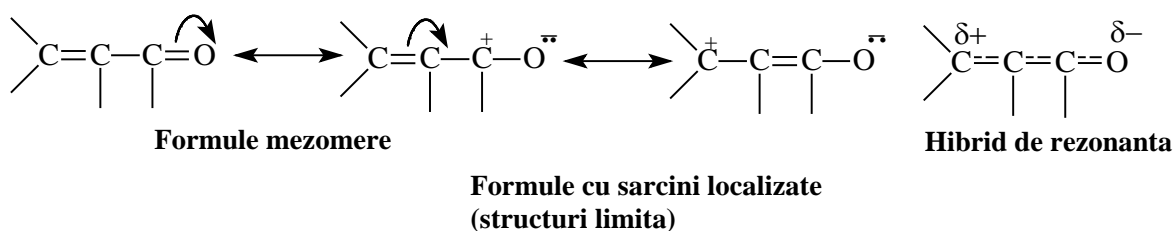


timp ce atunci când este legat de o dublă legătură C=C participă cu electronii neparticipanți într-un efect electromer respingător de electroni. O situație asemănătoare este întâlnită la substituții nucleului aromatic (v. mai departe).

Tabel 3.3. Atomi și grupe funcționale cu efect electromer

Efect	Substituent	Observații
+E	$-\text{O}^- > -\text{OR} > -\text{OH}$	Cu cât densitatea de electroni este mai mare, cu atât efectul +E este mai puternic
	$-\text{NR}_2 > -\text{NHR} > -\text{NH}_2$	Efectul +I al resturilor alchil mărește densitatea de electroni la atomul de azot, amplificând astfel efectul electromer respingător de electroni +E.
	$-\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{NH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$	Principiul diferenței de densitate electronică se aplică și în acest caz (O, gr. VI-a, 2 perechi de electroni neparticipanți; N, gr. V-a, 1 pereche de electroni neparticipanți); densitatea este micșorată în cazul aminelor N-acilate prin conjugarea p- π a electronilor neparticipanți ai azotului cu cei π din dubla legătură C=O.
	$-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$	Creșterea razei atomice face ca electronii neparticipanți să fie din ce în ce mai puțin disponibili pentru o conjugare p- π .
-E	$-\underset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O} > -\underset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=S} > -\underset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=N-R} > -\underset{\text{H}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=C}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$	Pe măsură ce scade electronegativitatea heteroatomului, scade și tăria efectului electromer atrăgător de electroni -E _s .
	$-\underset{\text{OH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O} > -\underset{\text{OR}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O} > -\underset{\text{NR}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O} > -\underset{\text{O}^-}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O}$	Cu cât capacitatea de conjugare p- π a grupei adiacente (-OR, -NR ₂ sau -O ⁻) este mai mare, cu atât scade și puterea efectului electromer atrăgător de electroni -E.
	$-\overset{\text{+}}{\text{N}}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O}^- \end{matrix} > -\text{N}=\text{O} > -\text{N}=\text{N}-\text{R} > -\underset{\text{OH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{=O}$	Dacă electronii π provin dintr-o dublă legătură în care sunt implicați doi heteroatomi, efectul electromer atrăgător de electroni -E este amplificat proporțional cu electronegativitatea celor doi atomi parteneri.

În esență, dacă prin delocalizarea electronilor în cursul polarizării se pot scrie structuri limită, în realitate structura care explică cel mai bine proprietățile moleculei este cea de rezonanță (v. mai sus):

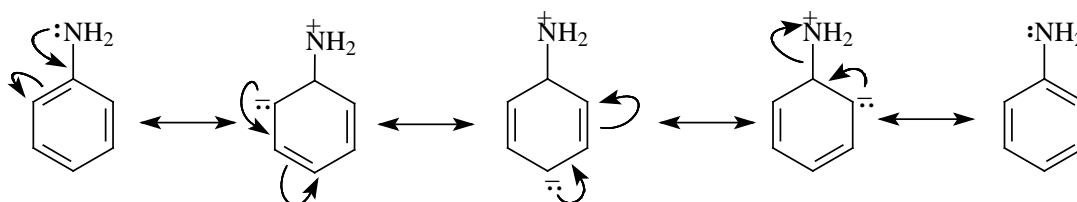


Spre deosebire de efectul inductiv, a cărui intensitate se transmite descrescător, anulându-se practic după circa 2-3 legături, efectul electromer se poate transmite cu aceeași intensitate, prin conjugare, până la atomul terminal al sistemului conjugat. Altfel spus, deficitul electronic din schema de mai sus (simbolizat prin sarcina "+") are aproximativ aceeași valoare atât pentru atomul de carbon C1 cât și pentru cel C3: efectul electromer nu este amortizat cu distanța față de atomul/gruparea ce-l generează.

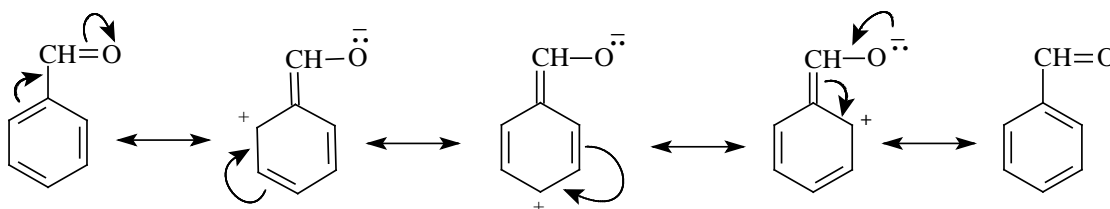


Influența pe care o are efectul electromer asupra reactivității unei substanțe organice este mult mai evidentă în cazul compușilor aromatici.

Astfel, un substituent cu efect donor de electroni $+E_s$ va împinge din electronii săi neparticipanți către nucleu. Aceștia, datorită conjugării $p-\pi$, vor împinge la rândul lor perechea de electroni π din dubla legătură vecină, creând un excedent electronic la atomul de carbon din poziția *orto* și apoi mai departe la cel din poziția *para*. Astfel se explică reactivitatea mai mare (în reacțiile de substituție electrofilă) a acestor două poziții dintr-un nucleu aromatic substituit cu un atom sau o grupare de atomi cu efect $+E$. Pentru exemplificare este prezentată anilina:



Acest tip de efect donor este caracteristic substituenților legați de nucleul aromatic printr-un heteroatom. În schimb, substituenții care au heteroatomul implicat într-o nesaturare au efect electromer atrăgător de electroni. În acest caz, conjugarea $\pi-\pi$ ce intervine duce la apariția de sarcini pozitive în pozițiile *orto* și *para* ale nucleului aromatic, ceea ce face ca pozițiile *meta* să rămână cele mai reactive într-un proces de substituție electrofilă aromatică. Influența unui substituent cu efect electromer atrăgător de electroni $-E_s$ asupra nucleului aromatic este exemplificat pentru gruparea carbonil.



Efectul electromer este datorat deplasării unei perechi de electroni într-un sistem nesaturat și poate fi respingător (donor) sau atrăgător de electroni.



TA 3.7. Precizați tipul efectului electromer al următoarelor grupări:

Grupare	Efect respingător	Efect atrăgător
-NO ₂		
-COOR		
-Halogen		
-CONR ₂		
-C=NR		
-CN		
-SO ₃ H		
-OR		
-COOR		
-NR ₂		
-OCH ₃		
-NH ₂		
-COCH ₃		
-N ⁺ ≡N Cl ⁻		

3.6. Efecte și reactivitate



Pentru a putea interpreta corect reactivitatea unui compus organic pornind de la studiul efectelor electronice din interiorul structurii sale, acestea trebuie discutate împreună și nu separat. Astfel, reluând exemplul clorobenzenului prezentat anterior, trebuie luat în considerare faptul că atomul de clor prezintă ambele tipuri de efecte: atât inductiv cât și electromer. Efectul inductiv este atrăgător de electroni, -I, datorat electronegativității ridicate a clorului, în timp ce efectul electromer este respingător de electroni, +E, și este datorat prezenței electronilor neparticipanți.

