

CURS II

5. PROPRIETATILE LEGATURILOR COVALENTE IN COMPUSII ORGANICI 1

- 5.1. Lungimi de legatura 1
- 5.2. Energia de legatura 4
- 5.3. Orientarea spatiala 6
- 5.4. Polaritatea 7
- 5.5. Polarizabilitatea 10
 - 5.5.1. Molecule fara moment dipol global permanent 10
 - 5.5.2. Molecule cu moment dipol global permanent 12

6. SISTEME π CONJUGATE NECICLICE – CONJUGAREA π - π 12

- 6.1. Structura sistemelor π conjugate in teoria Orbitalilor Moleculari (O.M.) si a rezultatelor mecanicii cuantice (aproximatiile Hückel in metoda L.C.A.O.) 12
 - 6.1.1. Conditia sterica a conjugarii π - π 15
 - 6.1.2. Notiunea de „delocalizare” 15
 - 6.1.3. Energie de DELOCALIZARE (CONJUGARE) 167
 - 6.1.4. Orbitalii Moleculari de Frontiera: H.O.M.O. si L.U.M.O. 17
- 6.2. Abordarea sistemelor π conjugate prin teoria Legaturii de Valenta (L.V.) 18

7. HIPERCONJUGAREA 19

8. ANULENE. AROMATICITATE. ANTIAROMATICITATE. NEAROMATICITATE. SISTEME π CONJUGATE CICLICE 20

9. EFECTE ELECTRONICE IN COMPUSII ORGANICI 29

- 9.1. Efectul Inductiv (I) 29
 - 9.1.1. Grupe cu Efect Inductiv (+I) 29
 - 9.1.2. Grupe cu efect Efect Inductiv (-I) 31
 - 9.1.3. Particularitati si aplicatii ale Efectului Inductiv 32
- 9.2. Efectul Electromer (E) 35
 - 9.2.1. Efectul de conjugare izovalenta (+E) 37
 - 9.2.2. Efectul de conjugare heterovalenta (-E) 38

Modificarile ulterioare asupra continutului, operate de catre autor, nu fac obiectul vreunei notificari prealabile.

5. PROPRIETATILE LEGATURILOR COVALENTE IN COMPUSII ORGANICI

5.1. Lungimi de legatura

5.2. Energia de legatura

5.3. Orientarea spatiala

5.4. Polaritatea

5.5. Polarizabilitatea

5.1. Lungimi de legatura: r

-sinonime: **distanța interatomică, distanța internucleară**

Observatie fundamentala: *lungimea unei legaturi covalente r (Å) in compusii organici **n e c o n j u g a t i** (vezi mai departe) depinde numai de *natura atomilor implicati in acea legatura*, fluctuatiile fiind foarte mici. Faptul este *valabil indiferent de tipul de legatura*: simpla (σ), dubla ($\sigma + \pi$) sau tripla ($\sigma + \pi + \pi$).*

Valorile lungimilor r , pentru totalitatea legaturilor covalente, sunt tabelate (unitatea de masura, Å sau nm, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).

Definitie:

- Fiind dati doi atomi diferiti notati $\mathbf{A} \neq \mathbf{B}$ se defineste *lungimea legaturii covalente* care ii leaga, r_{AB} , ca distanța internucleara adica distanța intre cele doua nuclee, \mathbf{A} si \mathbf{B} :

$$r_{AB} = r_A + r_B$$

r_A (respectiv r_B): *raza covalenta* a atomului \mathbf{A} (respectiv \mathbf{B}) (Å sau nm)

- Raza covalente r_A (sau r_B) de defineste, la randul ei, ca fiind jumătate din lungimea legaturii covalente (distanța internucleară) din molecula diatomică $\mathbf{A-A}$ (\mathbf{A}_2) sau $\mathbf{B-B}$ (\mathbf{B}_2) care sunt determinate prin masuratori fizice de inalta precizie si, ca atare, tabelate pentru larga majoritate a elementelor chimice reprezentative.

$$r_A \text{ (sau } r_B) = 0.5 \times r_{AA} \text{ (sau } r_{BB})$$

Exemplu : lungimea legaturii $C^{sp^3}-Cl$, $r_{C^{sp^3}-Cl}$

$$r_{C^{sp^3}} = 0.5 \times r_{C^{sp^3}-C^{sp^3}} = 0.5 \times 1.54 = 0.77 \text{ \AA}$$

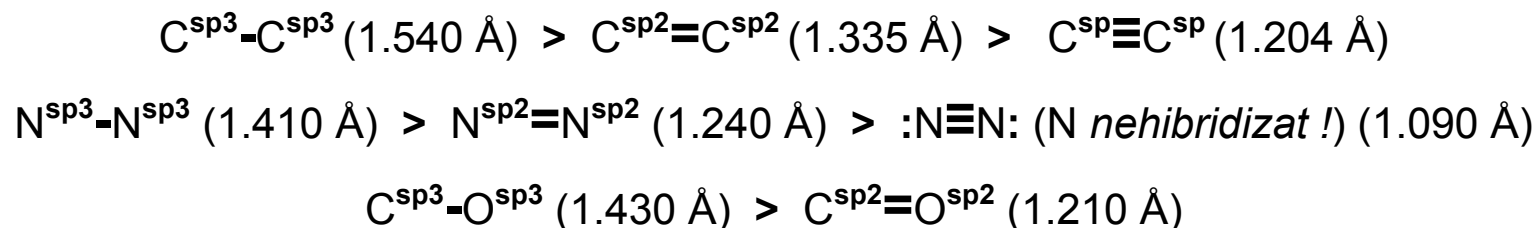
$$r_{Cl} = 0.5 \times r_{Cl-Cl} = 0.5 \times 1.98 = 0.99 \text{ \AA}$$

$$r_{C^{sp^3}-Cl} = r_{C^{sp^3}} + r_{Cl} = 0.77 + 0.99 = 1.76 \text{ \AA (calculat)}$$

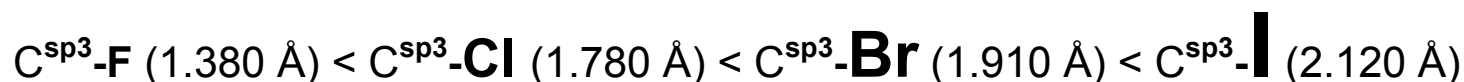
$$r_{C^{sp^3}-Cl} = 1.78 \text{ \AA (masurata experimental)}$$

Factorii de care depinde lungimea legaturilor covalente in *compusii organici neconjuncti* sunt:

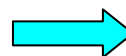
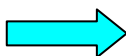
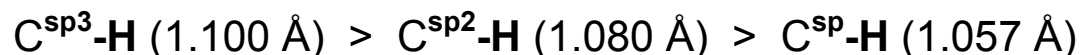
i) *Tipul de legatura*: **simplic** (r_{σ}) > **dubla** ($r_{\sigma+\pi}$) > **tripla** ($r_{\sigma+2\pi}$)



ii) *Partenerul de legatura (gabaritul acestuia)*:



iii) *Pentru legaturile σ in care este implicat atomul de carbon, lungimea acestora depinde de hibridizarea acestuia*:



Creste ponderea orbitalului "s" al Carbonului (de cea mai joasa energie) la formarea legaturii σ (25% < 33% < 50 %).

Creste atractia atomului de Carbon ($sp^3 < sp^2 < sp$) pentru dubletul electronic σ .

Creste electronegativitatea atomului de Carbon ($C^{sp^3} < C^{sp^2} < C^{sp}$).

iv) Notiunea de raza van der Waals (r^{vdW})

Se refera la doi atomi, identici sau diferiti, **nelegati direct**, din *aceeasi molecula* sau *molecule diferite* intre care se manifesta:

forte de atractie (*forte van de Waals de atractie, London*) daca distanta internucleara $d > d_o$ (Å) (valoarea caracteristica)

forte de repulsie (*forte van der Waals de repulsie*), daca distanta internucleara $d < d_o$ (Å)

d_o corespunde unui *minim de energie potentiala a sistemului format din cei doi atomi*, numita *suma a razelor van der Waals a celor doi atomi*.

Raza van der Waals pentru un anumit atom este constant mai mare decat raza covalenta cu **0.8 Å**.

Exemplu:

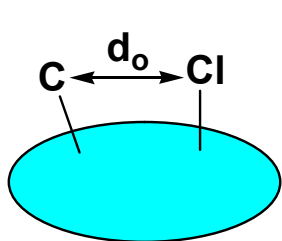
$$r_{Cl} = 0.99 \text{ Å (raza covalenta a atomului de Clor)}$$

$$r_{Cl}^{vdW} = 0.99 + 0.80 = 1.79 \text{ Å, raza van der Waals a atomului de Clor}$$

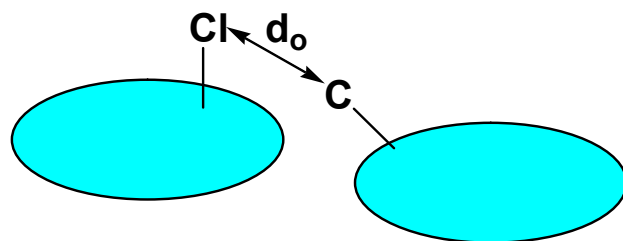
$$r_{Csp^3} = 0.77 \text{ Å (raza covalente a atomului de carbon hibrid } sp^3)$$

$$r_{Csp^3}^{vdW} = 0.77 + 0.80 = 1.57 \text{ Å, raza van der Waals a atomului de carbon hibrid } sp^3$$

$$d_{Csp^3-Cl} = 1.79 + 1.57 = 3.36 \text{ Å (NELEGATI DIRECT !)}$$



In cadrul *aceleiasi* molecule



Intre doua molecule *identice* sau *diferite*

$d > 3.36 \text{ Å}$ [atractie, forte van der Waals (London)]

$d = d_o = 3.36 \text{ Å}$ (minim de energie potentiala, adica: compensare atractie / repulsie)

$d < 3.36 \text{ Å}$ (respingere, forte van der Waals)

De retinut:

i) **Interactiile** intre **atomii nelegati direct** (*atractie, repulsie*) se numesc **interactii de nelegatura** (de ex. van der Waals).

ii) Doi atomi nelegati direct nu se pot apropia la o distanta mai mica decat suma razelor lor van der Waals.

5.2. Energia de legatura (E_L)

Definitie: cantitatea de energie (kJ/mol sau Kcal/mol) necesara a fi furnizata unei molecule pentru a scinda (rupe) 1 (una) legatura covalenta din acea molecula (**proces endoterm**).

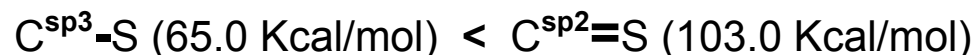
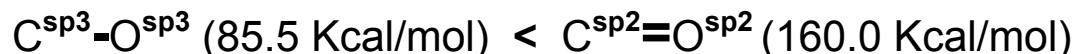
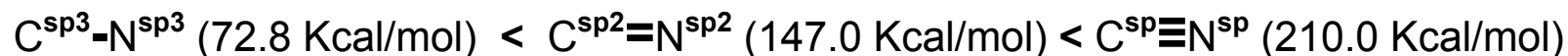
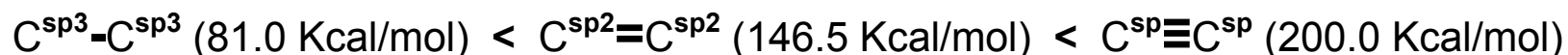
Valoric, energia unei anumite legaturi este **media aritmetica a cat mai multe energii de disociere ale aceleiasi legaturi in diverse molecule** (cazuri particulare).

Energiile de legatura sunt valori **t a b e l a t e**.

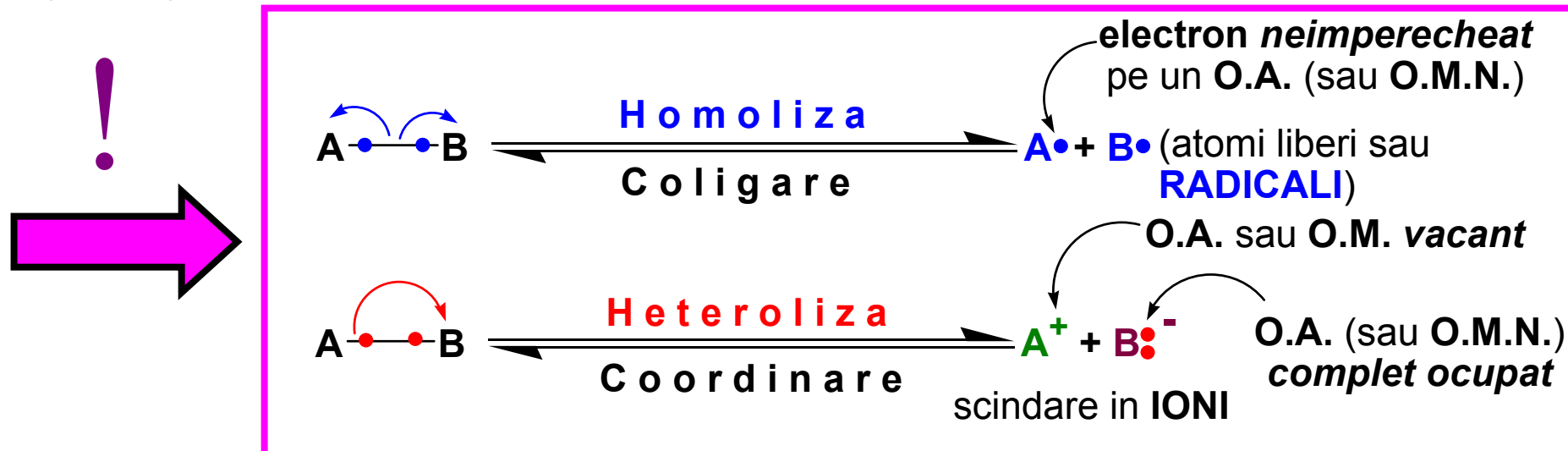
Retine: energia de disociere a unei legaturi covalente \neq energia de legatura a acelei legaturi covalente

In **compusii neconjugati** se pot preciza urmatoarele relatii generale:

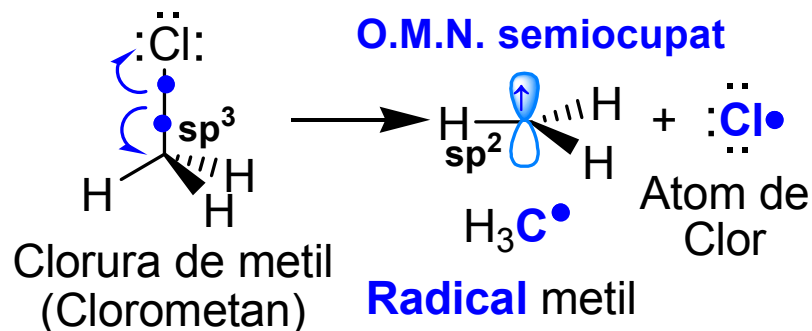
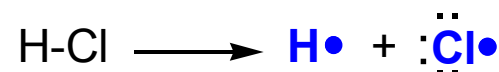
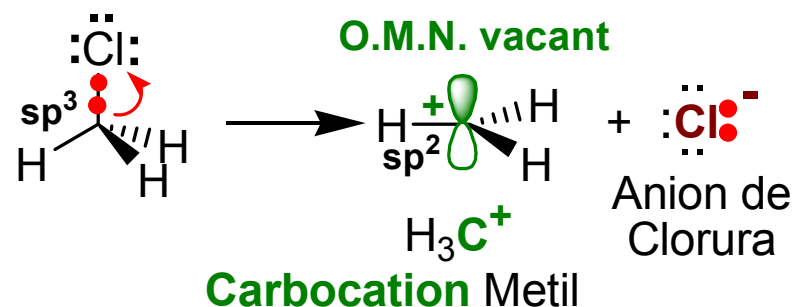
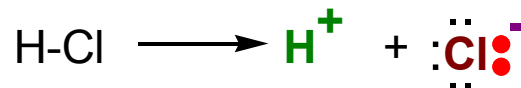
i) Energia de legatura (E_L) **creste** odata cu **multiplicitatea legaturii**:



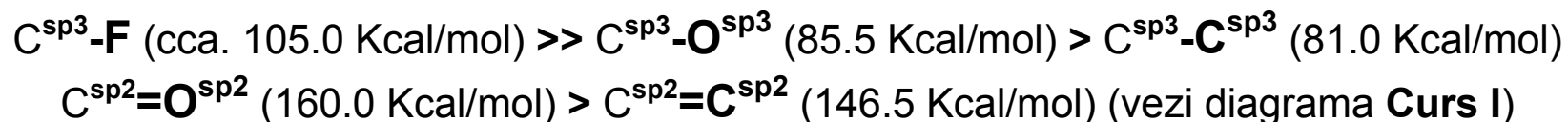
ii) Energia de legatura (E_L) depinde **fundamental** de **tipul ei de scindare**:



Exemplu:

Homoliza: + 84 Kcal/mol**Homoliza: + 103 Kcal/mol****Heteroliza: + 227 Kcal/mol****Heteroliza: + 334 Kcal/mol****RETINE:**

- i) Valorile E_L (**Homolize**) sunt determinate in *faza gazoasa* cand *Homoliza este ruta preferata de scindare*.
- ii) Valorile E_L (**Heterolize**) sunt considerabil mai mari (cca. +100 Kcal/mol) deoarece reclama *si separare de sarcini*; *Heteroliza* poate deveni cu usurinta *ruta preferata* daca *ionii rezultati sunt imediat solvatati* iar energia de solvatare degajata (*proces exoterm*) compenseaza energia de scindare si separare de sarcini (e.g. $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$, $\text{Cl}^- \rightarrow [\text{Cl}(\text{n H}_2\text{O})]^-$), etc.
- iii) Energia de legatura (E_L) creste odata cu *cresterea electronegativitatii partenerului de legatura al carbonului din aceeaasi perioada* deoarece se *adauga atractia electrostatica* intre sarcinile partiale create (vezi mai departe 5.4.).



5.3. Orientarea spatiala

Este dictata, esential, de *tipul de hibridizare al atomilor din molecula* (C, N, O, etc.); sinonim: **geometria moleculei**, domeniu fundamental al Chimiei Organice **STEREOCHIMIA** (vezi **CURS III**).

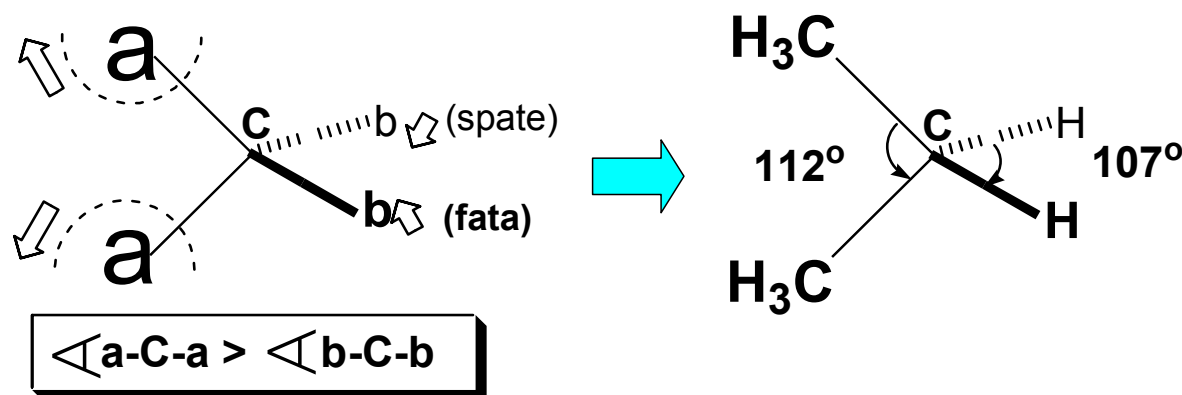
Exemplu:

Devierea de la unghiul standard, cel de $109^{\circ} 28'$ (caracteristic hibridizarii sp^3) este curenta in cazul tuturor compusilor organici la care atomul de carbon tetracoordinat are cel putin un substituent diferit de ceilalti trei.

Unghiurile de valenta $a-C^{sp^3}-a$ in compusul cu formula generala Ca_4 : **riguros $109^{\circ} 28'$**

Unghiurile de valenta $a-C^{sp^3}-a \neq a-C^{sp^3}-b$ in compusul cu formula generala Ca_3b : ambele sunt **diferite de $109^{\circ} 28'$**

In compusii de forma Ca_2b_2 apare **efectul Thorpe-Ingold**: el consta in flexibilitatea unghiurilor de valenta (*deformare angulara*), caracterizata de anumite devieri ale acestora.



Deformarea unghiurilor de valenta este preferata din punct de vedere energetic fata de deformarea legaturilor !

Se defineste energia de deformare E_d a unei legaturi covalente (lungire, scurtare, pe directia axei internucleare) cu Δd (\AA):

$$E_d = K(\Delta d)^2 \text{ (kJ/mol)}$$

K : o constanta cararcteristica legaturii, ex. **1470** ($C^{sp^3}-C^{sp^3}$), **2940** ($C^{sp^2}=C^{sp^2}$)

$$\mu = e \times l \text{ (D)}$$

D: unitate de masura a momentului dipol (**Debye**)

$$1\text{D} = 10^{-10} \text{ (u.e.s.)} \times 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-18} \text{ u.e.s} \times \text{cm} \text{ (1 u.e.s} = 3.34 \times 10^{-10} \text{ C)}$$

10^{-10} u.e.s. : ordinul de marime a sarcinilor electrice a elementelor chimice
 10^{-8} cm: ordinul de marime al distantei interatomice (lungimii legaturii)

e: marimea sarcinii electrice partiale $|\delta|$ (u.e.s.)

l: distanta intre sarcini (cm) $\neq r$

De retinut ca foarte important !

- i) Se defineste *un moment dipol de legatura* (μ) al unei *anumite legaturi* dintr-o molecula organica.
- ii) Se defineste *un moment dipol de ansamblu (global, μ) al intregii molecule organice.*

Informatii structurale privind compusii organici, furnizate de cunoasterea momentelor dipol

i) Momentul dipol al **moleculelor diatomice** de tip **A-B** poate fi **masurat direct** (*experimental*) sau **calculat cu relatia**:

$$\mu_{AB} = 4.8 \times r_{AB} \times i$$

r_{AB} : lungimea legaturii covalente intre atomii **A** si **B** (cm.)

$$i = 1 - e^{-0.25 \times (x_A - x_B)^2}$$

x_A, x_B : electronegativitatile celor doi atomi **A** si **B**

Diferenta de electronegativitate intre partenerii de legatura este factorul determinant pentru valoarea lui μ !

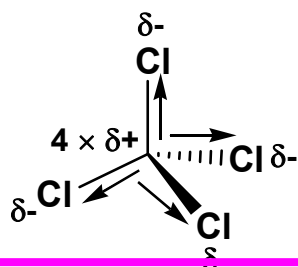
In cazul moleculelor mai complicate, rezultate acceptabile se obtin **prin calcul**, aplicand *metoda Thomson*, care consta in *insumarea vectoriala a momentelor dipol a tuturor legaturilor individuale* din molecula pentru a obtine *momentul dipol global (molecular)*:

$$\overset{+ \rightarrow -}{\mu} = \sum_1^n \overset{+ \rightarrow -}{\mu_i}$$

Aceste valori sunt, de obicei, comparate cu cele rezultate din masuratori directe.

ii) Moleculele diatomice de forma „A-A” (H-H, Cl-Cl, etc.) sunt, evident, nepolare.

iii) Molecule cu un inalt grad de simetrie au μ (global) nu l desi pot fi constituite din legaturi polare ($\mu \neq 0$!!!).



$\mu_{\text{global}} = 0 \text{ D}$ (tetraclorometan, tetraclorura de carbon)

$\mu_{\text{C-Cl}} = 1.47 \text{ D}$

Hibridizarea atomilor de carbon implicati in legaturi simple, duble sau triple influenteaza **electronegativitatea** atomilor de carbon, **raza lor covalenta**, **lungimea de legatura** si **momentul dipol de legatura**, de exemplu in cazul relatiei cu **hidrogenul**:

Compus tip	Hibridizare	Raza covalenta r_c (covalenta, nm)	Lungimea legaturii $r_{\text{Cspn-H}}$ (Å)	Moment dipol de legatura $\mu(\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+})$ (D)
CH ₄ (metan)	sp ³ (25%s + 75%p)	0.0770	1.100	0.31
H ₂ C=CH ₂ (etena)	sp ² (34%s + 66%p)	0.0665	1.080	0.63
HC≡CH (acetilena)	sp (50%s + 50%p)	0.0605	1.057	1.05

5.5. Polarizabilitatea: α

Definitie: proprietate a moleculelor organice de a-si modifica distributia sarcinilor electrice sub influenta unui camp electric exterior (E)

5.5.1. Molecule fara moment dipol global permanent

Este cazul moleculelor care au (sau nu) moment dipol de legatura, dar **momentul dipol global este nul: $\mu_{\text{global}} = 0$** .

Sub influenta unui camp electric exterior (de intensitate E), apare μ_i (**moment dipol indus**) $\neq 0$ (!!)

a) Electronii (e^-) se deplaseaza spre polul pozitiv (+, are loc polarizatia electronica, P_E , **importanta**!).

b) Atomii, astfel partial pozitivati, se deplaseaza spre polul negativ (are loc polarizatia atomica, P_A , **cu pondere mica**, 10 – 15 %).

Marimea momentului dipol indus μ_i este direct proportionala cu intensitatea campului electric aplicat (E):

$$\mu_i = \alpha \times E$$

unde α : **Polarizabilitatea** moleculei in discutie („mobilitatea” electronilor moleculei respective plasata in camp electric, E).

Se defineste **Polarizatia Molara (P_M)** a unei *substante in faza gazoasa* ca fiind *dipolul indus de catre campul electric E intr-un cm^3 de substanta*:

$$P_M = N \times \frac{d}{M} \times \mu_i = N \times \frac{d}{M} \times \alpha \times E$$

d : densitatea substantei in faza gazoasa (g/cm^3)

M : masa molara (g/mol)

N : numarul lui Avogadro

Polarizatia Molara (P_M) este, evident, direct proportionala cu μ_i si cuprinde ambele fenomene de mai sus, **Polarizatia electronica (P_E)** si **Polarizatia Atomica (P_A)** insumate:

$$P_M = P_E + P_A$$

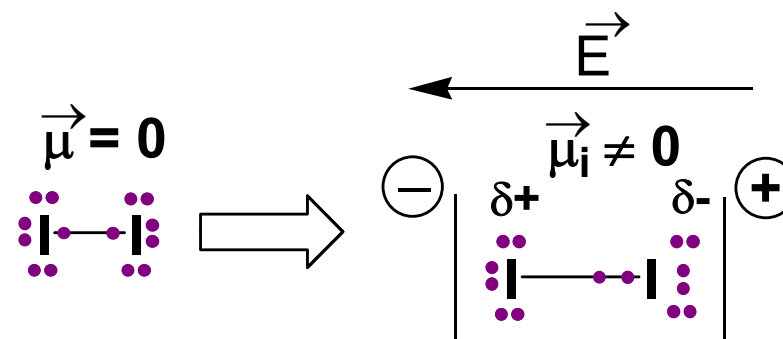
Se defineste **constanta dielectrica (ϵ)** a substantei ca functie de P_M si **intensitatea campului electric E aplicat**:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi}{E} \times P_M$$

$$\frac{M}{d} (\epsilon - 1) = 4\pi \times N \times \alpha$$

Relatia arata directa proportionalitate, *in faza gazoasa*, intre constanta dielectrica (ϵ) a unei substante si polarizabilitatea acesteia (α).

In cazul **lichidelor** (sau al **solutiilor**), **valoarea** intensitatii campului electric E **se modifica considerabil** la nivel molecular deoarece **moleculele fiind apropiate**, influenta reciproca a dipolilor indusi μ_i creeaza **valori efective de camp E modificate**.



Polarizata Molară P_M se calculează în aceste cazuri cu ecuația H. A. Lorentz – L. Lorentz: ea este *independentă de temperatură*.

$$P_M = \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \times \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \times N \times \alpha = P_E + P_A$$

5.5.2. Moleculă cu moment dipol global permanent

Aceste molecule **posedă un moment dipol μ (global, molecular) și în absența unui câmp electric exterior E .**

Pentru aceste substanțe se definește **Polarizatia Molară (P_M)** ca sumă de **3 (trei) termeni**:

$$P_M = P_E + P_A + P_O$$

Termenul suplimentar apărut, P_O se numește **Polarizare de Orientare**, direct proporțională cu intensitatea momentului dipol permanent μ și invers proporțională cu temperatura T .

Polarizatia Molară (P_M), în acest caz, se definește prin relația lui Debye:

$$P_M = \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \times \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} \times N \times \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) = P_E + P_A + P_O$$

M: masa molară a substanței

D: densitatea

ϵ : Constanta dielectrică

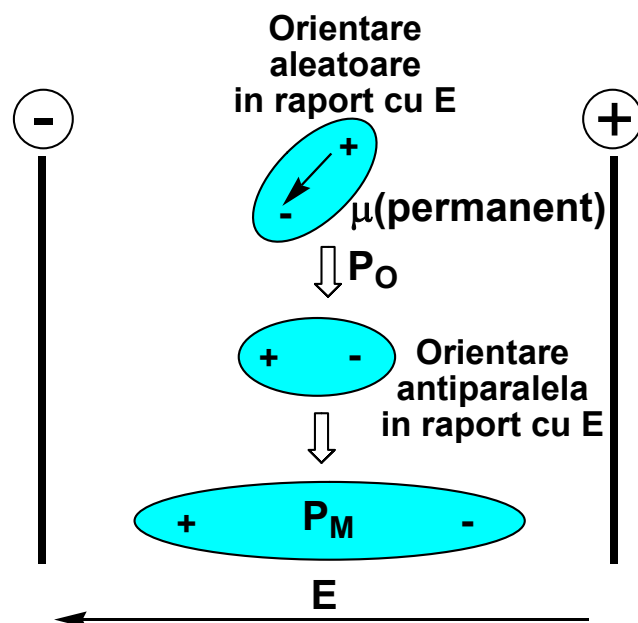
N: numărul lui Avogadro

k: constanta lui Boltzmann

μ : Momentul dipol permanent (în absența E)

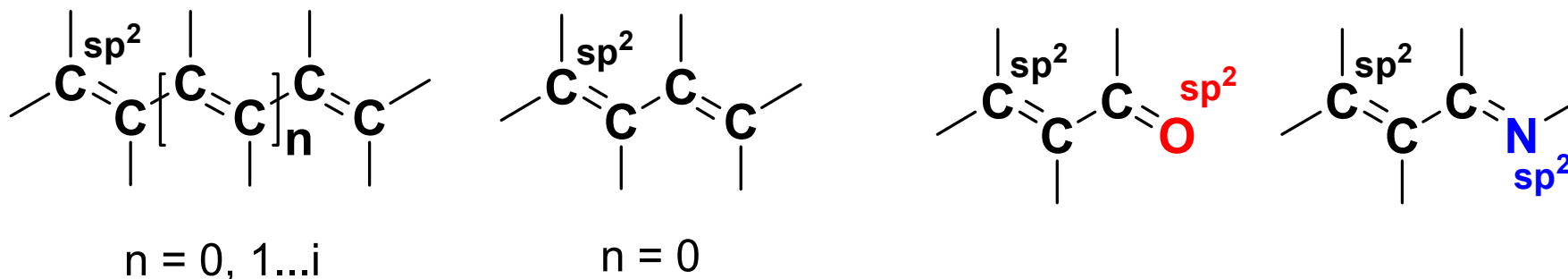
α : polarizabilitatea substanței

Această ecuație permite **determinarea momentului dipol (μ)** al substanțelor care manifestă **moment dipol permanent**, prin măsurarea directă a constantei dielectrice (ϵ) și a temperaturii (T).



6. SISTEME π - CONJUGATE NECICLICE – CONJUGAREA π - π

Definitie: se numesc **sisteme π - conjugate** acelea compuse din **cel puțin două duble legături**, între doi atomi de carbon hibridi sp^2 sau și alți atomi (heteroatomi) **vecini**, alternând cu legături simple, de forma:



6.1. Structura sistemelor π - conjugate in teoria Orbitalilor Moleculari (O.M.) și a rezultatelor mecanicii cuantice (aproximatiile Hückel in metoda L.C.A.O.)