Tăria celor două efecte este însă diferită: efectul electromer donor de electroni este moderat, cel inductiv atrăgător este puternic. Acest lucru înseamnă că dacă prin efect electromer donor de electroni se îmbogățesc în electroni pozițiile *orto* și *para*, acestea devenind viitorii centri de reacție la nucleul aromatic, efectul inductiv atrăgător de electroni va micșora densitatea totală de electroni a nucleului aromatic, orice reacție efectuată la nucleu decurgând mai greu, comparativ cu un nucleu aromatic nesubstituit.

În mod asemănător trebuie judecate toate situațiile: indiferent de natura chimică a atomului, a funcțiunii organice ori a substituentului, trebuie ținut cont de ambele tipuri de efecte precum și de tăria lor. Acest lucru va permite aprecierea caracterului și a comportamentului chimic al compușilor chimici. Astfel, un compus sau o grupare chimică, având în structura sa un deficit de electroni, va manifesta afinitate pentru electroni, având un *caracter electrofil*, sau dimpotrivă, având un excedent de electroni, va arăta o afinitate pentru speciile sărace în electroni, având un *caracter nucleofil*. Aceste caractere vor fi cu atât mai pregnante cu cât efectele statice sunt înlocuite de cele dinamice.

Caracter electrofil = afinitate pentru atomi de carbon bogați în electroni

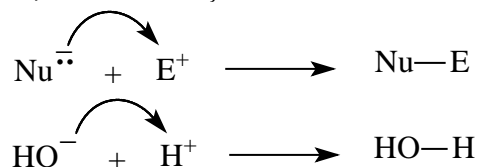
Caracter nucleofil = afinitate pentru atomi de carbon săraci în electroni

Caracterul unei grupări se transmite întregii molecule. Astfel, o moleculă sau o specie chimică cu caracter electrofil este numită pe scurt **electrofil** și se notează în mod generic cu E^+ (sarcina pozitivă indică deficitul de electroni al acesteia), în timp ce o moleculă sau o specie chimică cu caracter nucleofil este numită pe scurt **nucleofil** și este notată cu Nu^- (cele două puncte sau o sarcină negativă simbolizând excesul de electroni al unei astfel de specii).

Electrofil = E^+ = specie cu caracter electrofil, primește o pereche de electroni

Nucleofil = Nu^- = specie cu caracter nucleofil, cedează o pereche de electroni

Reacția dintre un electrofil și un nucleofil poate fi ușor asemuită cu una de neutralizare, dintre o bază și un acid:



Ușurința cu care un astfel de proces va avea loc depinde de tăria caracterului electrofil, respectiv nucleofil al partenerilor de reacție. Aceasta poate fi apreciată în funcție de tăria efectelor electromere și inductive, prin cumulare/combinare.

TA 3.8. Tăiați mențiunea incorectă:

- Un electrofil este un compus care **are / nu are** afinitate pentru electroni.
- Un nucleofil este un compus care **are / nu are** afinitate pentru electroni.
- Un electrofil **prezintă / nu prezintă** densitate ridicată de electroni.
- Un electrofil **prezintă / nu prezintă** deficit de electroni.
- Un nucleofil **prezintă / nu prezintă** densitate ridicată de electroni.
- Un nucleofil **prezintă / nu prezintă** deficit de electroni.
- Un electrofil poate prezenta sarcină **pozitivă / negativă**.
- Un nucleofil poate prezenta sarcină **pozitivă / negativă**.

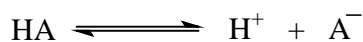


3.7. Acizi și baze în chimia organică

Cum poate fi apreciată, însă, tăria efectului unui anume substituent? Cum pot fi comparate efectele unor substituenți diferiți? Un răspuns se poate obține din studiul acidității compușilor organici diferit substituiți. Aciditatea, respectiv bazicitatea, trebuie discutate în contextul unei transformări chimice, adică al unei reacții chimice. O reacție chimică poate fi considerată, la nivel molecular, ca fiind determinată de atragerea și deplasarea electronilor, de unde rezultă și necesitatea de a înțelege efectele electronice din interiorul unei molecule, atât înainte, cât și în timpul procesului chimic, și chiar după ce acesta s-a încheiat.

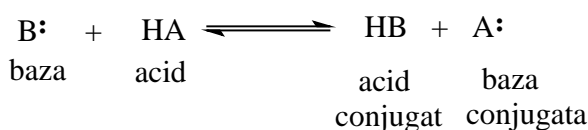


Una dintre cele mai simple reacții chimice este transferul unui proton, H^+ , specie deseori asociată cu aciditatea. Astfel, conform celei mai folosite teorii a acidității, teoria Lowry-Brönsted: **un acid este o specie care cedează protoni, în timp ce o bază este o specie care acceptă protoni.**

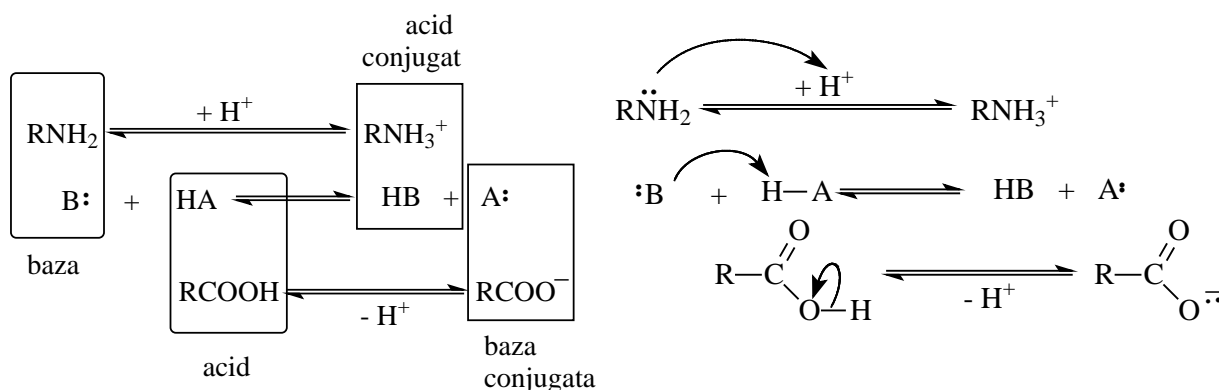


acid proton baza conjugata

Disocierea unei specii acide, HA, nu este posibilă decât sub acțiunea unui factor extern, o moleculă ce poate fixa (accepta) protonul cedat de specia acidă. Echilibrul precedent poate fi deci rescris mai corect în felul următor:

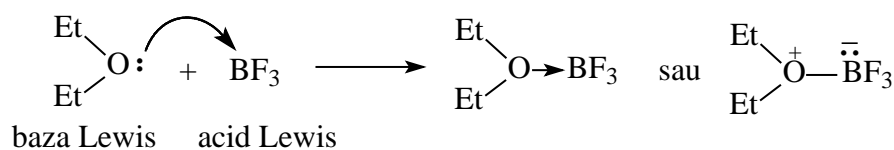


Astfel de perechi acid – bază conjugată (B: și HB sau HA și A:) pot fi, de exemplu, aminele sau acizii carboxilici, compuși ce ilustrează cel mai bine teoria acido-bazică în chimia organică, conform teoriei Brönsted-Lowry:



Din schema precedentă, și mai ales din mișcarea electronilor, devine evidentă importanța pe care o au perechile de electroni neparticipanți. Acest lucru stă la baza teoriei Lewis a acizilor și bazelor: **o bază este o entitate chimică ce posedă o pereche de electroni disponibilă, în timp ce un acid este o specie ce poate accepta o pereche de electroni.**

Această abordare permite includerea în rândul speciilor acide a sărurilor de tipul clorurii sau bromurii de aluminiu sau fluorurii de bor, a anhidridelor de tipul anhidridei sulfurice (SO_3) sau a oricărei alte specii chimice care prezintă orbitali vacanți în care poate intra perechea de electroni. Astfel, formarea anumitor complecși precum fluoroeteratul de bor poate fi considerată o reacție de neutralizare între un acid și o bază:



Devine evident în acest moment cât de apropiate sunt noțiunile de aciditate și bazicitate de cele de nucleofilicitate, respectiv electrofilicitate. Astfel, o specie acidă, fie Lewis, fie Bronsted, este și electrofilă datorită deficitului ei de electroni, în timp ce o specie bazică, ce prezintă un exces

de electroni sub forma unei perechi de electroni neparticipanți, va avea un caracter nucleofil.