Aproximatiile metodei sunt:

- Metoda ia in considerare **numai electronii din legaturile π (e_{π})** ca fiind implicati in caracterizarea energetica acestor **sisteme**: electronii din legaturile σ (e_{σ}) nu au nici o contributie majora (sunt **n e g l i j a t i**).
- Metoda utilizeaza **doua marimi energetice**, definite mai jos, valabile pentru **sistemele care contin numai atomi de carbon**:

$$\alpha_i > 0$$

$$\alpha_i = \int \Psi_i H \Psi_i dv \approx \alpha \text{ (eV) „Integrala lui Coulomb”}$$

α_i : integrala lui Coulomb avand semnificatia energiei potentiale a unui electron π **localizat** la atomul de carbon „i” din lantul conjugat; se exprima in unitati de energie (eV, $1 \text{ eV} = 1.60217653 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Ψ_i : functia de unda asociata aceluia electron (vezi ecuatiile lui Schrödinger, **CURS I**)

H : operatorul Hamiltonian aplicat functiei de unda Ψ_i asociata electronului in discutie i

$$H = T + V$$

T: operator liniar diferential care indica transformarile matematice ce urmeaza a fi aplicate functiei de unda asociate electronului Ψ_i pentru a exprima **energia de miscare (cinetica)** a acestuia.

$$T = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

∇ (Operatorul Laplace)

Laplacianul functiei de unda electronice "i"

V: operatorul **energiei potentiale** a electronului i avand asociata functia de unda Ψ_i

De retinut: *aproximatia se refera la faptul ca integrala lui Coulomb este aceeași pentru toti electronii π apartinand atomilor de carbon din lantul conjugat.*

$\beta_{ij} < 0$

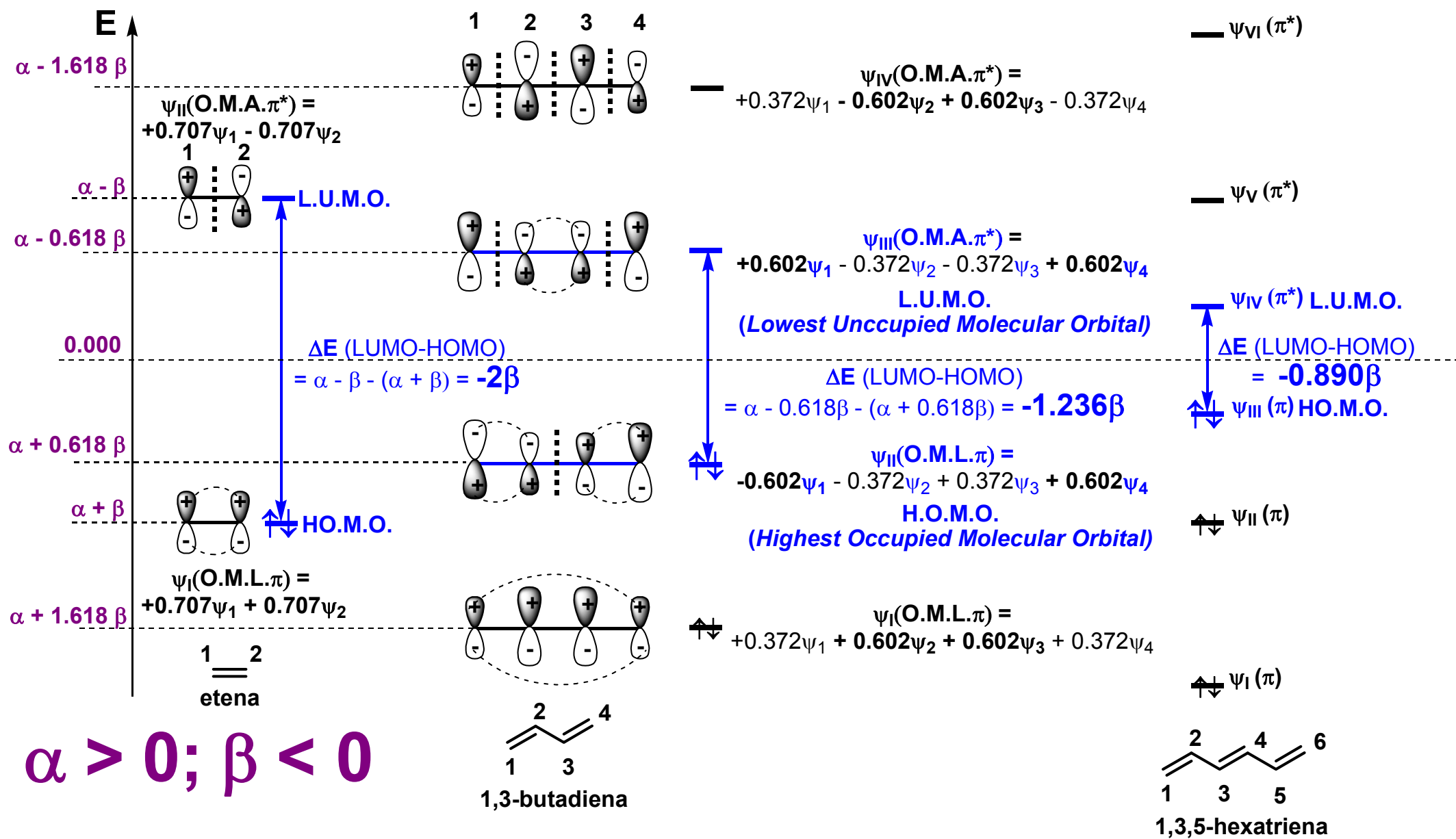
$\beta_{ij} = \int \Psi_i H \Psi_j dv \approx \beta$ (eV) **daca i \neq j sunt doi atomi de carbon (i, j) vecini, DIRECT LEGATI**

$\beta_{ij} = \int \Psi_i H \Psi_j dv \approx 0$ (eV) **daca i \neq j sunt doi atomi de carbon (i, j) NELEGATI DIRECT**

β_{ij} : **integrala biatomica** (de rezonanta), avand semnificatia energetica (eV) a interactiunii intre orbitalii „p” a doi atomi de carbon vecini; numai in acest caz ea are valoare nenula.

De retinut: *aproximatia se refera la faptul ca integrala biatomica este aceeași pentru orice pereche de atomi de carbon legati direct in lantul conjugat.*

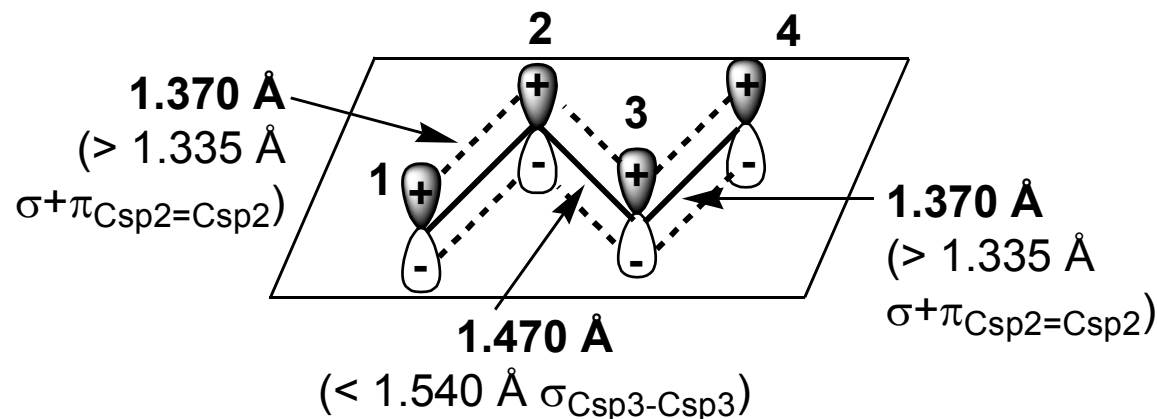
Cu parametri energetici α si β precizati se poate calcula **E (energia) unui orbital molecular (O.M.)** ca **O.M.L.** sau **O.M.A.*** in functie de ei, **printr-o relatie liniara** (L.C.A.O., vezi exemple).



In cazul sistemelor conjugate, teoria O.M. (L.C.A.O.) opereaza cu urmatoarele **NOTIUNI FUNDAMENTALE**:

6.1.1. CONDITIA STERICA A CONJUGARII π - π

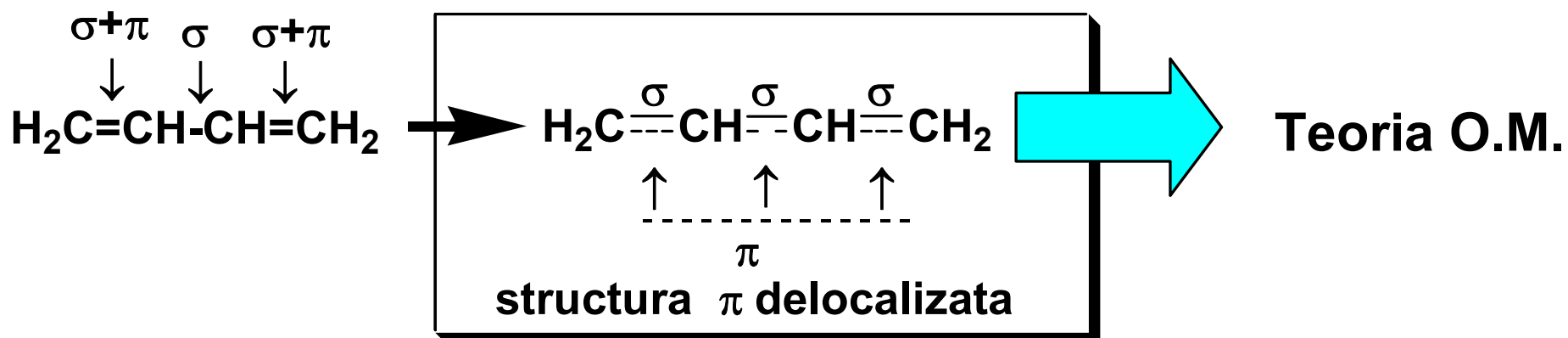
Orbitalii „p” puri care sunt implicati in conjugare furnizand orbitali π policentrici (e.g. *tetracentrici* in 1,3-butadiena, *hexacentrici* in 1,3,5-hexatriena, etc.) trebuie sa fie *paraleli* si dispusi in zig-zag *coplanar*.



Lungimea legaturii **C-2-C-3** este mai mica decat cea corespunzatoare unei legaturi simple σ (1.54 Å) dar mai mare decat cea corespunzatoare unei duble legaturi ($\sigma + \pi$) autentice: **legatura C-2-C-3 are caracter partial de dubla legatura.**

6.1.2. NOTIUNEA DE „DELOCALIZARE”

Repartizarea electronilor π in orbitalii policentrici se numeste **delocalizare** deoarece ei nu mai apartin a doi atomi de carbon vecini ci intregului lant carbocatenar conjugat; se poate simboliza ca:



6.1.3. ENERGIE DE DELOCALIZARE (CONJUGARE)

Abreviata ca si E_{del} , E_{conj} .

Definitie: diferenta de energie intre o **structura alternanta** [$C=C-(C=C)_n-C=C$] (cu **delocalizare** a electronilor π) fata de o **structura alternanta** [$C=C-(C=C)_n-C=C$], ipotetica, fara **delocalizarea** electronilor π (legaturile π nu „comunica” intre ele).

Reformulare: cu cat este mai stabil un sistem carbocatenar conjugat fata de acelasi sistem in care conjugarea (delocalizarea) nu sunt luate in considerare (e.g. legaturile duble, care alterneaza cu cele simple, nu relationeaza structural intre ele) ?

Exemplu: 1,3-butadiena $H_2C=CH-CH=CH_2$

Experimental: $H_2C=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \Delta H_1 = -126.8 \text{ kJ/mol}$ (caldura degajata la hidrogenarea **unei singure duble legaturi**)

$\begin{matrix} sp^2 & sp^2 & sp^3 & sp^2 & sp^2 \\ H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2 + 2 H_2 \end{matrix} \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \Delta H \sim -253.6 \text{ kJ/mol}$ (caldura degajata la hidrogenarea a **doua legaturi duble neconjugate**)

$H_2C=CH-CH=CH_2 + 2 H_2 \rightarrow H_3C-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \Delta H_2 = -238.9 \text{ kJ/mol}$ (caldura degajata la hidrogenarea **a doua duble legaturi conjugate**)

$$\Delta H_2 < 2 \times \Delta H_1$$

Diferenta $E_{conj} = 2 \times (-126.8) - (-238.9) = -14.7 \text{ kJ/mol}$ deoarece la hidrogenarea 1,3-butadienei se degaja mai putin decat dublul cantitatii de caldura corespunzatoare hidrogenarii unei singure duble legaturi : 1,3-butadiena reala e cu 14.7 kJ/mol mai stabila decat o structura cu doua duble legaturi neconjugate („localizate”, asa cum sunt scrise in mod curent !).

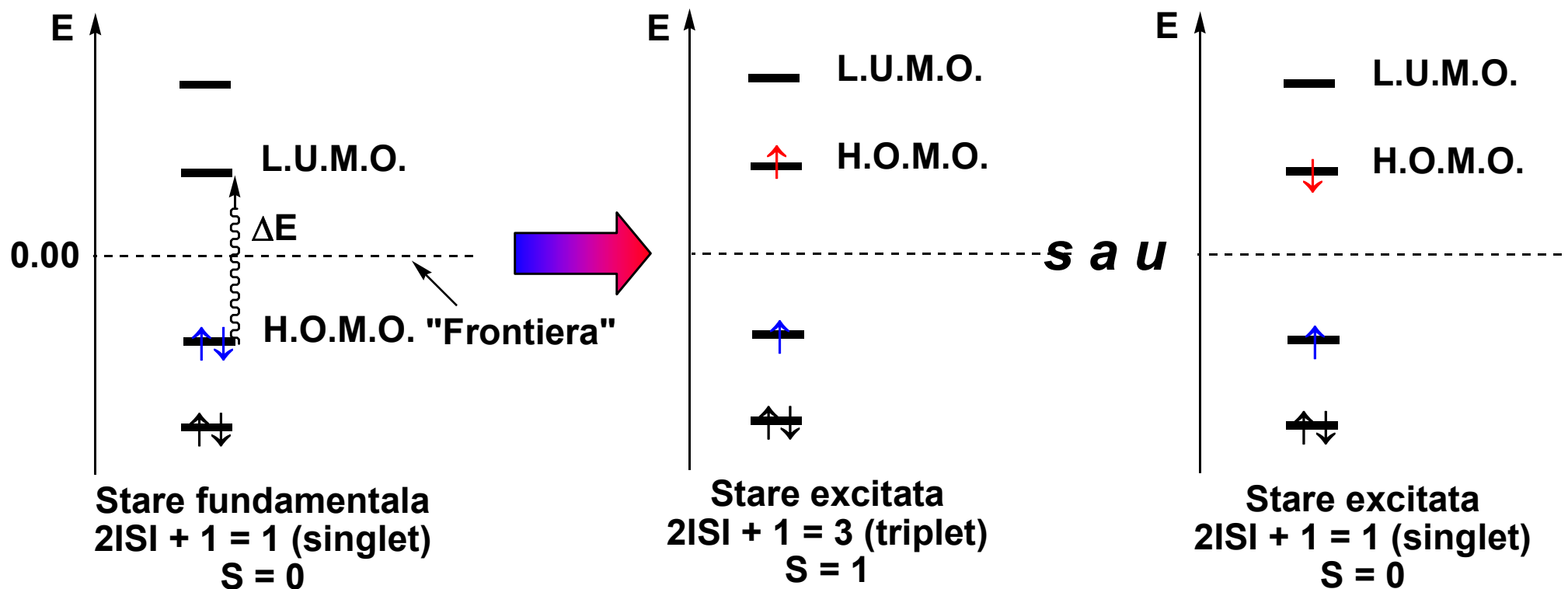
De retinut:

- i) Energia de conjugare este o **proprietate caracteristica sistemelor conjugate**: cu cat **numarul de duble legaturi este mai mare**, energia de conjugare creste.
- ii) Cu **cat energia de conjugare creste**, stabilitatea termodinamica sistemului conjugat creste (diagrama): **extinderea conjugarii maresta stabilitatea structurii respective**.

6.1.4. ORBITALII DE FRONTIERA: H.O.M.O. si L.U.M.O. (vezi DIAGRAMA ENERGETICA ANTERIOARA) Numai teoria O.M. opereaza cu aceasta notiune.

Sunt de importanta fundamentala, mai ales in cazul sistemelor conjugate, deoarece **H.O.M.O. contine perechea de electroni de cea mai inalta energie** iar **L.U.M.O., vacant**, este de cea mai joasa energie.