Electrofilicitate: Capacitatea de a accepta o pereche de electroni	Aciditate: Capacitatea de a accepta o pereche de electroni sau de a dona un proton
Nucleofilicitate: Capacitatea de a dona o pereche de electroni	Bazicitate: Capacitatea de a accepta un proton sau de a dona o pereche de electroni

Însa, bazicitatea și nucleofilicitatea nu variază întotdeauna în același sens. Spre exemplu, anionii fenoxid și bromură, PhO^- și Br^- , au aproximativ aceași nucleofilicitate, dar bazicitatea anionului fenoxid este mult mai puternică.

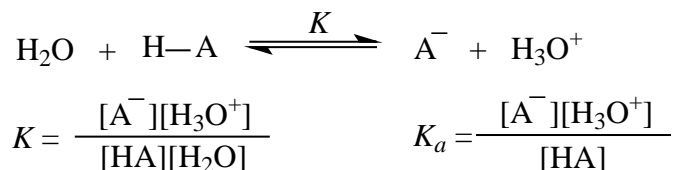
Tabel 3.4. Scară de aciditate pentru câțiva compuși organici

Acid conjugat	pK _a	Bază conjugată	Acid conjugat	pK _a	Bază conjugată
Ciclohexan, C ₆ H ₁₂	45	Anion ciclohexil, C ₆ H ₁₁ ⁻	H ₂ CO ₃	6,5	HCO ₃ ⁻
CH ₃ -CH ₃	42	CH ₃ -CH ₂ ⁻	O ₂ N-CH ₂ -COOCH ₃	5,8	O ₂ N-CH ₂ -COOCH ₃
CH ₄	40	CH ₃ ⁻	Piridină H ⁺	5,2	Piridină
C ₆ H ₆	37	C ₆ H ₅ ⁻	Dimetilamină H ⁺	5,1	Dimetilamină
CH ₂ =CH ₂	36	CH ₂ =CH ⁻	Anilină H ⁺	4,6	Anilină
NH ₃	36	NH ₂ ⁻	R-COOH	4-5	R-COO ⁻
C ₆ H ₅ -CH ₃	35	C ₆ H ₅ -CH ₂ ⁻	2,4-Dinitrofenol	4,0	2,4-dinitrofenoxid
C ₆ H ₅ -NH ₂	27	C ₆ H ₅ -NH ⁻	HCOOH	3,7	HCOO ⁻
CH≡CH	25	CH≡C ⁻	(NO ₂) ₂ CH ₂	3,6	(NO ₂) ₂ CH ⁻
(C ₆ H ₅) ₂ NH	23	(C ₆ H ₅) ₂ N ⁻	Cl-CH ₂ -COOH	2,8	Cl-CH ₂ -COO ⁻
CH ₃ COCH ₃	20	CH ₃ COCH ₂ ⁻	<i>m</i> -Nitroanilină H ⁺	2,5	<i>m</i> -Nitroanilină
<i>t</i> -BuOH	19	<i>t</i> -BuO ⁻	CHCl ₂ -COOH	1,3	CHCl ₂ -COO ⁻
<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	18,5	<i>p</i> -NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ⁻	<i>p</i> -Nitroanilină H ⁺	1,0	<i>p</i> -Nitroanilină
EtOH (ROH)	17	EtO ⁻ (RO ⁻)	(C ₆ H ₅) ₂ NH ₂ ⁺	1,0	(C ₆ H ₅) ₂ NH
RCONHR'	~16	RCON(R') ⁻	CCl ₃ -COOH	0,9	CCl ₃ -COO ⁻
CH ₃ OH	16	CH ₃ O ⁻	2,4,6-Trinitrofenol	0,4	2,4,6-Trinitrofenoxid
H ₂ O	15,7	HO ⁻	CF ₃ -COOH	0,3	CF ₃ -COO ⁻
Ciclopentadienă, C ₅ H ₆	15	Anion ciclopentadienil	Acetamidă H ⁺	0,3	CH ₃ CONH ₂
2,4-Dinitroanilină	15	2,4-Dinitroanilidă	HNO ₃	- 1,4	NO ₃ ⁻
Ester malonic (EtOOC) ₂ CH ₂	13,5	(EtOOC) ₂ CH ⁻	Benzamidă H ⁺	- 2,0	C ₆ H ₅ CONH ₂
<i>o</i> -HO-C ₆ H ₄ -COO ⁻	13,4	<i>o</i> -O ⁻ -C ₆ H ₄ -COO ⁻	Metanol H ⁺ , CH ₃ OH ₂ ⁺	- 2,0	CH ₃ OH
Guanidil H ⁺	13,4	Guanidină	Dimetileter H ⁺	- 3,8	CH ₃ -O-CH ₃
Malononitril, (NC) ₂ CH ₂	11,2	(NC) ₂ CH ⁻	<i>t</i> -Butanol H ⁺ ,	- 4,0	(CH ₃) ₃ OH
CH ₃ COCH ₂ COOEt	10,2	CH ₃ COCH ⁻ COOEt	>C ⁺ -CH< - β-eliminare	- 4,0	>C=C<
RNH ₃ ⁺ , R ₂ NH ₂ ⁺ , R ₃ NH ⁺	~ 10	RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N	2,4-Dinitroaniliniu H ⁺	- 4,5	2,4-Dinitroanilină
CH ₃ NO ₂	10,2	NO ₂ -CH ₂ ⁻	Dimetil-mercaptan H ⁺	- 5,2	CH ₃ -S-CH ₃
HCO ₃ ⁻	10,2	CO ₃ ²⁻	2,4,6-Trimetoxi benzaldehidă H ⁺	- 2,1	2,4,6-Trimetoxi benzaldehidă
C ₆ H ₅ -OH	10	C ₆ H ₅ -O ⁻	<i>p</i> -Metoxibenzaldehidă H ⁺	- 5,5	<i>p</i> -Metoxibenzaldehidă
Succinimida	9,6	Anion succinimidil	Acid acetic H ⁺	- 6,2	CH ₃ -COOH
<i>o</i> -Nitro-fenol	9,3	<i>o</i> -Nitrofenoxid	Fenol H ⁺	- 6,7	C ₆ H ₅ -OH
NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃	Ciclohexanonă H ⁺	- 6,8	Ciclohexanonă
HCN	9,1	CN ⁻	Benzaldehidă H ⁺	- 7,1	C ₆ H ₅ -CH=O
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9,0	Anion acetil-acetonil	2,4,6-Trinitroanilină H ⁺	- 9,4	2,4,6-Trinitroanilină
<i>p</i> -Dimetilaminofenol	8,0	<i>p</i> -dimetilaminofenoxid	Nitril H ⁺ , R-C≡NH ⁺	- 10	R-C≡N
<i>p</i> -Nitrofenol	7,2	<i>p</i> -Nitrofenoxid			

Acizii minerali au pK_a < -10,0.



Tăria acizilor și bazelor se apreciază cu ajutorul *constantei de aciditate*, K_a , care este constanta reacției de disociere a unui acid în mediu apos. De multe ori, în locul acestei constante se utilizează noțiunea de pK_a ($pK_a = -\log K_a$):



1) Cu cât valoarea K_a este mai mare, respectiv pK_a este mai mic, cu atât acidul este mai tare.

2) Un acid tare are o bază conjugată slabă, și vice-versa, un acid slab are o bază conjugată tare.

3) În aprecierea prin pK_a , fiind vorba de o scară logaritmică zecimală, o diferență cu o unitate este un factor 10 (un acid cu $pK_a = 15$ este de 10 ori mai puternic decât unul cu un $pK_a = 16$).

Tăria diferită a acizilor permite înțelegerea unor aspecte constatate experimental:

- 1) un acid tare va înlocui un acid mai slab din sărurile sale;
- 2) dacă într-o structură există mai multe funcțiuni acide, cea mai acidă dintre ele va reacționa prima (*regioselectivitate*);
- 3) dacă într-o structură există mai multe funcțiuni bazice, cea mai bazică dintre ele va fixa protonul.

Acid tare = pK_a mic

Acid tare => bază conjugată slabă

Acid slab = pK_a mare

Acid slab => bază conjugată tare

Acidul tare dezlocuiește acidul slab din sărurile lui.

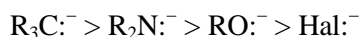


TA 3.9. Completați tabelul de mai jos:

Compus	Acid tare	Acid slab	Bază tare	Bază slabă
NH ₃				
HCl				
CH ₃ COOH				
C ₂ H ₅ OH				
C ₆ H ₅ OH				
C ₅ H ₁₀				
CH ₃ CONH ₂				
NaOH				
CH ₃ NO ₂				
HNO ₃				
C ₆ H ₅ NH ₂				
CF ₃ COOH				
C ₂ H ₂				
H ₂ CO ₃				

3.8. Influența efectelor electronice asupra caracterului acido-bazic

Aciditatea, respectiv bazicitatea unui compus organic depinde de structura sa, implicit de efectele electronice din interiorul acesteia. Bazicitatea unei substanțe organice va depinde în mare măsură de electronegativitatea elementului la care este localizată sarcina negativă sau care are densitate electronică mărită. Cu cât elementul este mai electronegativ, cu atât el va atrage mai puternic electronii, stabilizând baza și micșorând reactivitatea. Spre exemplu, bazicitatea descrește în sensul:



Se explică astfel de ce un anion fenoxid este mai bazic decât unul bromură, la o nucleofilicitate oarecum asemănătoare.

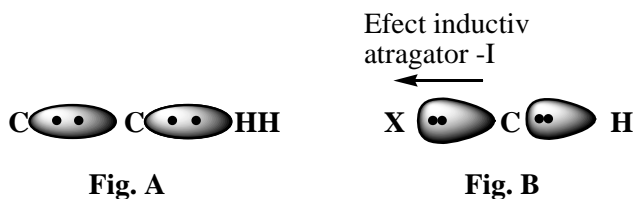
Principalii parametri care acționează asupra valorii pK_a sunt:

- 1) *efectele inductive și electromere* – stabilizarea funcțiunii acide sau bazice
- 2) *efectele de conjugare* – stabilizarea bazei conjugate prin delocalizarea perechii de electroni (se va micșora pK_a)
- 3) *efectele sterice* – stabilizarea funcțiunii acide sau bazice
- 4) *legăturile de hidrogen* – stabilizarea de obicei a funcțiunii acide (cu creșterea pK_a)

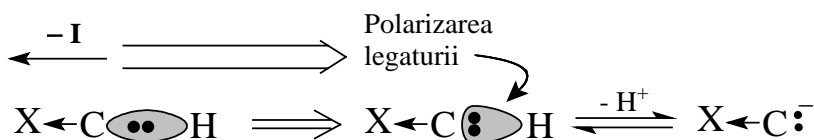
3.8.1. Influența efectelor inductive și electromere

Influența pe care o au efectele electronice asupra acidității, respectiv bazicității unui compus organic se explică prin modificări locale aduse densităților electronice în jurul anumitor funcțiuni sau legături.

Astfel, într-o succesiune de tipul $-C-C-H$, legăturile sunt considerate nepolare, având deci o repartitie uniformă a electronilor σ în orbitalii de legătură; atomul de hidrogen nu are caracter “acid” (**fig.A**). Dacă în schimb în vecinătatea legăturii $-C-H$ există o funcțiune cu efect inductiv atrăgător de electroni $-I$ sau efect electromer atrăgător de electroni $-E$, efectul acestora se va transmite electronilor din legătura $-C-H$, aceasta polarizându-se la rândul ei (**fig.B**):



Acest lucru va antrena labilizarea atomului de hidrogen ce va putea fi cedat mult mai ușor sub formă de proton; întreg compusul organic poate fi considerat acid, cu un pK_a caracteristic, de obicei mic.



Mai mult, existența unor funcțiuni atrăgătoare de electroni în imediata vecinătate a carbanionului nou format (baza conjugată) va contribui la stabilizarea sarcinii negative (această stabilizare constituie un motiv în plus pentru formarea unei astfel de specii încărcate negativ).

Dimpotrivă, existența unei funcțiuni cu efect respingător de electroni ($+I$ sau $+E$) va destabiliza sarcina negativă, îngreunând formarea carbanionului (polarizarea legăturii $-C-H$ este inversă, atomul de



hidrogen putând fi cu greu eliminat sub formă de H^+); pK_a -ul unei astfel de specii este mai ridicat (și implicit aciditatea este mai mică) – v. Tabel 3.5.

Același raționament este valabil și pentru legăturile $-O-H$, chiar și cele din grupa carboxil, în care atomul de hidrogen se află la distanță de o grupare carbonil de substituentul care efectuează polarizarea, într-un sens sau în celălalt. Spre exemplu, dacă pK_a -ul acidului acetic este de 4,8, introducerea unui rest alchil la gruparea $-CH_3$ va diminua aciditatea compusului, în timp ce introducerea unui atom de halogen o va mări. În acest ultim caz, valoarea pK_a -ului va depinde și de natura atomului de halogen: cu cât acesta este mai electronegativ, având efect inductiv atrăgător de electroni mai puternic, cu atât legătura $-O-H$ va fi mai polarizată. În consecință, protonul va fi cedat mai ușor și deci aciditatea va fi mai ridicată.

După un raționament asemănător, și numărul de funcțiuni cu efect atrăgător de electroni ($-I$ sau $-E$) are importanță: cu cât numărul lor este mai mare, cu atât aciditatea va crește.

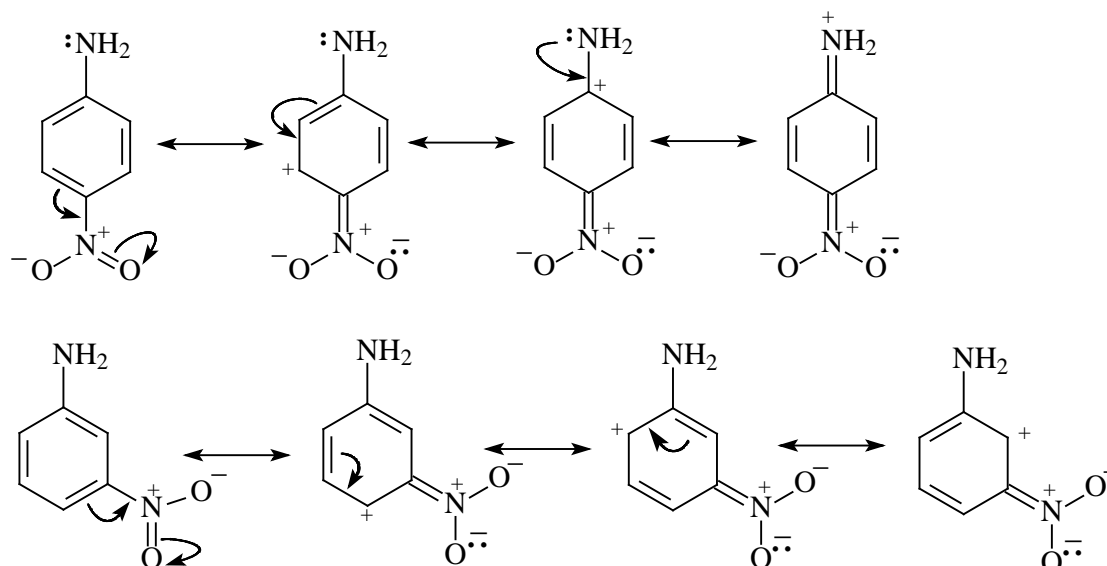
Un alt parametru important este distanța dintre gruparea cu efect atrăgător și protonul labilizat. Astfel, în cazul unui atom sau al unei funcțiuni cu efect inductiv $-I$, cu cât distanța este mai mare cu atât influența asupra pK_a va fi mai mică; în cazul unui efect electromer atrăgător, labilizarea protonului va fi cu atât mai semnificativă cu cât conjugarea este mai puternică.