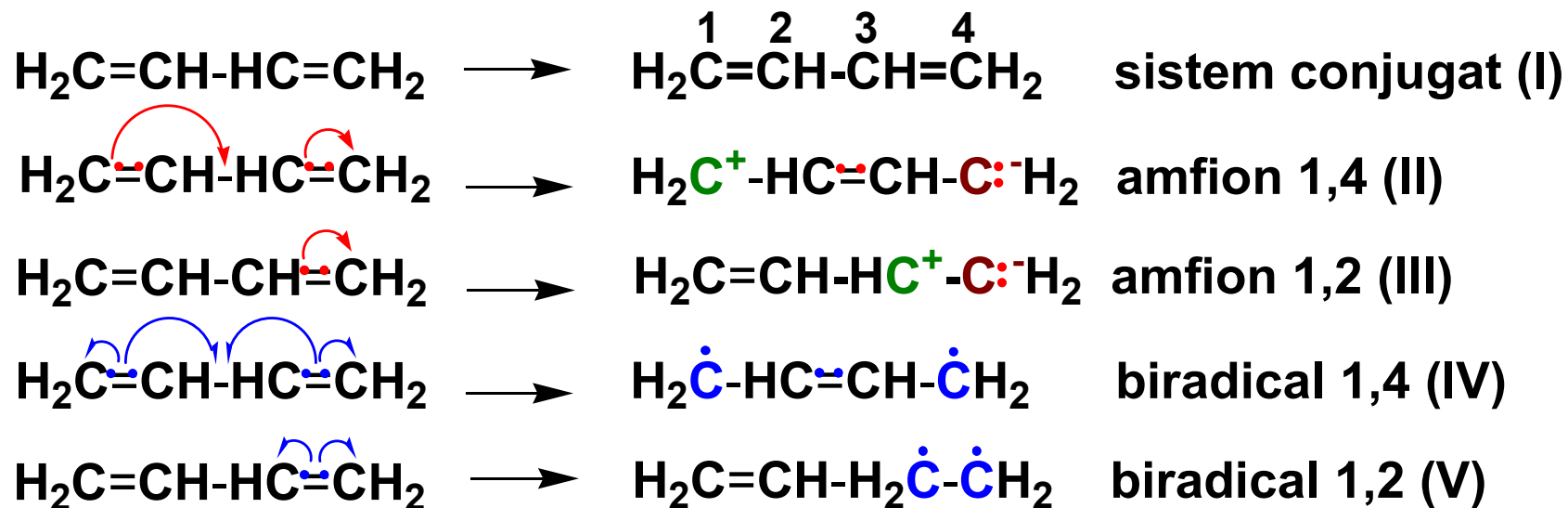
- i) Cu cat conjugarea este mai extinsa $C=C-(C=C)_n-C=C$ ($n \nearrow$), nivelul energetic H.O.M.O. \nearrow
- ii) Cu cat conjugarea este mai extinsa $C=C-(C=C)_n-C=C$ ($n \nearrow$), nivelul energetic L.U.M.O. \searrow
- iii) Cu cat conjugarea este mai extinsa $C=C-(C=C)_n-C=C$ ($n \nearrow$), diferenta energetica ΔE (L.U.M.O.-H.O.M.O.) \searrow
- iv) Cu cat ΔE (L.U.M.O.-H.O.M.O.) este mai mica, devin posibile, prin absorbtie cuantificata de energie, promovarea unui electron de pe **H.O.M.O.** in **L.U.M.O.** realizandu-se **starile excitate ale moleculei**:



6.2. Abordarea sistemelor π conjugate prin teoria Legaturii de Valenta (L.V.)

Teoria L.V. opereaza cu reprezentari mai mult sau mai putin fictive care incearca, fiecare, sa descrie structura (starea) reala a moleculei: **STRUCTURI LIMITA (CANONICE, DE REZONANTA)**.

Exemplu: 1,3-butadiena



i) Nici una dintre structurile limita nu descrie fidel structura reala a 1,3-butadienei.

ii) Metoda L.V. propune pentru acest caz:

- Starea fundamentala este descrisa cu preponderenta de (I) si, partial, biradicalul (IV).
- Starea excitata (ambienta de reactie) este descrisa preponderent de (II, III *mecanism ionic*) sau (IV, V, *mecanism radicalic*).
- Sagetile curbe (formarea lui II, *deplasare de electroni π*) exprima conjugarea prin metoda L.V.
- Continutul energetic al oricarei structuri limita („de rezonanta” I-V) este mai mare decat cel corespunzator moleculei reale, diferenta fiind chiar **Energia de Conjugare (Rezonanta)**.

De retinut:

- a) Teoria L.V. opereaza cu notiunea de **Energie de Conjugare** vazuta ca o „rezonanta” intre structuri limita (canonice).
- b) Teoria O.M. opereaza cu notiunea de **Energie de Conjugare** vazuta ca o „delocalizare”.
- c) Ambele teorii iau in considerare numai electronii π .

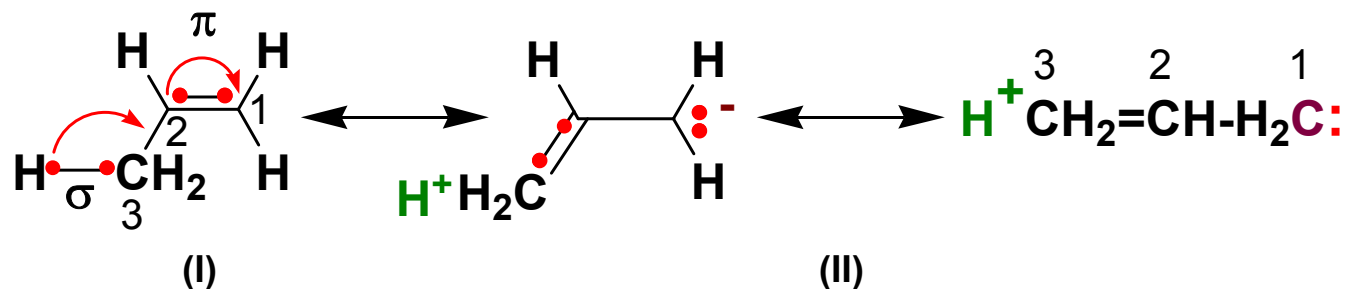
7. HIPERCONJUGAREA – CONJUGAREA $\sigma - \pi$

Definitie: hiperconjugarea reprezinta interactia electronica intre o grupare alchil (cel mai simplu: CH_3 , metil) direct legata de o legatura dubla $>\text{C}=\text{C}<$ sau tripla $-\text{C}\equiv\text{C}-$; sinonim **conjugare $\sigma - \pi$** .

Teoriile **O.M.** si **L.V.** explica in mod diferit acest tip de conjugare.

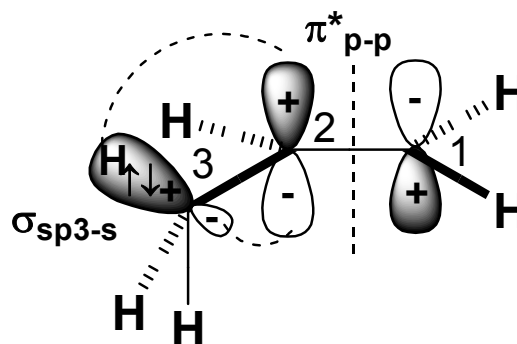
Exemplu: propena $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$

In Teoria L.V.



Doua structuri limita: (I) descrie hibridizarea sp^3 din gruparea CH_3 iar (II) sugereaza i) scurtarea legaturii C-3-C-2 fata de o legatura σ „autentica” (verificat experimental) si ii) reactivitatea marita grupei CH_3 .

In teoria O.M.



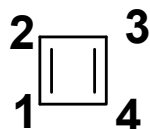
- Delocalizare a electronilor din O.M.L. $\sigma_{\text{sp}^3-\text{s}}$ („donor” din gruparea CH_3) in O.M.A. (vacant) $\pi^*_{\text{p-p}}$, in conditiile in care sunt coplanari.

- Interactia $\sigma \rightarrow \pi^*$ sugereaza caracterul de dubla legatura partiala intre atomii de carbon C-3-C-2, exact ca mai sus.

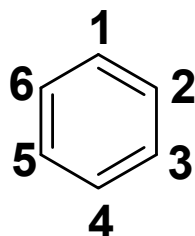
O grupare alchil direct legata de o legatura dubla (tripla) este mult mai reactiva decat o alta care nu are aceasta proprietate.

8. ANULENE. AROMATICITATE. ANTIAROMATICITATE. NEAROMATICITATE. SISTEME π - CONJUGATE CICLICE

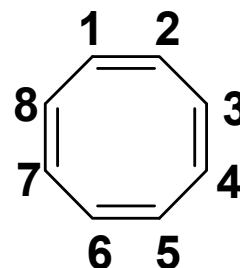
Definitie: anulele sunt **hidrocarburi conjugate** (compusi organici in alcatuirea carora intra numai atomi de carbon si hidrogen) **c i c l i c e** cu formula generala:



ciclobutadiena
[4]anulena
 $n = 4$



benzen
[6]anulena
 $n = 6$

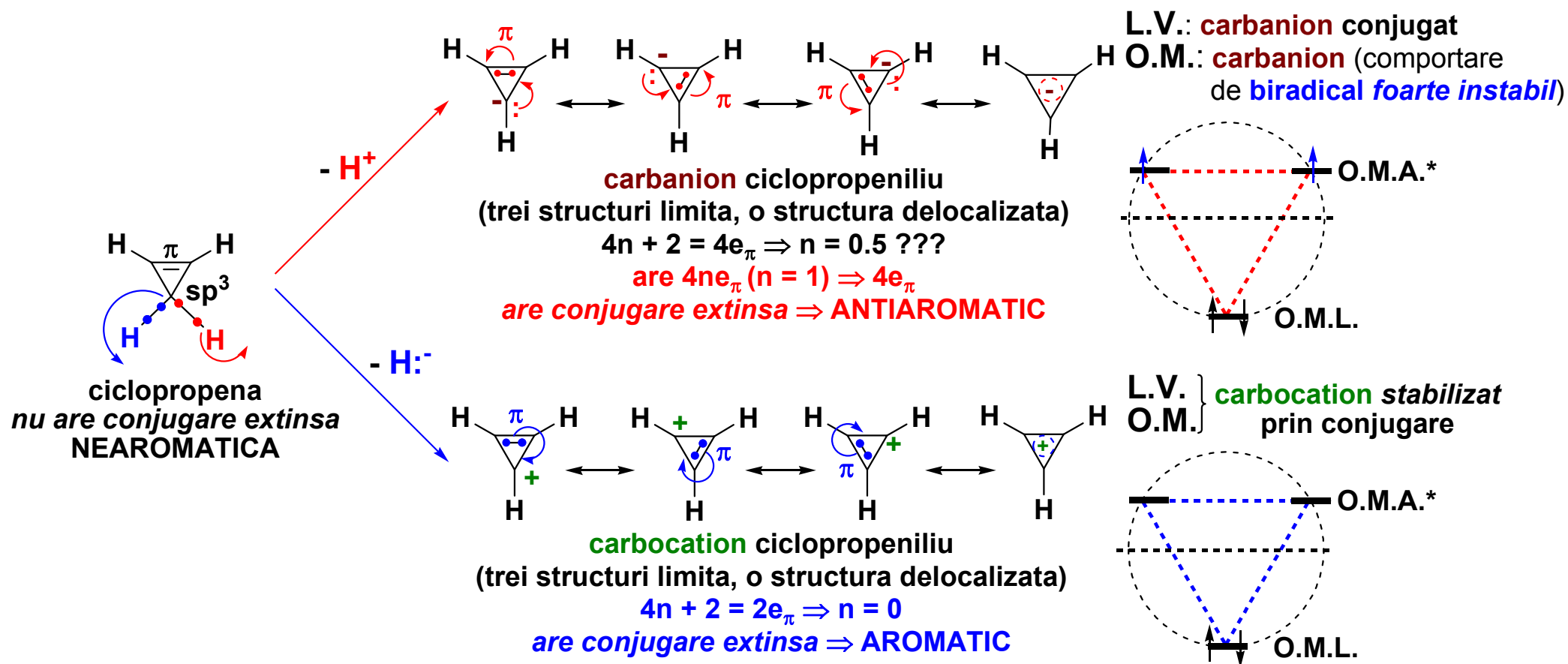


ciclooctatetraena
[8]anulena
 $n = 8$

Regula lui Hückel (1931): *au caracter aromatic* acele anulene care contin $(4n + 2) e_{\pi}$ ($n = 0, 1, \dots, k$ nr. intreg) delocalizati in orbitali ciclici policentrici (conjugare extinsa), inelari, deasupra si dedesubtul unui schelet coplanar, simetric, format din atomi de carbon. *Electronii π populeaza numai orbitali π de legatura (O.M.L.).*

Consecinta : *au caracter antiaromatic* acele structuri (inclusiv anulene) care contin $4n$ ($n = 1, 2, \dots, k$, nr. intreg) e_{π} delocalizati in orbitalii ciclici policentrici ai atomilor de carbon (conjugare extinsa). *Electronii π populeaza atat orbitali π de legatura (O.M.L.), de nelegatura (O.M.N.), chiar si de antilegatura (O.M.A.*).*

Exemple:

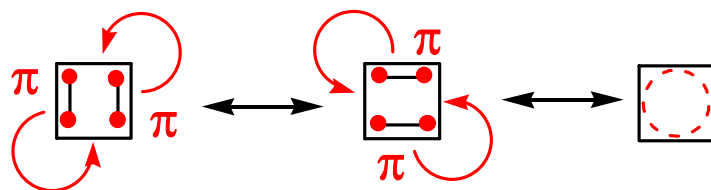


Teoria L.V. : i) indica **existenta conjugarii**, in ambele situatii, prin structuri limita.
 ii) **nu explica instabilitatea** foarte inalta a carbanionului de ciclopropeniliu.

Teoria O.M. : i) indica **existenta delocalizarii in orbitali moleculari tricentri**.
 ii) **explica instabilitatea** foarte inalta a carbanionului de ciclopropeniliu.

Concluzii:

- in cazul **carbanionului antiaromatic**, conjugarea (L.V.) sau delocalizarea (O.M.) determina **instabilitatea structurii**.
- in cazul **carbocationului aromatic**, conjugarea (L.V.) sau delocalizarea (O.M.) determina **stabilitatea structurii**.



ciclobutadiena

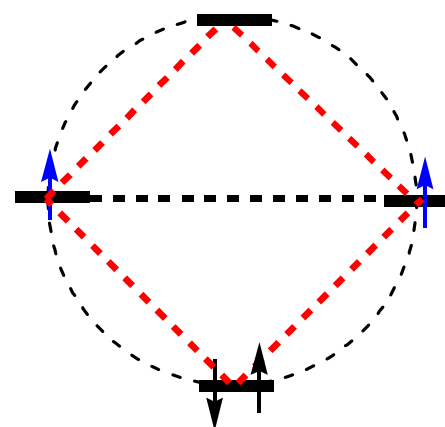
(doua structuri limita, o structura delocalizata)

$$4n + 2 = 4e_{\pi} \Rightarrow n = 0.5 !$$

$$\text{are } 4ne_{\pi} (n = 1) \Rightarrow 4e_{\pi}$$

are conjugare extinsa \Rightarrow ANTIAROMATICA

L.V.: Molecula neutra conjugata
O.M.: Molecula neutra (comportare de **biradical foarte instabil**)



O.M.A.*

O.M.N.*

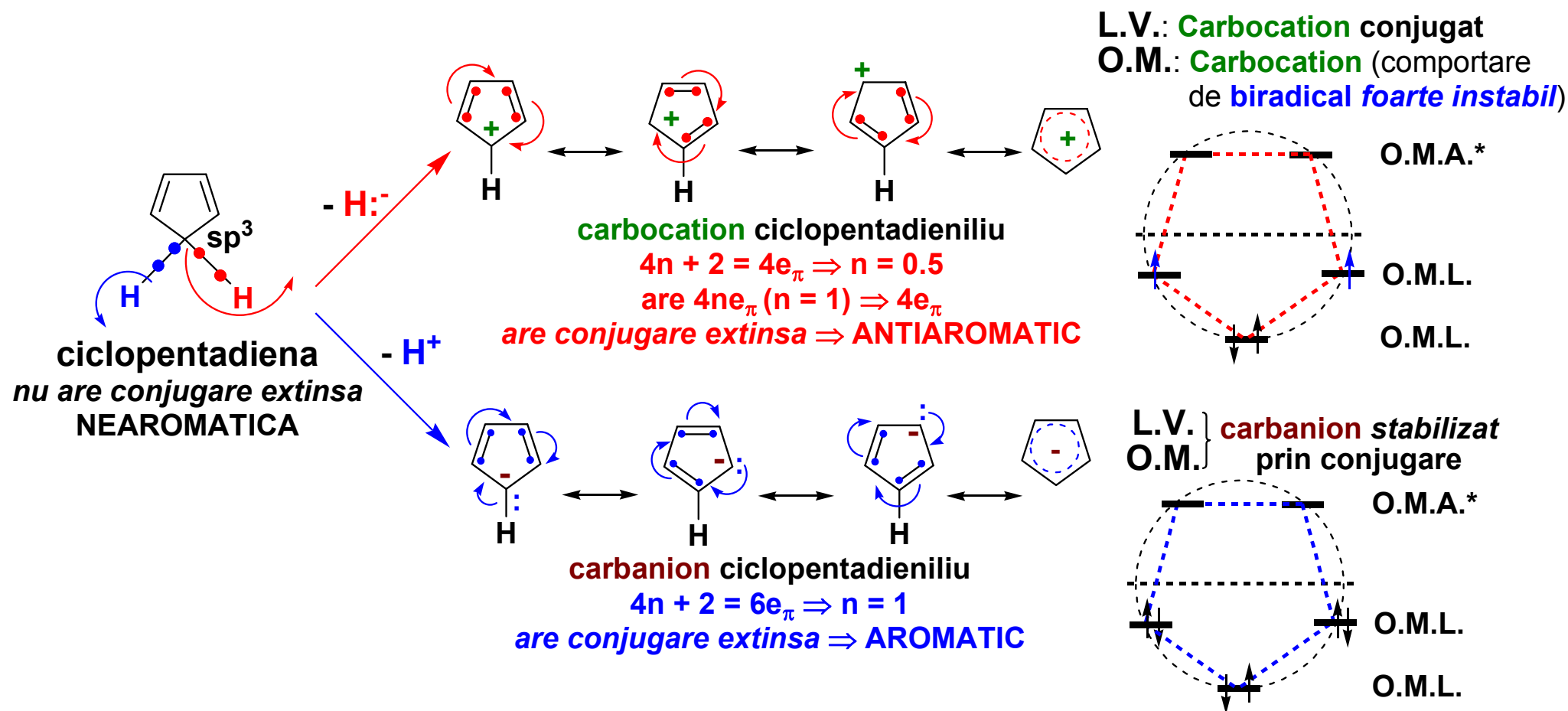
O.M.L.

Teoria L.V. : i) indica **existenta conjugarii** prin structuri limita.
 ii) **nu explica instabilitatea** foarte inalta a ciclobutadienei.

Teoria O.M. : i) indica **existenta delocalizarii** in **orbitali moleculari tetracentrici**.
 ii) **explica instabilitatea** foarte inalta a ciclobutadienei.

Concluzii:

conjugarea (L.V.) sau delocalizarea (O.M.) determina **instabilitatea** structurii.

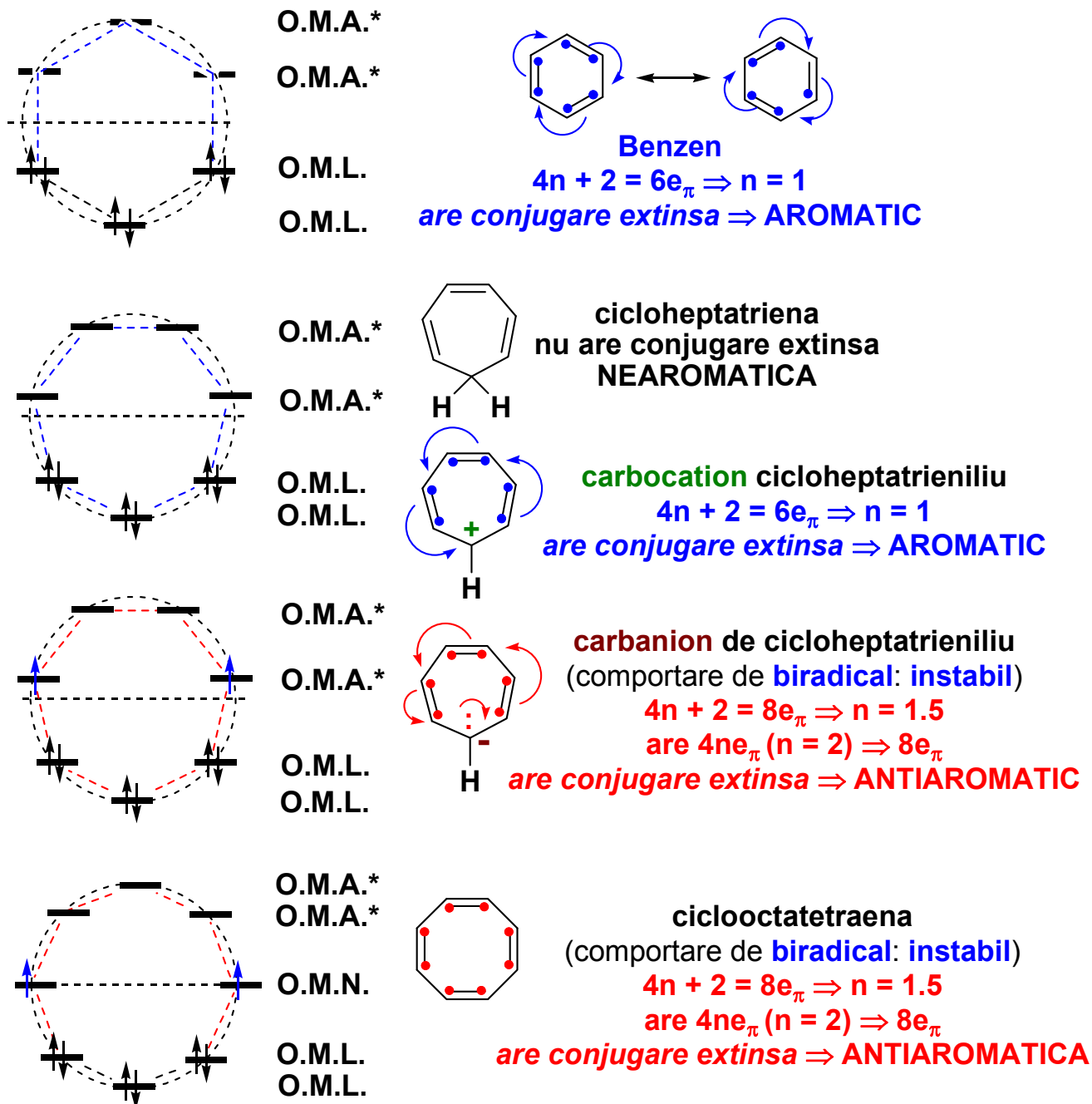


Teoria L.V. : i) indica existenta conjugarii, in ambele situatii, prin structuri limita.
ii) nu explica instabilitatea foarte inalta a carbocationului de ciclopentadieniliu.

Teoria O.M. : i) indica existenta delocalizarii in orbitali moleculari pentacentrici.
ii) explica instabilitatea foarte inalta a carbocationului de ciclopentadieniliu.

Concluzii:

- in cazul **carbocationului antiaromatic**, conjugarea (L.V.) sau delocalizarea (O.M.) determina instabilitatea structurii
- in cazul **carbanionului aromatic**, conjugarea (L.V.) sau delocalizarea (O.M.) determina stabilitatea structurii.



De retinut:

Condițiile obligatorii pe care trebuie să le îndeplinească un sistem **ciclic nesaturat** pentru a fi **aromatic**:

1. Sistemul de legături duble să fie **plan**.
2. Sistemul ciclic să conțină **legături duble conjugate continue** sau să prezinte **conjugare neîntreruptă** prin intermediul unor **legături duble orbitale „p”** care sunt: fie vacante fie conțin o pereche de **electroni neparticipanți**.
3. Sistemul ciclic să conțină $4n + 2$ (2, 6, 10, 14, etc.) **electroni π** .
4. În mod deosebit, structurile cu 6 (șase) e_{π} „**sextet aromatic**” sunt cele mai stabile deoarece completează exact orbitalii moleculari de legătură π ; ele au o remarcabilă stabilitate, prin analogie, ca structura de „gaz rar”.

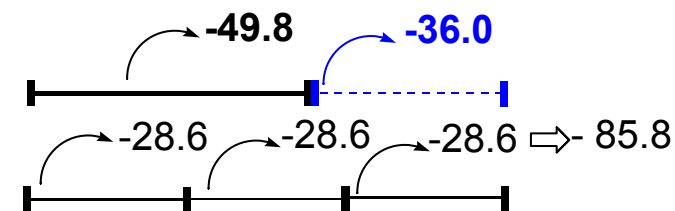
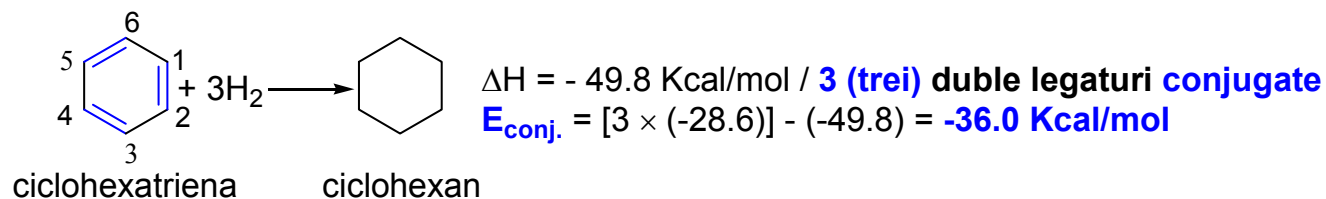
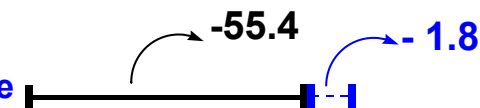
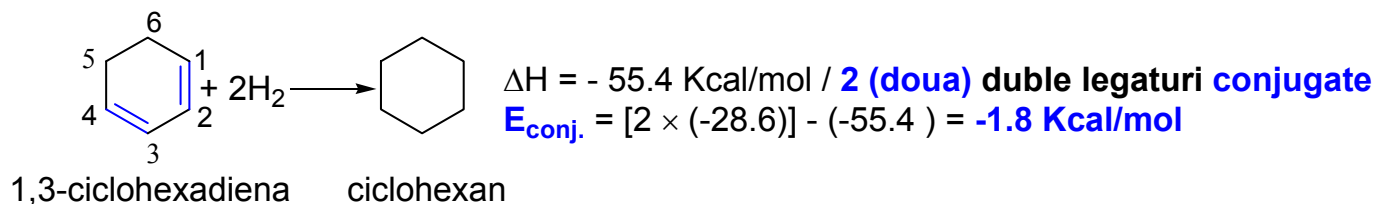
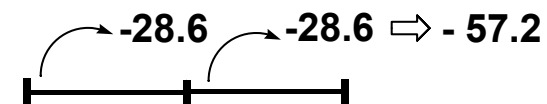
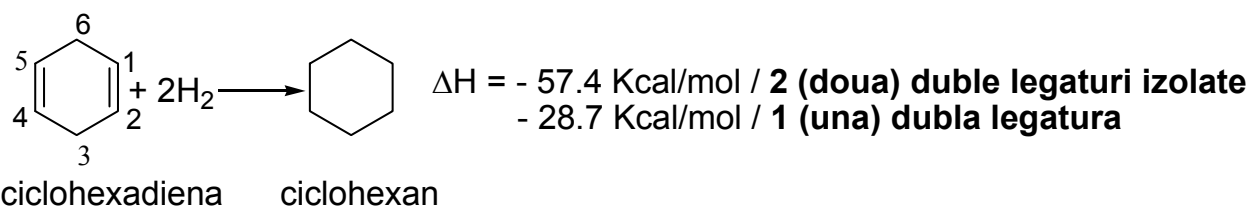
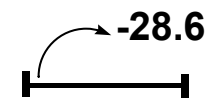
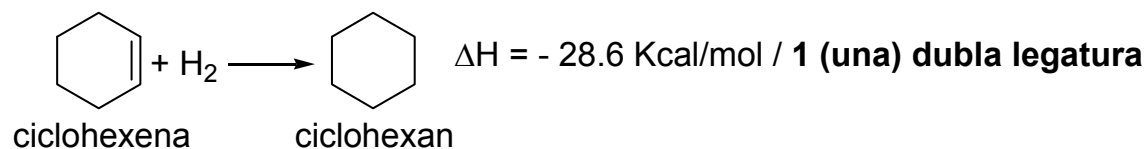
Exprimarea cantitativa a aromaticitatii si a antiaromaticitatii

Se realizeaza utilizand, *ca si in cazul sistemelor conjugate aciclice*, notiunea de **Energie de conjugare** (delocalizare, rezonanta, $E_{conj.}$, $E_{del.}$, $E_{res.}$).

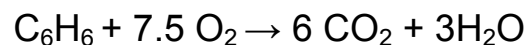
Pot fi estimate prin calcul teoretic (Hückel) sau **determinate experimental**.

Exemplu:

Determinarea Energiei de Conjugare in cazul benzenului cu ajutorul caldurilor de hidrogenare



Concluzie: diferenta intre caldurile de hidrogenare, benzen vs. ciclohexatriena, indica stabilizarea prin conjugare a benzenului (*structura reala*) fata de ciclohexatriena (*structura ipotetica*, cu trei legaturi duble localizate).

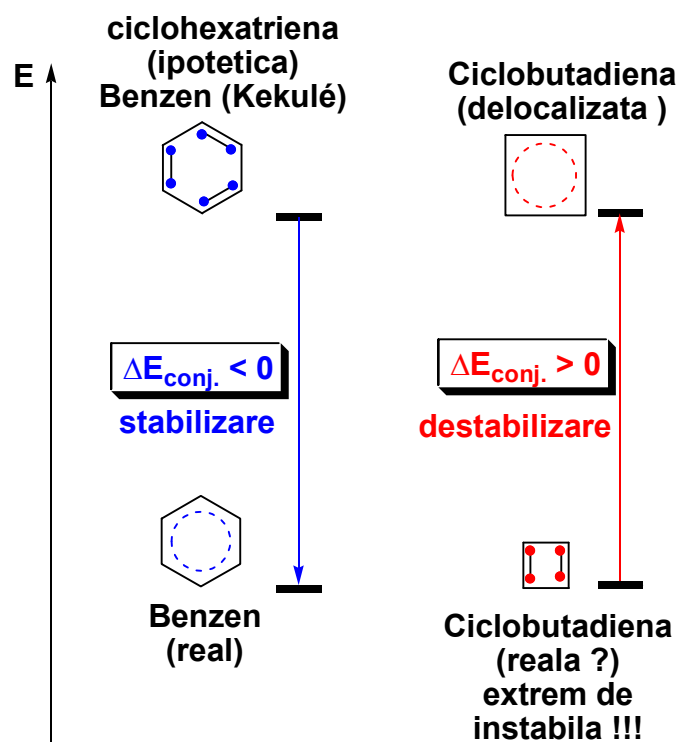
Metoda caldurii de ardere da rezultate perfect comparabile:

$$\Delta H = -789.1 \text{ Kcal/mol}$$

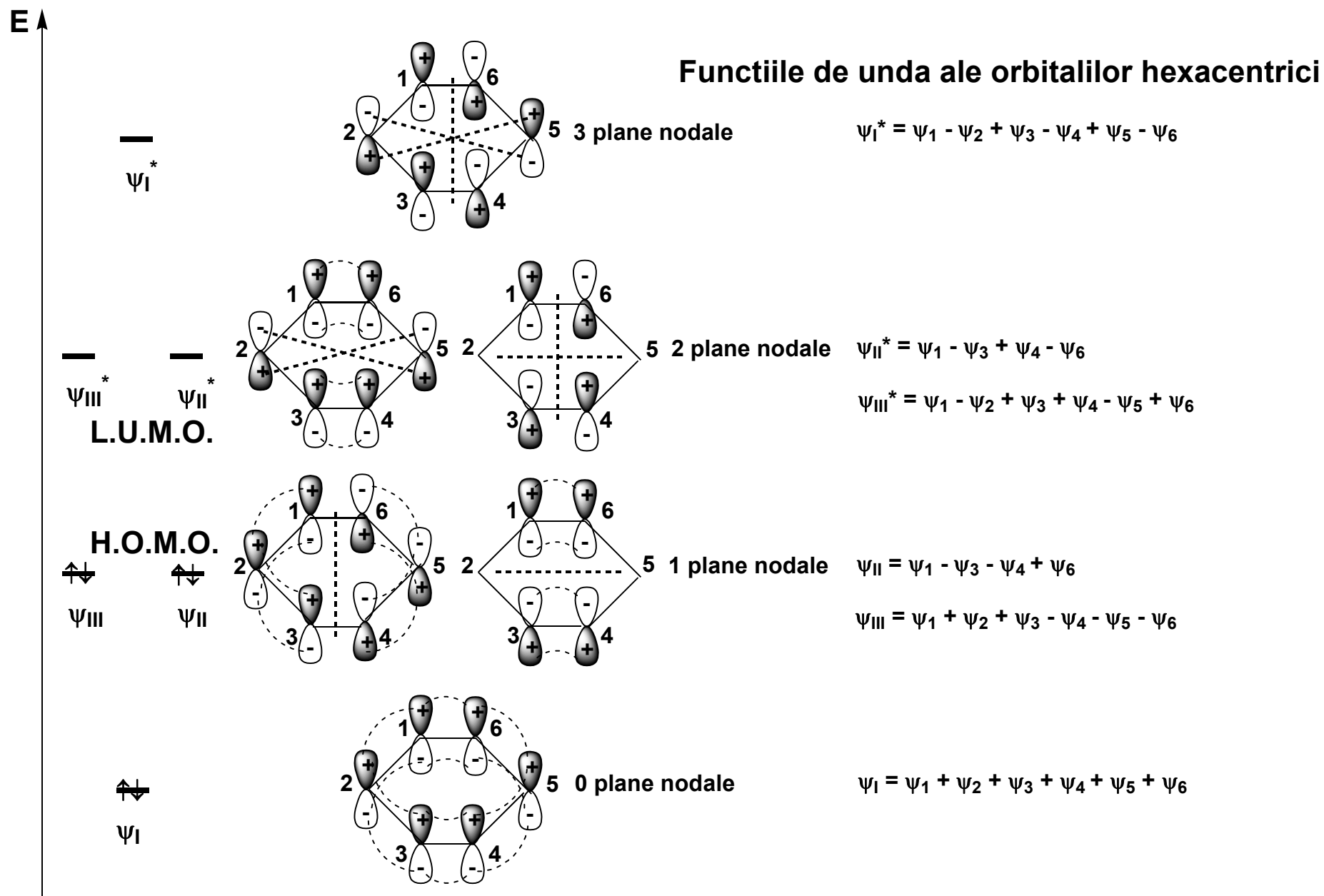
$$\Delta H = -826.5 \text{ Kcal/mol (teoretica, dedusa din energii de legatura ale ciclohexatrienei)}$$

$$\Delta E_{\text{conj.}} = -37.4 \text{ Kcal/mol}$$

Definitia Energiei de Conjugare (Delocalizare, Rezonanta) este aceeași în seria compusilor **aromatici** vs. **antiaromatici**, dar semnificația este diferită (**stabilizare în seria aromatica**, **destabilizare sau stabilizare scăzută în seria antiaromatica**, în raport cu o structură cu duble legături localizate).

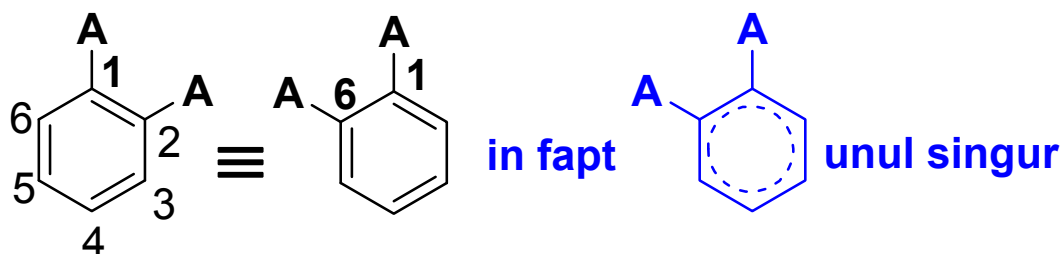


Structura [6]anulenei (Benzen) in teoria O.M.

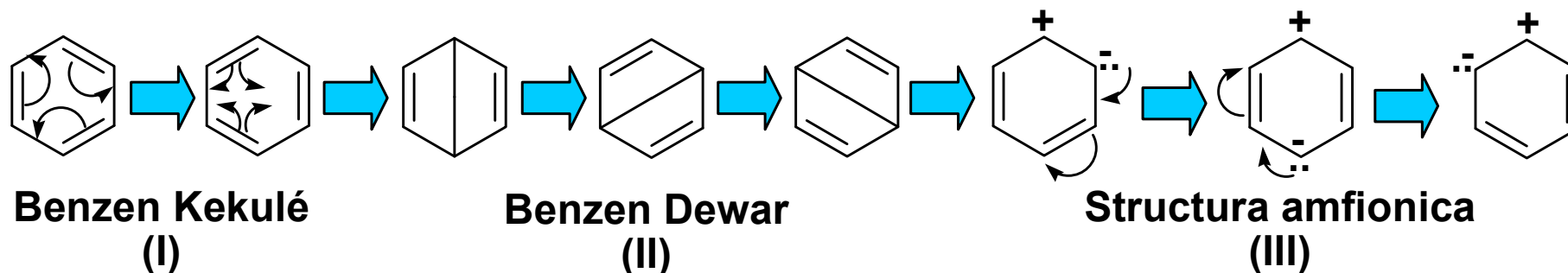


Concluzii si observatii:

- i) Benzenul ([6]anulena) este o molecula **inalt simetrica, plana si fara tensiuni sterice**.
- ii) Toate unghiurile intre legaturi sunt riguros egale, **120° (hexagon regulat)**.
- iii) Toate legaturile $C^{sp^2}C^{sp^2}$ sunt **riguros egale** intre ele: **1.39 Å**: mai scurte ca $\sigma_{Csp^3-Csp^3}$ (1.54 Å) dar mai lungi decat $\sigma+\pi$ (legatura dubla $>C^{sp^2}=C^{sp^2}<$, 1.34 Å).
- iv) Derivatii benzenici 1,2-disubstituiti **nu sunt diferiti** fata de cei 1,6-disubstituiti: **ei sunt unul si acelasi**.

**Structura [6]anulenei (Benzen) in teoria L.V.**

Teoria L.V. opereaza in acest caz cu 8 (opt) structuri limita (de rezonanta):



- i) Structura reala a benzenului *nu corespunde nici uneia dintre formularile de mai sus*.
- ii) In starea fundamentala a benzenului, *ponderea cea mai mare o au formularile (I)*.
- iii) In ambianta de reactie, devin preponderente, in functie de conditii, formularile (II) dar, *mai ales, (III)*.

http://www2.trincoll.edu/~tmitzel/chem211fold/movies/chapter_2/frostaromaticity.swf

9. EFECTE ELECTRONICE IN COMPUSII ORGANICI

Definitie: sunt **modificari electronice** la nivelul legaturilor chimice covalente din compusii organici vizand **starea electronilor** din aceste legaturi (σ sau π) si **nu structura** compusului organic. Sunt **interactiuni electronice intramoleculare**, in functie de tipul de electroni implicati:

Efecte Inductive (simbol I): implica **numai electronii σ** (simbol e_{σ}).

Efecte Electromere (simbol E): implica **numai electronii π** (simbol e_{π}).

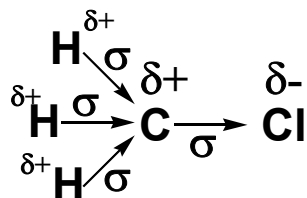
9.1. Efectul Inductiv (I)

Definitie: reprezinta o **deplasare partiala a e_{σ}** din legaturile covalente σ (indiferent de tipul de legatura σ); este cauzata de **atragerea** sau **respingerea e_{σ}** , urmare esentiala a **diferentelor de electronegativitate** dintre partenerii legaturii (atomii) σ .

Tipuri de efecte inductive:

- Efect Inductiv respingator de electroni +I** (*respingere de electroni* de catre o *grupa de atomi* sau de catre *un atom* la un alt atom, si anume acela care **suporta efectul**).
- Efect Inductiv atragator de electroni -I** (*atragere de electroni* de catre o *grupa de atomi* sau de catre *un atom* de la un alt atom, si anume acela care **suporta efectul**).

Exemplu:



- legatura σ_{sp^3-p} (C-Cl) **este polara**.
- sensul sagetii** indica **sensul momentului dipol** al acestei legaturi si **sensul in care sunt deplasati e_{σ}** (evident, catre atomul elementului mai electronegativ, atomul de clor).
- urmare a prezentei clorului **devin polare si legaturile σ_{sp^3-s} (C-H)** care, in mod normal, au o polaritate neglijabila (de ex. in CH_4)

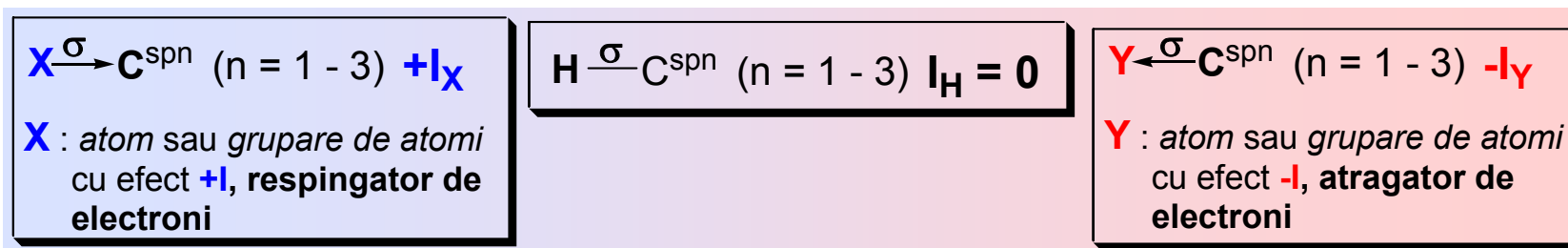
RETINE:

- Nu se manifesta nici un fel de efect inductiv (-I sau +I) in molecule diatomice formate din atomi identici sau molecule poliatomice in care nucleeele sunt identice si identic legate de alti substituenti.**

Cl-Cl, HO-OH, H_3C-CH_3 , etc.

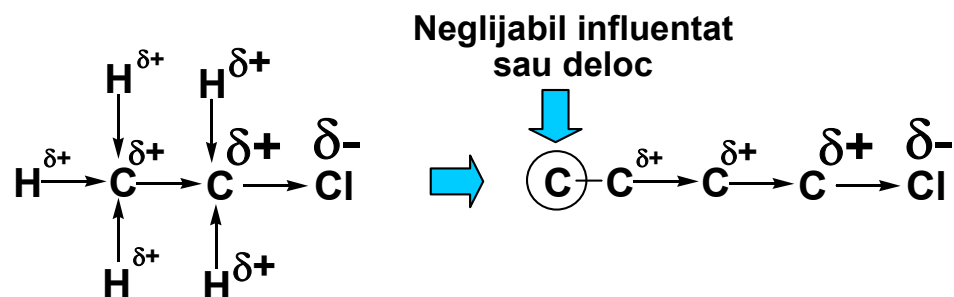
ii) Prin definitie, **atomul de hidrogen are efectul inductiv nul: $I_H = 0$.**

iii) In mod uzual, efectele inductive **-I**, **+I** sunt luate in considerare atunci cand **se manifesta fata de atomul de carbon, indiferent de tipul de hibridizare a acestuia (nu exclude exceptiile, N, P, S, etc.)**.



iv) Indiferent de semn, *intensitatea efectului inductiv scade rapid* odata cu **cresterea numarului de legaturi σ** (distantei) dintre *atomul (gruparea de atomi) care creaza efectul si atomul de carbon in discutie (cel care suporta efectul)*.

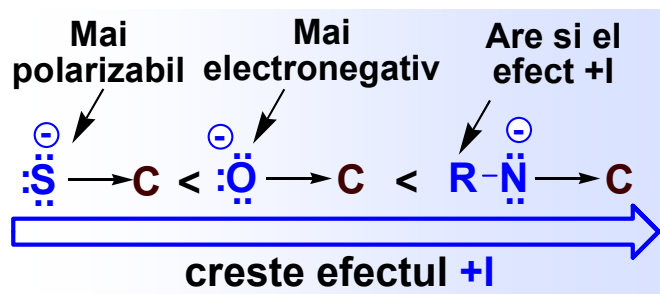
Exemplu:

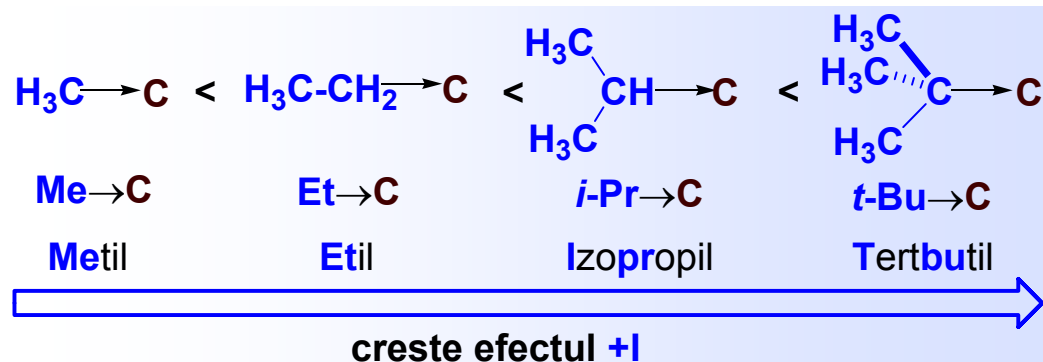


9.1.1. Grupe cu Efect Inductiv (+I)

i) Grupe cu o sarcina negativa

Grupe de atomi in care exista *un heteroatom mai electronegativ decat carbonul*, dar **au octet complet si o sarcina negativa bine localizata la heteroatom**:

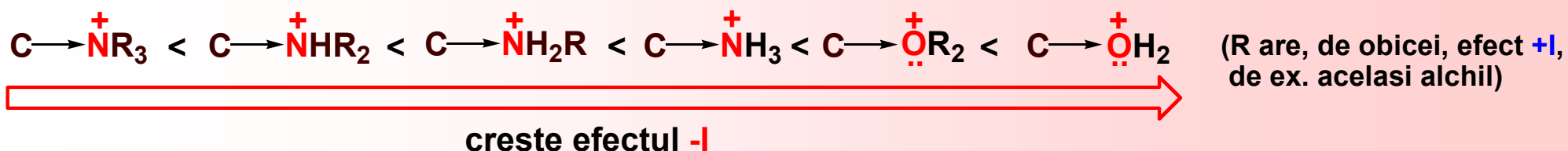


ii) Grupe alchil: C_nH_{2n+1} **RETINE !**

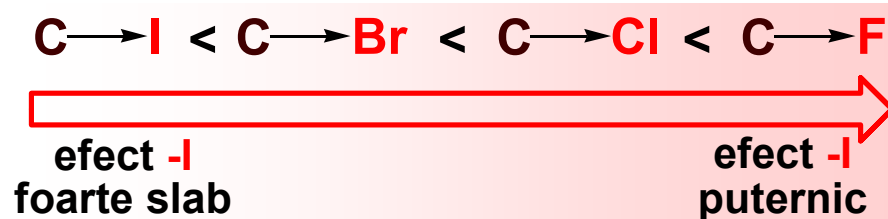
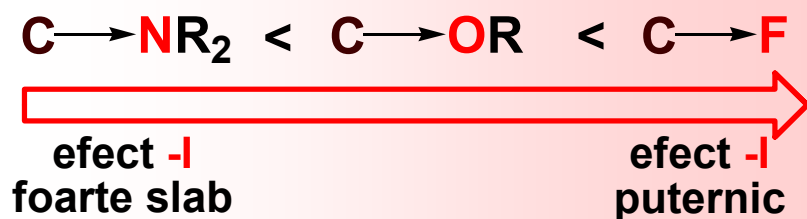
Cu cât o grupă alchil este mai voluminoasă și mai ramificată, efectul său +I este mai mare.

9.1.2. Grupe cu efect Efect Inductiv (-I)

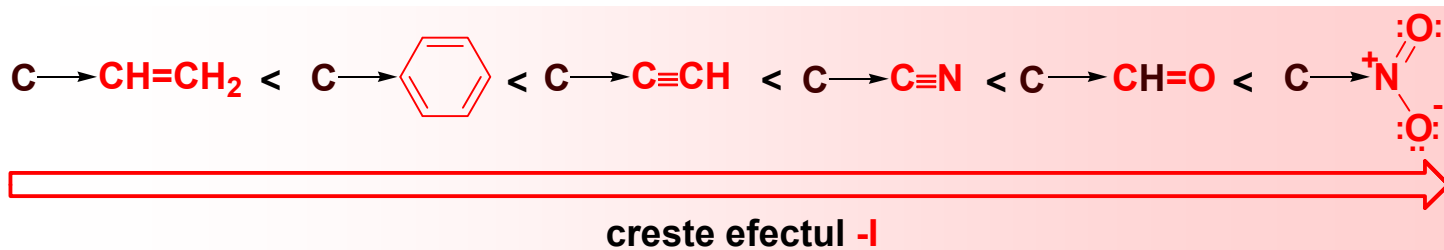
i) Au efect -I maxim grupele de atomi încărcate pozitiv la atomul central.