Toate aceste aspecte sunt ilustrate pe larg prin exemplele din tabelul următor.

Tabel 3.5. Influența efectului inductiv atrăgător asupra acidității acizilor carboxilici

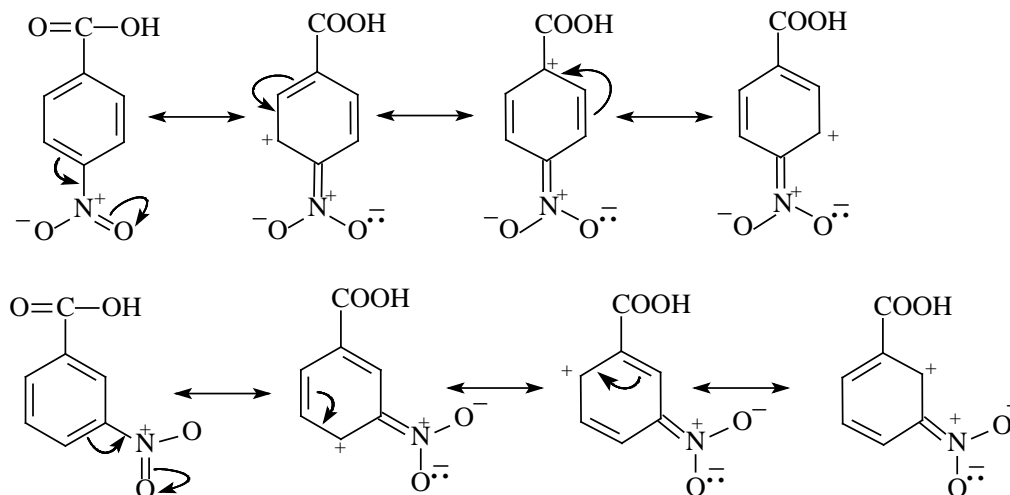
Acid	Structură	pK_a	Observație
Formic	$H-COOH$	3,7	Efect $+I$ al grupei metil \Rightarrow acidul acetic este mai slab
Acetic	CH_3-COOH	4,8	decât acidul formic
Propionic	CH_3-CH_2-COOH	4,9	Efectul $+I$ al grupei etil este ușor mai puternic decât cel al grupei metil, iar cel $+I$ al grupei izopropil este mai puternic decât al grupelor metil sau etil
Pivalic	$(CH_3)_3C-COOH$	6,0	
Iodoacetic	$I-CH_2-COOH$	3,9	Efect $-I$ al iodului \Rightarrow aciditatea crește
Cloroacetic	$Cl-CH_2-COOH$	2,8	Efect $-I$ al clorului este mai puternic decât al iodului \Rightarrow aciditatea crește
Dicloroacetic	$CHCl_2-COOH$	1,3	Cei 2 atomi de clor își cumulează efectele $-I \Rightarrow$ aciditatea crește
α -Clorobutiric	$CH_3-CH_2-CHCl-COOH$	3,8	Efect $-I$ al clorului și efect $+I$ al restului alchil \Rightarrow aciditate mai mică decât a acidului cloroacetic, dar mai mare decât a acidului butiric
β -Clorobutiric	$CH_3-CHCl-CH_2-COOH$	4,1	Clorul nu mai este în poziția α ci în $\beta/\gamma \Rightarrow$ aciditatea scade
γ -Clorobutiric	$CH_2Cl-CH_2-CH_2-COOH$	4,5	
Tricloroacetic	CCl_3-COOH	0,9	Cei 3 atomi de clor/fluor își cumulează efectele $-I \Rightarrow$ aciditatea crește și este mai mare decât în cazul acidului tricloroacetic deoarece F are electronegativitate mai mare
Trifluoroacetic	CF_3-COOH	0,3	
Metoxiacetic	CH_3O-CH_2-COOH	3,5	Efect $-I$ al grupei metoxi, comparabil cu cel al iodului
Cianoacetic	$CN-CH_2-COOH$	2,4	Efectul $-I$ al grupei cian duce la o deplasare către stânga a electronilor \Rightarrow aciditatea crește
Fenilacetic	$C_6H_5-CH_2-COOH$	4,3	Efect $-I$ slab al grupei fenil
Acrilic	$CH_2=CH-COOH$	4,2	Efect $-I$ slab al restului vinil, asociat cu conjugarea din grupa carboxil
Propargilic	$CH\equiv C-COOH$	1,9	Efect $-I$ mai puternic al restului etinil, asociat cu conjugarea din grupa carboxil \Rightarrow aciditatea crește
Benzoic	C_6H_5-COOH	4,2	Efect $-I$ slab al restului fenil, asociat cu conjugarea din grupa carboxil
<i>p</i> -Nitrobenzoic	<i>p</i> - $NO_2-C_6H_4-COOH$	3,4	Efect $-E$ al grupei nitro \Rightarrow scade densitatea de electroni la nucleul aromatic \Rightarrow crește efectul $-I$ al acestuia \Rightarrow aciditatea crește
<i>m</i> -Nitrobenzoic	<i>m</i> - $NO_2-C_6H_4-COOH$	3,5	

Așa cum a fost menționat mai sus, influența efectelor electromere asupra acidității și bazicității se manifestă prin procese de delocalizare și conjugare. Acest lucru este cât se poate de evident în seriile de compuși aromatici. Spre exemplu, dacă diferența de aciditate între acizii *p*-nitrobenzoic și *m*-nitrobenzoic nu este foarte mare (polarizarea funcțiunii carboxil este ea însăși una destul de puternică), nu același lucru se poate spune despre diferența de bazicitate dintre *p*-nitroanilină ($K_b = 0,001 \times 10^{-10}$) și *m*-nitroanilină ($K_b = 0,029 \times 10^{-10}$).

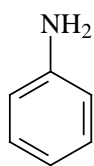


Dacă în cazul *p*-nitroanilinei este posibilă delocalizarea dubletului electronic al azotului din funcțiunea amino, în cazul *m*-nitroanilinei acest tip de conjugare nu mai este posibilă. Electronii neparticipanți ai azotului din *p*-nitroanilină fiind astfel blocați, devin indisponibili pentru o eventuală fixare a unui proton: se poate deci spune că *p*-nitroanilina este mai puțin bazică decât *m*-nitroanilina.

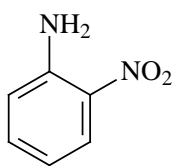
Pentru acizii nitrobenzoici corespunzători, aciditatea superioară a izomerului *para* se datorează apropierii mai mari a grupei carboxil de sarcina pozitivă ce apare în nucleul aromatic prin conjugare cu grupa nitro. Astfel, cu cât sarcina pozitivă este mai aproape de grupa $-\text{COOH}$, cu atât electronii din legătura $-\text{O}-\text{H}$ sunt mai deplasați către atomul de oxigen, labilizând protonul.



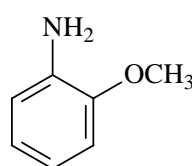
TA 3.10. Așezați următorii compuși în ordinea creșterii caracterului lor bazic:



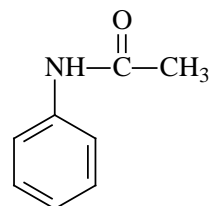
A



B

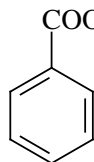


C

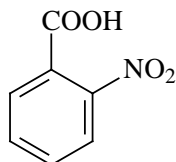


D

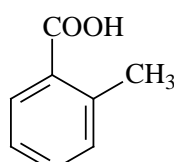
TA 3.11. Așezați următorii compuși în ordinea creșterii caracterului lor acid:



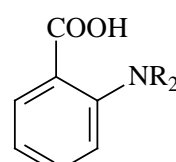
A



B



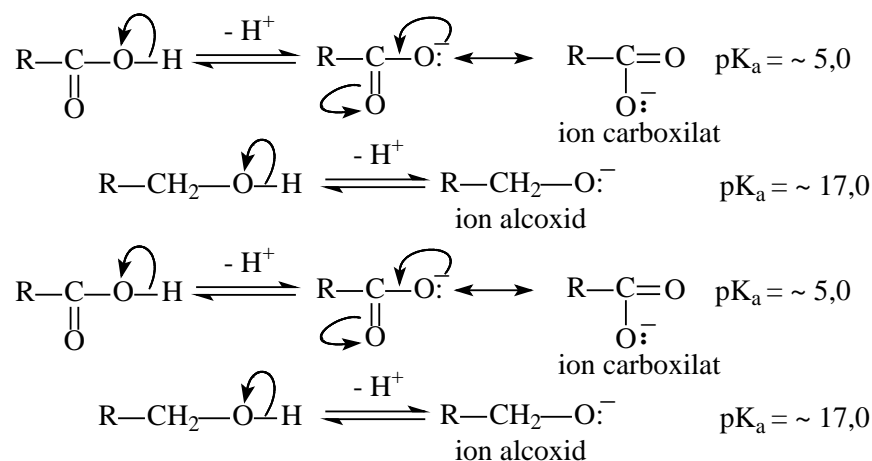
C



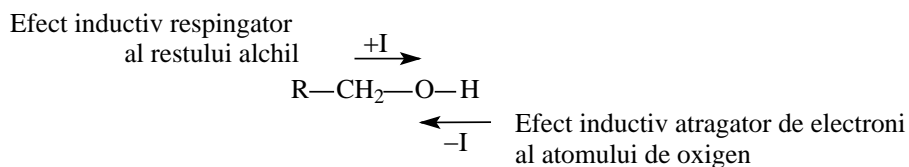
D

3.8.2. Influența efectelor de conjugare

Delocalizarea electronilor stabilizează un sistem, în timp ce localizarea lor îl va face mai reactiv. Spre exemplu, într-un anion carboxilat, sarcina negativă localizată la atomul de oxigen se poate delocaliza prin conjugare p- π cu dubla legătură $>C=O$. Același lucru nu este posibil într-un anion alcoxid. Prin urmare, anionul alcoxid este o bază mult mai puternică decât anionul carboxilat. În același timp, tăriile acizilor lor conjugați variază în sens invers, acidul carboxilic fiind mai tare decât alcoolul:



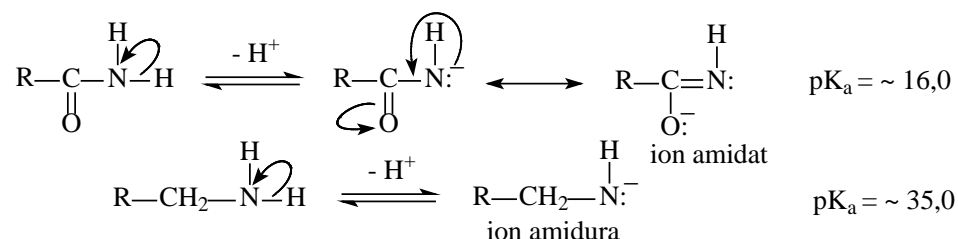
Efectul inductiv respingător al restului alchil are de asemenea influență: dacă pentru acidul carboxilic el va accentua polarizarea dublei legături $>C=O$, în cazul unui alcool alifatic radicalul alchil mărește densitatea de electroni la atomul de oxigen micșorând afinitatea (atracția) acestuia pentru electronii legăturii O-H. Prin urmare, polarizarea acestei legături este mai redusă.



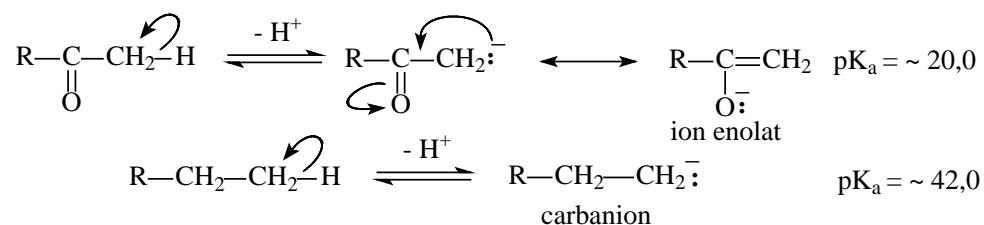
Efectul -I al oxigenului va fi același în orice alcool alifatic, însă cel +I al restului alchil va varia în funcție de natura radicalului alchil. Cu cât acest efect va fi mai puternic cu atât va contracara mai mult efectul inductiv atrăgător al oxigenului, diminuând aciditatea alcoolului corespunzător. În același timp însă, bazicitatea bazei conjugate va fi mărită. Iată de ce, de exemplu, anionul *terț*-butoxid este mai bazic decât cel metoxid.



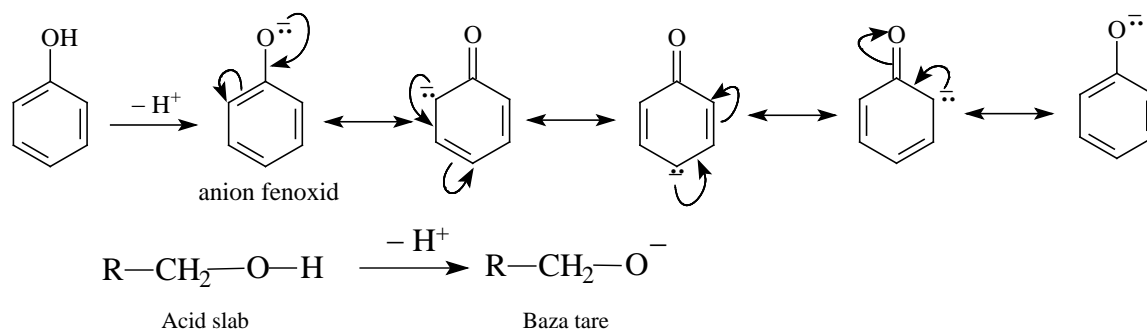
O variație asemănătoare poate fi întâlnită la amide și amine:



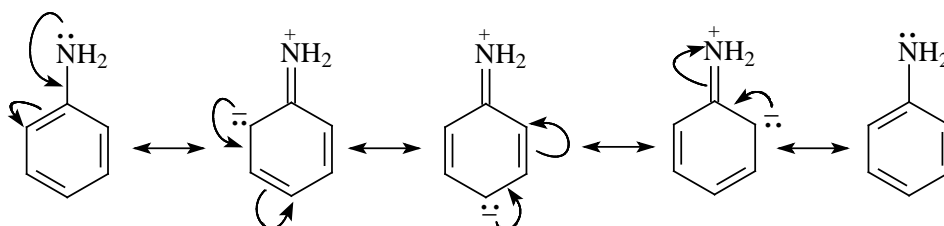
Similar pot fi comparate și cetonele și alcanii:



Din motive asemănătoare, aciditatea fenolilor este mai mare decât cea a alcoolilor: anionul fenoxid obținut în urma cedării protonului beneficiază de stabilizare prin delocalizarea sarcinii pe nucleul aromatic, în timp ce densitatea de sarcină negativă la atomul de oxigen alcoolic este accentuată de efectul inductiv donor de electroni al radicalului alchil:

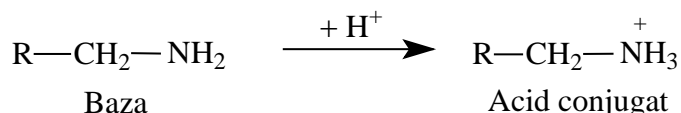


Diferența de bazicitate a aminelor aromatice (precum anilina) comparativ cu aminele alifatică se poate de asemenea explica prin fenomenul de rezonanță, conjugarea electronilor neparticipanți ai anilinei cu cei din nucleul aromatic făcându-i mai puțin disponibili pentru fixarea unui proton.