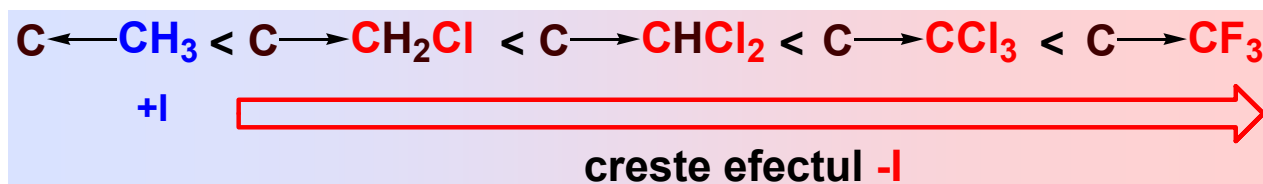
ii) Toți atomii sau grupele de atomi (care conțin numai legături σ) iar atomul central, direct legat de carbonul în discuție, este mai electronegativ decât acesta ; efectul -I este cu atât mai pronunțat cu atomul aparține unui element mai electronegativ.



iii) **Toate grupele nesaturate** (care contin legaturi multiple) au **efect -I**; cele care contin **legaturi multiple heterogene** au **efect -I mai important** decat cele care contin legaturi multiple omogene

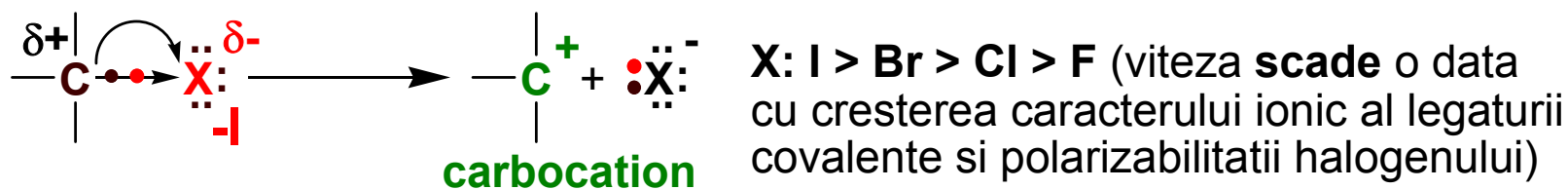


iv) Daca intr-o **grupare cu efect +I** (de ex. Me, CH₃) se **inlocuiesc succesiv** atomii de hidrogen cu **atomi cu efect -I** (mai electronegativi) (sau **grupe cu efect -I**), treptat **grupa in discutie capata efect -I**

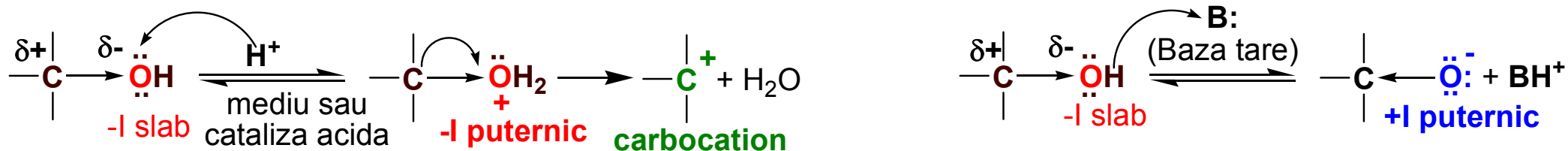


9.1.3. Particularitati si aplicatii ale Efectului Inductiv

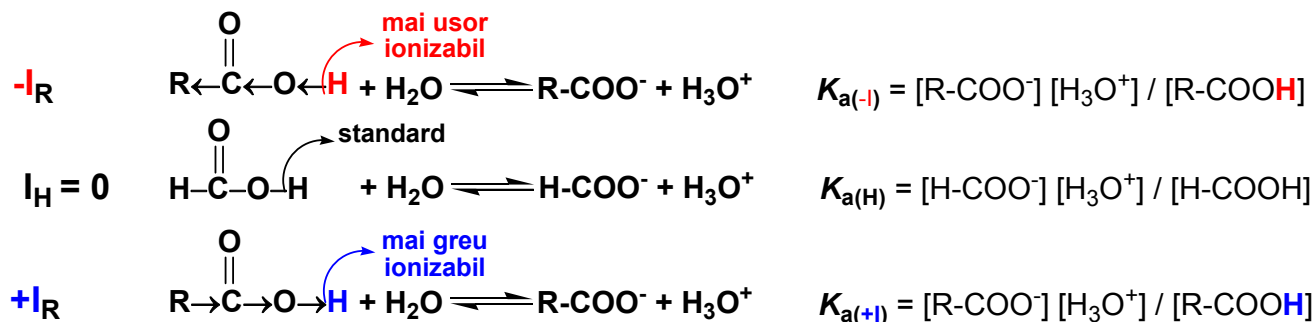
i) Permite sa se **anticipeze sensul scindarii heterolitice** a unei legaturi covalente polare :



ii) In functie de conditiile de reactie, **efectul inductiv poate fi intensificat sau chiar isi poate schimba sensul**:

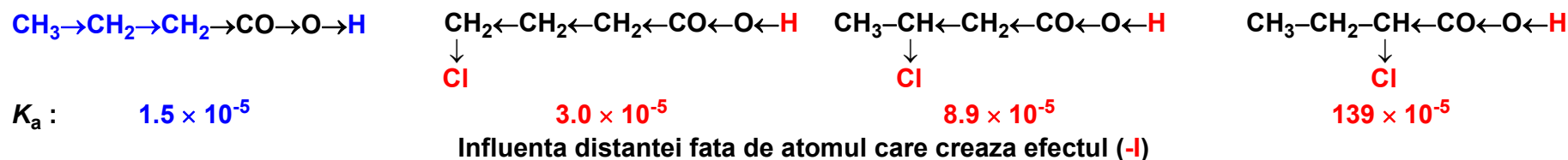
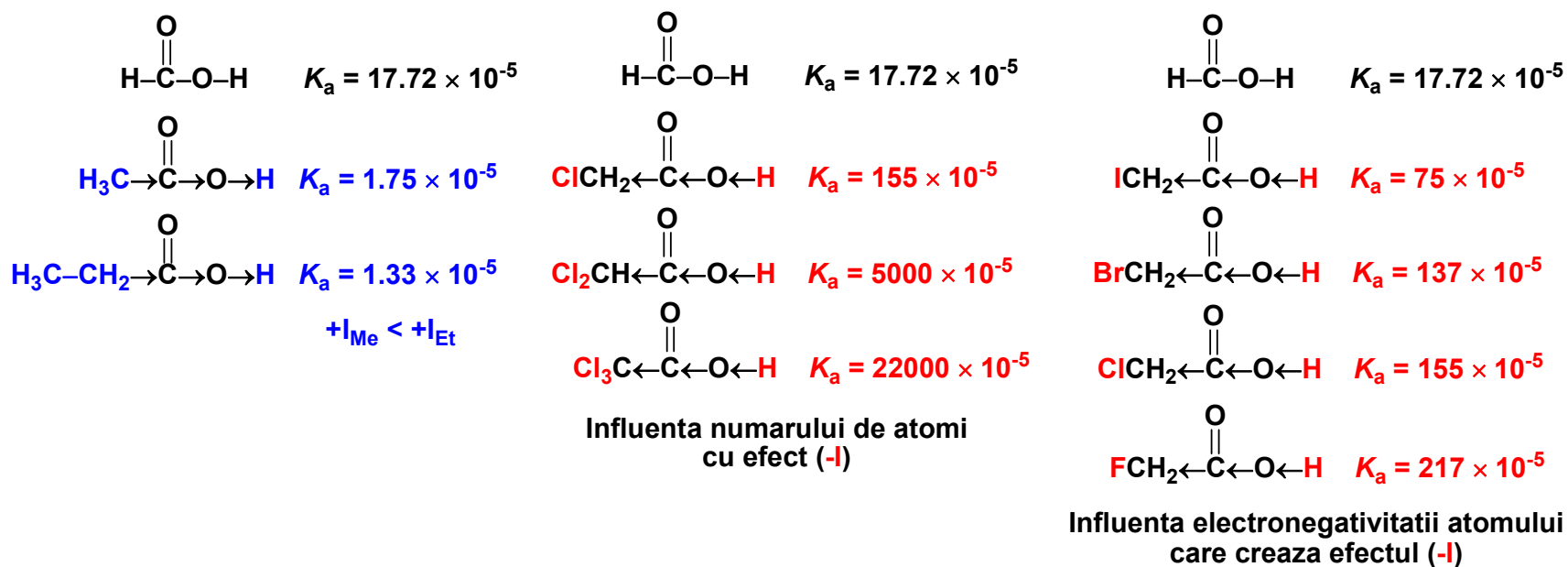


iii) **Efectele inductive** explica satisfactor variatiile constantelor de aciditate (K_a) in seria acizilor carboxilici (**R-COOH**) in functie de substituentii prezenti in radicalul **R**:



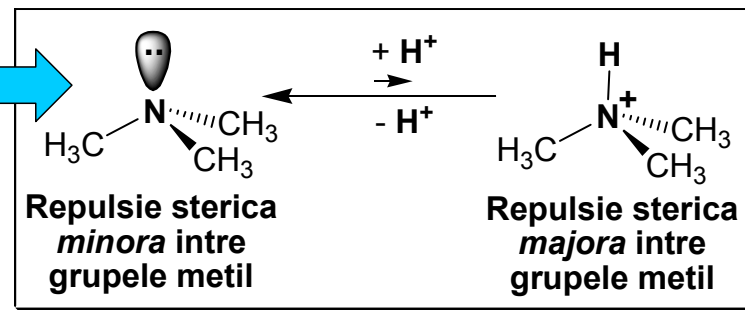
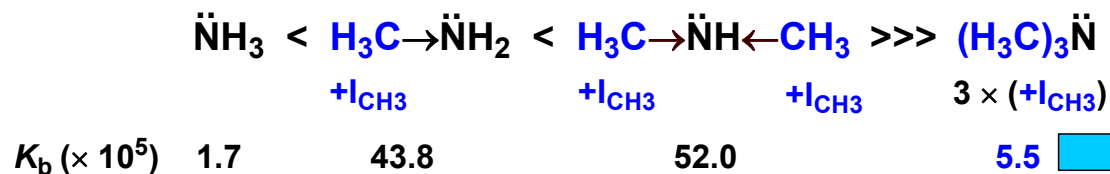
$$K_{a(-)} > K_{a(H)} > K_{a(+)}$$

$$pK_{a(-)} < pK_{a(H)} < pK_{a(+)}$$

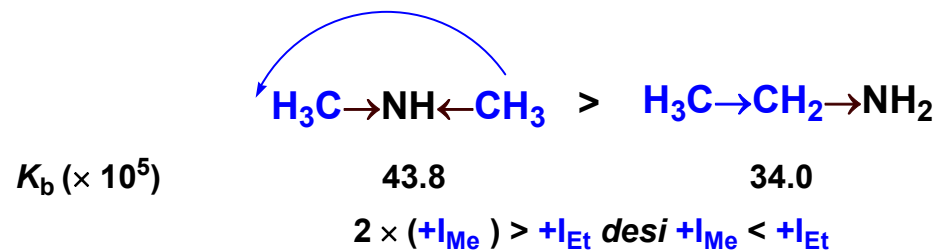


iv) **Efectele inductive** explica satisfactor variatiile constantelor de bazicitate (K_b) in seria aminelor alifatice saturate:

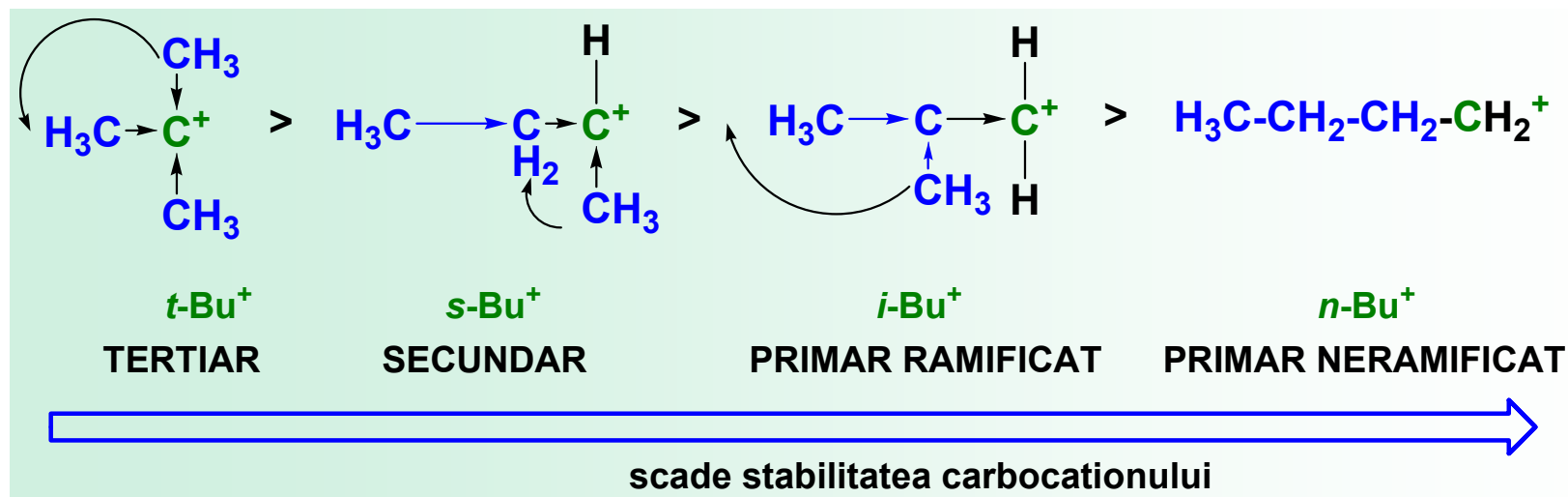
Influenta numarului de grupe alchil si a impedimentului steric



Influenta distantei dintre gruparea alchil si atomul de azot



v) **Efectele inductive** explica **stabilitatea descrescanda** carbocationilor: **tertiar > secundar > primar**:



9.2. Efectul Electromer (E)

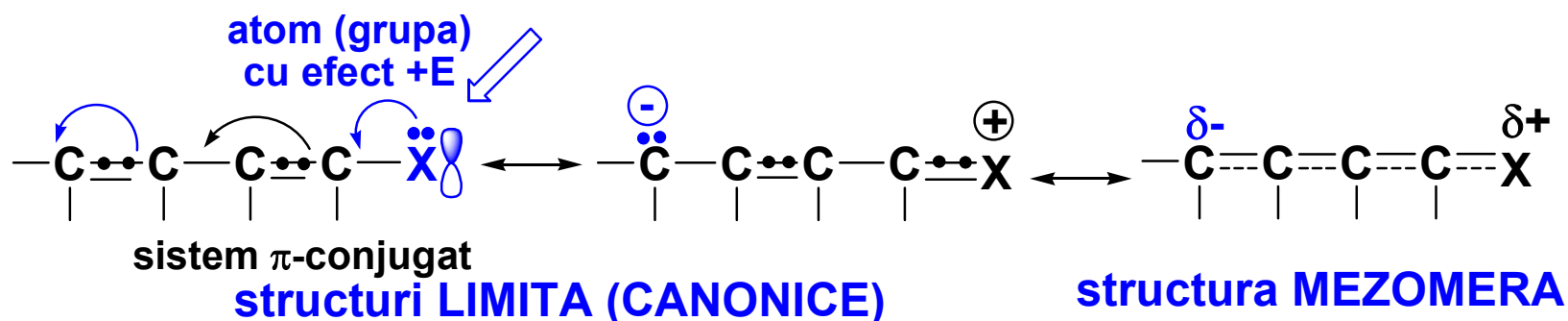
Sinonim cu: **Efect de conjugare**, **Efect mezomer** (abreviat **M**), **Efect de Rezonanta**

Consta din:

- Deplasarea efectiva a electronilor π (e_{π}) intr-un sistem conjugat.
- Tendinta **N A T U R A L A** de conjugare (delocalizare) in sistemele π -conjugate.