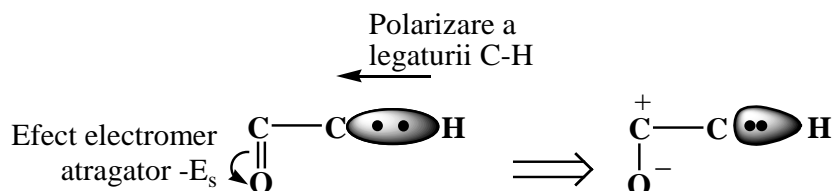


În schimb, la aminele alifactice densitatea de sarcină la azot este mărită de efectele inductive donoare +I de electroni ale resturilor alchil.



Spre deosebire de amine, amidele au o bazicitate extrem de redusă din cauza delocalizării electronilor neparticipanți ai azotului pe dubla legătură $>\text{C}=\text{O}$ (v. mai sus).

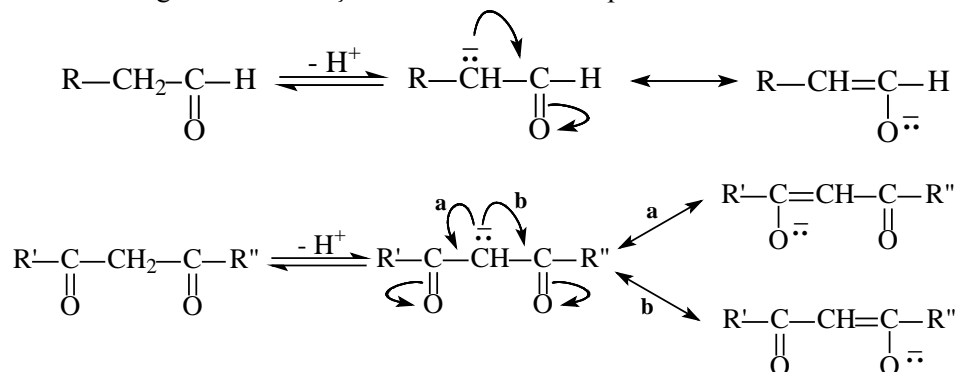
În general, de fiecare dată când un situs bazic, având densitate electronică ridicată (de obicei datorită prezenței uneia sau a mai multor perechi de electroni neparticipanți la un heteroatom, ori a unei sarcini negative) se găsește în poziție vecină cu o nesaturare, are loc conjugarea $p-\pi$ cu stabilizarea implicită a centrului bazic. Acest lucru atrage după sine o diminuare a valorii pK_a , deci o diminuare a bazicității, realizându-se simultan o creștere a acidității acidului conjugat.



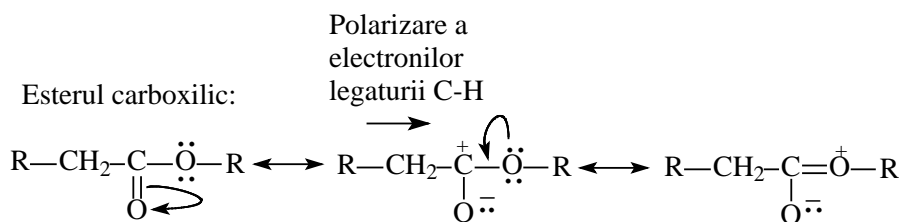
Cu cât numărul de nesaturări crește, crește și numărul posibilităților de conjugare și al structurilor limită (cu sarcină complet delocalizată) ceea ce stabilizează și mai mult baza. În schimb, specia din care această bază s-a format (acidul conjugat din care a fost cedat protonul) devine o specie și mai acidă, cu un pK_a mai scăzut.

Spre exemplu, aciditatea compușilor monocarbonilici este greu de determinat, deoarece nu există decât o singură posibilitate de rezonanță; în schimb compușii 1,3-dicarbonilici au o aciditate netă, ușor măsurabilă, în cazul lor existând două posibilități distincte de conjugare.

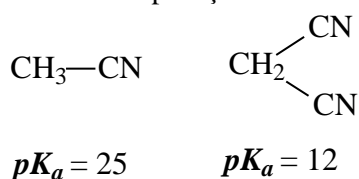
Aciditatea acestor compuși se explică prin labilizarea unuia dintre atomii de hidrogen din poziția imediat vecină (poziția α) grupei (grupelor) carbonil. Efectul electromer atrăgător de electroni al grupelor carbonil se transmite legăturii C-H, electronii σ fiind deplasați către atomul de carbon, ceea ce produce polarizarea acestei legături. În consecință, legătura C-H capătă un caracter parțial ionic, atomul de hidrogen fiind mai ușor cedat sub formă de proton.



Rezonanța internă a grupei carboxil din esteri explică de ce aceștia prezintă o aciditate mai scăzută a protonilor din poziția α decât a celor din compușii carbonilici, arătând totodată și diferența de densitate electronică la cei doi atomi de oxigen (ceea ce explică și diferența lor de bazicitate în momentul fixării protonului – v. spre exemplu mecanismul reacției de hidroliză acidă a esterilor).



TA 3.12. Explicați de ce acetonitrilul este mai puțin acid decât malononitrilul.

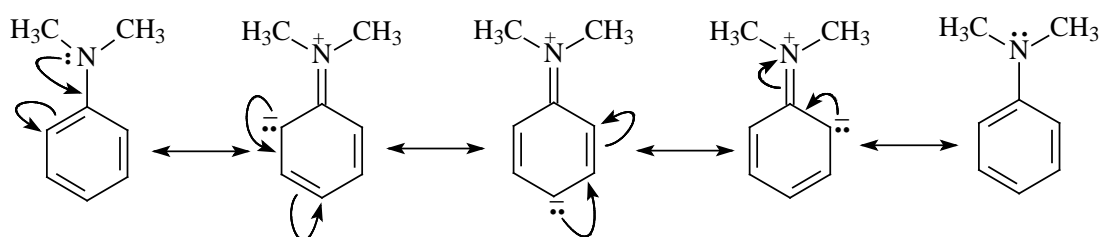


3.8.3. Influența efectelor sterice și a legăturilor de hidrogen

Procesele acido-bazice în care sunt implicați protoni nu sunt foarte sensibile la efectele sterice, deoarece protonul este o specie cu volum mic și cu o mobilitate remarcabilă. Se poate însă observa o anumită influență a efectelor de împiedicare sterică la nivelul bazicității unui compus organic, prin perturbarea procesului de conjugare. Într-adevăr, în decursul stabilirii stării de rezonanță, este necesar ca atomul purtător al sarcinii negative sau al perechii de electroni neparticipanți să își modifice starea de hibridizare pentru a respecta cererea de coplanaritate a conjugării $p-\pi$ sau $\pi-\pi$. Dacă prezența anumitor substituenți împiedică îndeplinirea acestei cerințe geometrice, atunci numărul de structuri limită posibile este micșorat, iar odată cu aceasta crește instabilitatea bazei (baza este implicit mai tare).