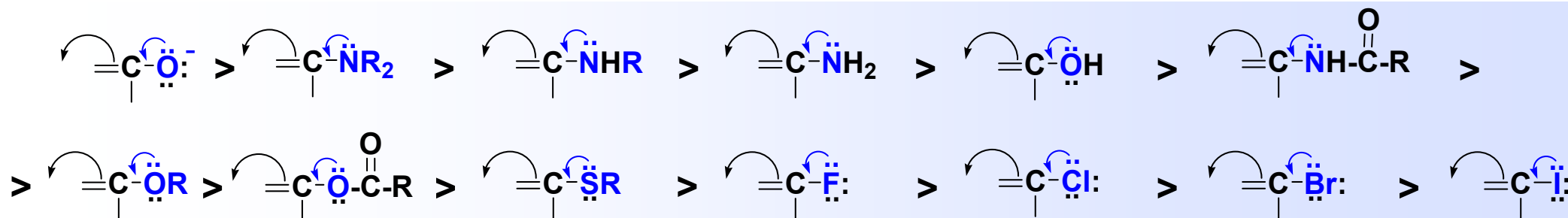
Clasificare:

+E (respingator de electroni): conjugare $p \rightarrow \pi$ manifesta efect **+E** un atom sau o grupa de atomi, direct legat(a) de un atom de carbon hibrid sp^2 dintr-un sistem π conjugat, care posedea o pereche de electroni neparticipanti; prin manifestarea **efectului +E** densitatea de electroni **c r e s t e** in sistemul conjugat si **s c a d e** la atomul (gruparea) care a creat efectul.



RETINE:

i) In marea lor majoritate, atomii (grupele) cu **efect +E** au si **efect -I** dar **efectul +E domina totdeauna: +E > -I**



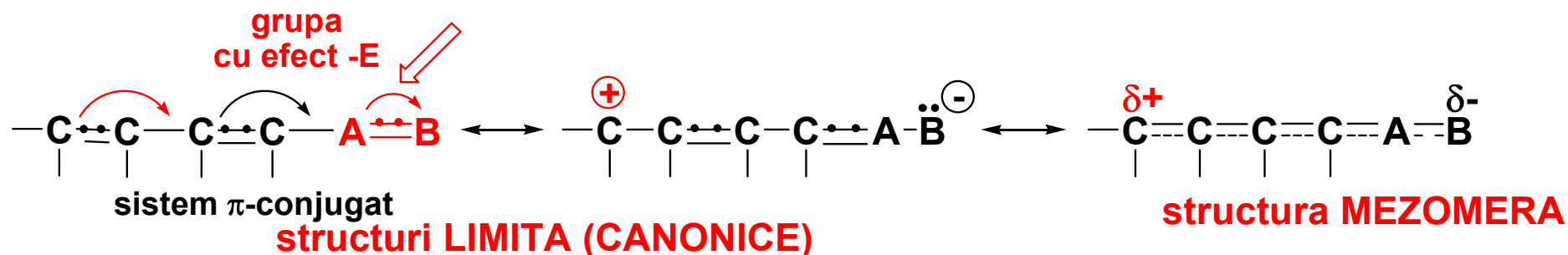
(R: presupus a avea efect **+I**, e.g. **CH₃**)

ii) Descrierea prin reprezentari a efectului **+E** se face cu ajutorul **structurilor limita** (canonice) care redau **cazuri structurale extreme** de repartizare a electronilor π .

iii) Efectul **+E** este **cu atat mai pronuntat** cu cat:

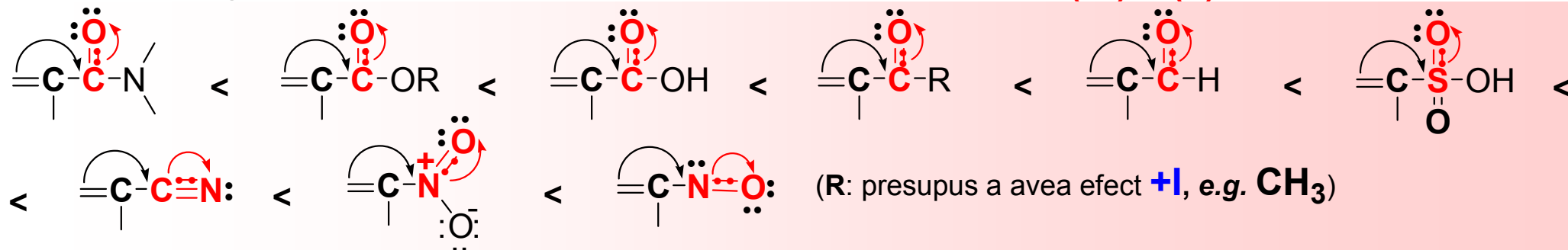
- **A t o m u l** cu electroni neparticipanti care il provoaca este **mai putin electronegativ**.
- **Electronii sai neparticipanti** (p, sp^3) sunt **mai numerosi**.
- **Electronii sai neparticipanti** (p, sp^3) sunt **mai polarizabili**.
- Efectul este provocat de un **atom din aceeași perioada cu carbonul** (intrepatrundere mai buna a orbitalilor $p \rightarrow \pi$).

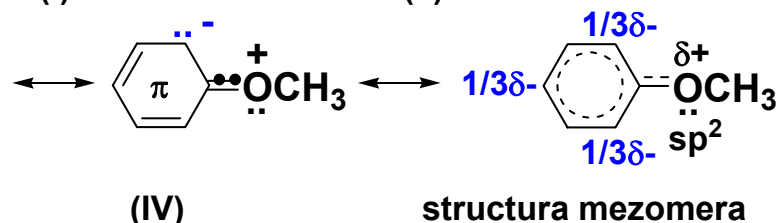
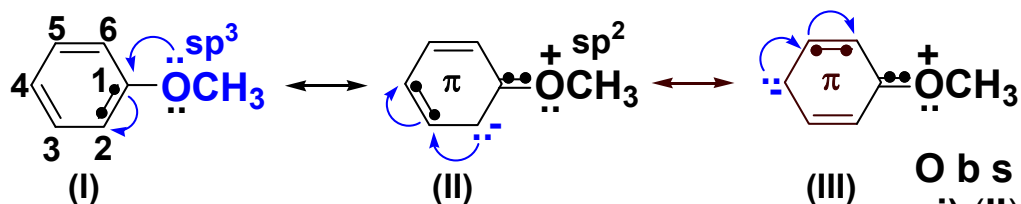
-E (atragator de electroni): conjugare $\pi \rightarrow \pi$ manifesta efect **-E** o grupa de atomi care posedă un atom hibrid sp^2 sau sp implicat intr-o dubla ($\sigma + \pi$) sau tripla ($\sigma + 2\pi$) legatura si care este **direct legata** de un **sistem π conjugat**; prin manifestarea **efectului -E** densitatea de electroni **scaade in sistemul conjugat si creste la gruparea care a creat efectul**.



RETINE:

i) **TOTDEAUNA**, grupele cu efect **-E** au si efect **-I** si se exercita un **efect cumulat (-E) + (-I) !**





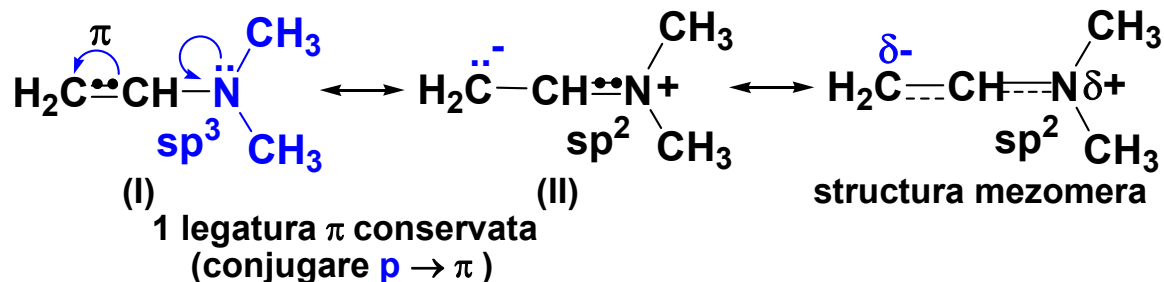
3 legaturi π conservate
(II), (III) si (IV) au sarcini despartite

O b s e r v a !

i) (II)-(IV) indica o **legatura dubla** intre gruparea CH_3O si inelul aromatic (**C-1**).

ii) (II)-(IV) indica o **densitate de electroni marita** la **C-2, -4, -6**, in raport cu **C-3, -5**.

iii) **structura mezoamera mediaza** toate situatiile de mai sus.



1 legatura π conservata
(conjugare $p \rightarrow \pi$)

structura mezoamera

O b s e r v a !

i) (I) arata **nesaturarea** $>C=C<$ si posibilitatea de reactie la aceasta dubla legatura

ii) (I) indica **posibilitatea protonarii** atomului de azot din gruparea $N(CH_3)_2 \rightarrow$ **caracterul bazic** al moleculei

iii) (II) indica **absenta nesaturarii** $>C=C<$ si o **sarcina pozitiva** la azot \rightarrow caracter nebazic al moleculei (??)

iv) **structura mezoamera mediaza** aceste extreme: caracter slab de dubla legatura $>C=C<$ si bazicitate slaba a moleculei.

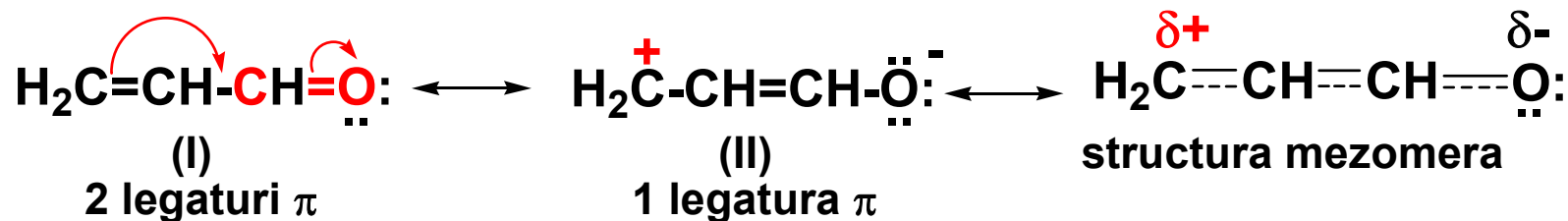
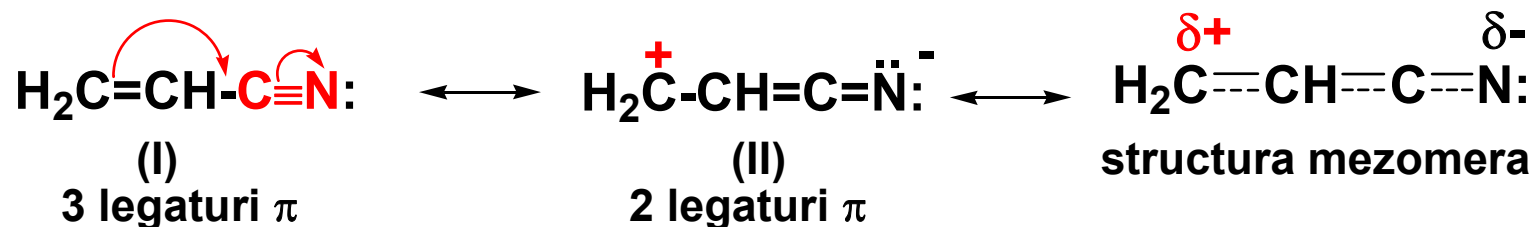
De retinut:

- i) In cazul in care in structurile limita care descriu conjugarea (rezonanta, delocalizarea) **nu apar sarcini** (cazul benzenului, I, II) sau **se conserva sarcina deja existenta** (cazul $R-COO^-$) **continutul energetic al moleculei este identic** in toate structurile limita; ele se numesc **D E G E N E R A T E**.
- ii) In cazul in care **apar sarcini**, urmare a descrierii conjugarii prin **structuri limita**, acele **structuri limita** reflecta **un continut energetic marit** (necesar separarii sarcinilor aparute), cu **pondere redusa** in **starea fundamentala a moleculei** dar **mai mare** in **stare excitata (ambienta de reactie)**.

9.2.2. Efectul de conjugare heterovalenta –E

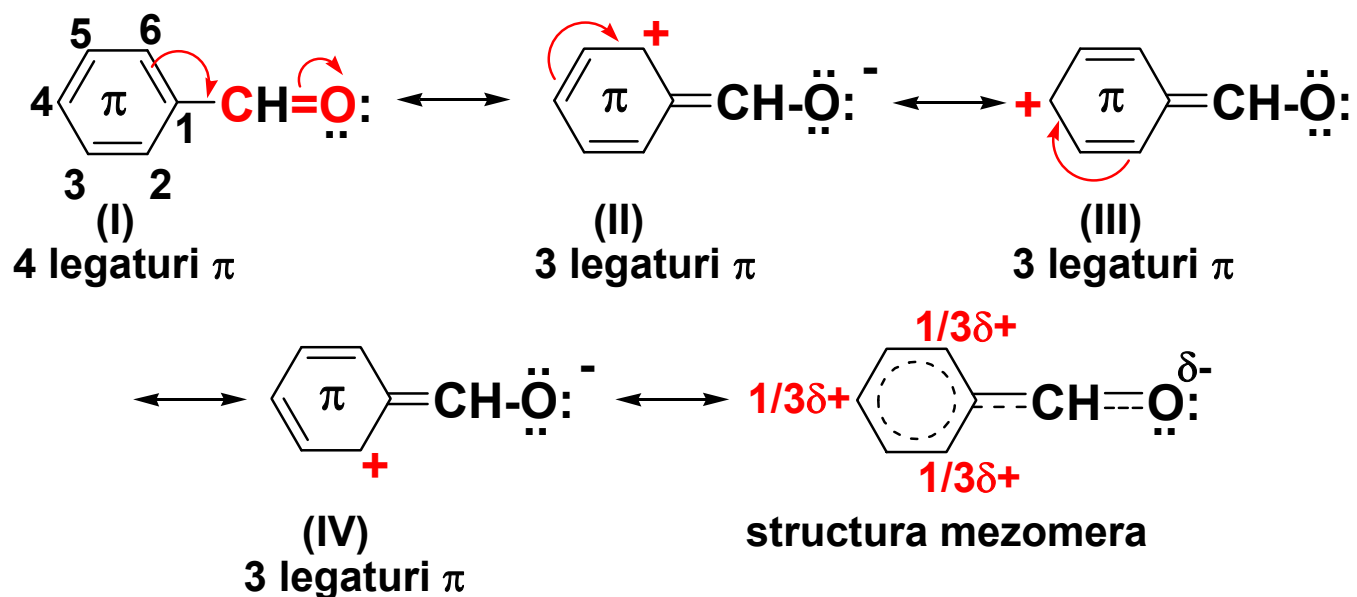
Definitie: conjugarea descrisa prin structuri limita intre care *numarul total de legaturi π difera cu o unitate se numeste heterovalenta.*

Exemple:



O b s e r v a !

- i) structurile limita (II) sunt in acord cu **electronegativitatea mai mare a heteroatomilor de la capatul lantului conjugat (N respectiv O)**
- ii) structurile limita (II) **au o pondere importanta** in descrierea **structurii reale** a acestor molecule deoarece ele au **un moment dipol global (experimental) mai mare** decat exprima **structurile limita (I)**
- iii) structurile limita (II) explica si **preferinta** acestor molecule **de a reactiona la capetele lantului.**

**Observa!**

- i) (II)-(IV) indica o **legatura dubla** intre gruparea CHO si inelul aromatic (C-1)
- ii) (II) \equiv (IV) indica o **densitate de electroni scazuta** la C-2, -4 -6 in raport cu C-3, -5.
- iii) **structura mezomera mediaza toate situatiile de mai sus**

De retinut:

- i) In cazul conjugarii heterovalente, **ponderea structurilor limita in care apar sarcini despartite** este importanta in descrierea **structurii reale a moleculei** (starea fundamentala).
- ii) **Structurile limita cu sarcini despartite** explica de ce, in cazul acestor molecule, **momentele dipol globale masurate experimental** sunt mai mari decat cele **calculate teoretic**.
- iii) **Structurile limita cu sarcini despartite devin efective (pondere majora)** in redarea **structurii reale** a moleculelor in **ambianta de reactie** (stare excitata, mai bogata energetic).