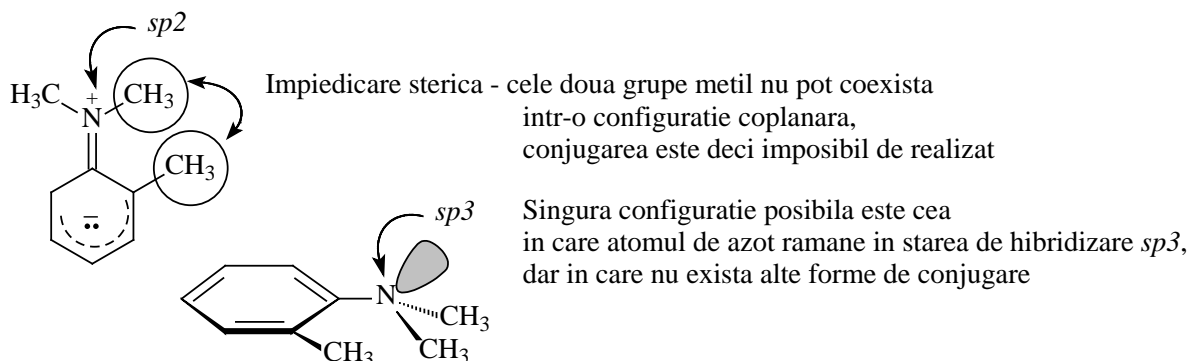
Spre exemplu, în mod teoretic, atât pentru *N,N*-dimetilanilină cât și pentru *N,N*-dimetiltoluidină se poate scrie același tip de conjugare pentru a explica bazicitatea lor redusă (prin implicarea dubletului azotului într-o conjugare extinsă cu nucleul aromatic).





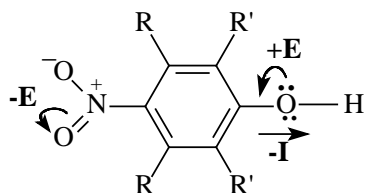
În decursul stabilirii conjugării, atomul de azot va adopta o stare de hibridizare sp^2 , ceea ce îi permite să participe la stabilirea geometriei coplanare a structurii de rezonanță $p-\pi$.

În schimb, în *N,N*-dimetiltoluidină, prezența grupei metil din poziția *orto* va împiedica realizarea coplanarității:



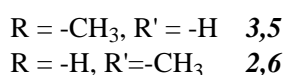
Diferența de bazicitate dintre cele două amine este ușor detectabilă: *N,N*-dimetilaniлина are $pK_a = 5,1$, în timp ce *N,N*-dimetil-*o*-toluidina are $pK_a = 5,9$.

Un exemplu similar este al celor doi dimetil-*p*-nitrofenoli simetrici (2,6 și 3,5). Acești compuși sunt acizi relativ puternici deoarece efectele celor două grupe funcționale se cumulează, favorizând atât polarizarea legăturii O-H (ceea ce duce la eliminarea mai ușoară a protonului), cât și stabilizarea bazei rezultate prin delocalizarea sarcinii negative:

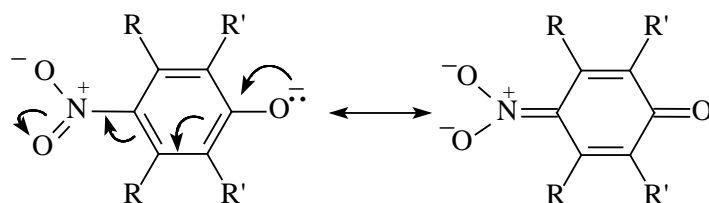


Electronii legăturii O-H sunt net deplasați către O:

- grupa NO_2 este puternic atragătoare, saracind nucleul
- grupa OH are efect -I, dar predomina cel +E
- O este el însuși un atom cu electronegativitate mare



Astfel, *p*-nitrofenolii sunt acizi mai tari decât fenolii simpli sau cei alchilați. Prezența celor două grupe metil la nucleul aromatic va avea efecte diferite, în funcție de pozițiile pe care acestea le ocupă: 2,6 sau 3,5. Atunci când se găsesc lângă funcțiunea nitro, cele două grupe perturbă conjugarea extinsă pe întreg sistemul $p-\pi$ prin împiedicarea realizării coplanarității (într-adevăr, atomii de oxigen de la grupa $-\text{NO}_2$ se apropie prea mult în spațiu de grupele $-\text{CH}_3$).



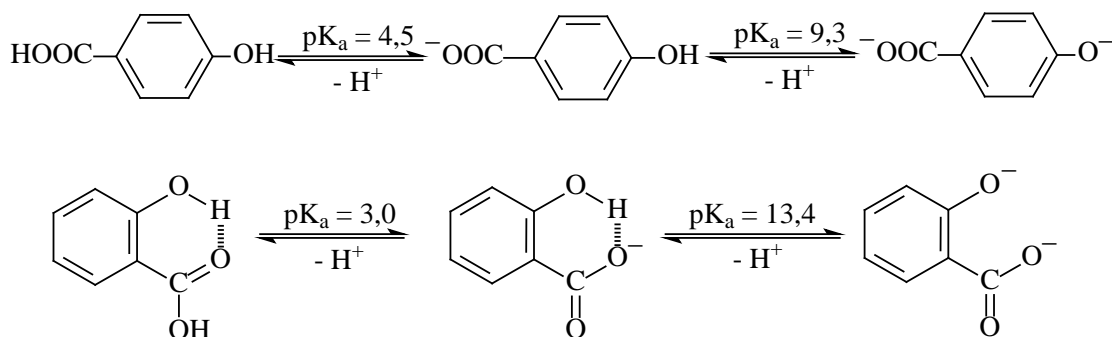
R	R'	pK_a
CH_3	H	8,2
H	CH_3	7,2

Rezultatul este o diferență de o unitate de pK_a – fiind scară logaritmică, acest lucru înseamnă că 2,6-dimetil-*p*-nitrofenolul este de 10 ori mai acid decât 3,5-dimetil-*p*-nitrofenolul.

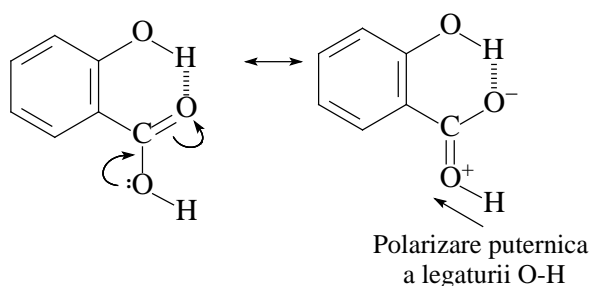


Stabilirea de legături de hidrogen intramoleculare în care este implicat un hidrogen labil (acid), tinde să micșoreze caracterul acid al compusului respectiv. În schimb, formarea de legături de hidrogen în baza conjugată va favoriza eliminarea protonului cu o creștere corespunzătoare a acidității.

Acest lucru poate fi ilustrat de diferența de aciditate în cele două trepte succesive de ionizare a acizilor *o*- și *p*-hidroxibenzoici. Aceștia sunt purtători a două grupe acide, dar cu acidități diferite: grupa carboxil, mai acidă, și hidroxil fenolic, mai puțin acidă. Acest lucru înseamnă că indiferent de structură, într-o primă treaptă se elimină protonul grupei carboxil, iar în cea de-a doua treaptă de ionizare va fi eliminat protonul fenolic.



Aciditatea mai mare a acidului *o*-hidroxibenzoic se datorează formării unei legături de hidrogen intramoleculare. Aceasta va favoriza conjugarea în grupa carboxil, mărind tendința de deplasare a electronilor legăturii $-O-H$ către atomul de oxigen:

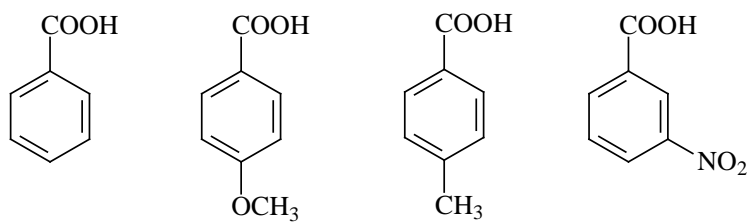


Efectul formării acestei legături este și mai evident în cea de-a doua treaptă de ionizare: într-adevăr, protonul fenolic fiind implicat într-o astfel de legătură relativ puternică (deoarece este implicată o specie anionică), eliminarea sa este mult îngreunată.

Astfel se explică diferența de peste 4 unități de pK_a între anionii *o*- și *p*-salicilat.



TA 3.13. Așezați în ordinea crescătoare a acidității următorii acizi benzoici substituiți:



TA 3.14. Așezați în ordinea crescătoare a bazicității următoarele amine aromatice substituite:

