

VÝUKA CHEMIE

MULLIKENOVY HODNOTY ELEKTRO-NEGATIVIT APLIKOVANÉ NA NĚKTERÉ ORGANICKÉ SLOUČENINY

JOSEF PACÁK^a a JIŘÍ PODEŠVA^b

^a Katedra učitelství a didaktiky chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 3, 128 42 Praha 2,
^b Ústav makromolekulární chemie, Akademie věd České republiky, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
pacak@natur.cuni.cz, podesva@imc.cas.cz

Došlo 21.11.03, přepracováno 20.8.04, přijato 15.9.04.

Klíčová slova: elektronegativita, Pauling, Mulliken, I-efekt vodíku ve vazbě C-H

Při vysvětlování reakčních mechanismů za pomoci indukčních efektů se téměř výlučně používá hodnot Paulingovy stupnice elektronegativity¹⁻³. Pauling při jejich výpočtu vycházel z teorie valenční vazby a navrhl numerickou stupnici elektronegativit χ vyjádřenou pomocí disociačních energií vazeb D (obvykle v eV). Rozdíl v elektronegativitách atomů A a B pak vyjádřil výrazem

$$\chi_A - \chi_B = 0,102 [D_{A-B} - \frac{1}{2} (D_{A-A} + D_{B-B})]$$

kde indexy A-A, B-B a A-B označují příslušné vazby.

Vedle Paulingových hodnot elektronegativit existují i jiné, např. Mullikenovy⁴⁻⁷, které se vypočtou jako polovina součtu ionizačního potenciálu a elektronové afinity příslušného prvku (I a E_{af}):

$$\chi = \frac{1}{2} (I + E_{af})$$

Hodnoty Paulingových a Mullikenových elektronegativit se pro většinu prvků příliš neliší. Pro organickou chemii je však významný nesoulad u hodnot elektronegativit uhlíku a vodíku. Zatímco podle Paulinga platí $\chi_C > \chi_H$ (2,55 a 2,20), podle Mullikena naopak $\chi_C < \chi_H$ (2,67 a 3,06).

Tento rozpor nás přivedl na myšlenku posoudit, jak se změní kvalitativní úvahy o reakčních mechanismech, pokud se místo Paulingových hodnot elektronegativity uhlíku a vodíku použijí hodnoty Mullikenovy. A dospěli jsme k závěru, že tato alternativa lépe vysvětluje některé jevy. Rozdíl spočívá v tom, že v kovalentní vazbě C-H se podle Mullikena vytváří na uhlíkovém atomu částečný kladný náboj, δ^+ , a na atomu vodíku částečný záporný náboj, δ^- . Tedy vůči atomu uhlíku jeví atom vodíku záporný I-efekt.

Samozřejmě, tyto úvahy jsou poněkud spekulativní a mohlo by se zdát, že při současné úrovni kvantové chemie, která je schopna učinit kvantitativní předpověď rozlo-

žení elektronových hustot v dané částici, nejsou potřebné. Zvládnutí kvantově chemických výpočetních technik však vyžaduje náročnou přípravu a ne každý chemik si je dokáže osvojit. Nejen pro účely výuky organické chemie, ale i pro běžnou praxi syntetického chemika si proto svou praktickou hodnotu uchovává i klasický formalismus elektronových vzorců.

Uvedeme nyní porovnání použití Paulingových a Mullikenových stupnic elektronegativity na některé reakční mechanismy.

Použití Mullikenových hodnot elektronegativity se zdá být velmi užitečné při vysvětlování průběhu reakcí, vyplývající např. ze snižování reaktivity karbonylové skupiny vůči nukleofilním činidlům od methanalu přes ostatní aldehydy ke ketonům. Je to zřejmě proto, že dvojice vazeb C-H v molekule methanalu významně zvyšuje již přítomný částečný kladný náboj uhlíkového atomu karbonylu, a tím jej činí vůči nukleofilním činidlům atraktivnějším. U ostatních aldehydů k tomuto zvýšení přispívá jen jedna vazba C-H, u ketonů žádná.

Praktickým důkazem výše uvedených úvah je to, že methanal existuje ve vodném prostředí zcela jako hydrát, ethanal jen z 58 % a propanon jej vůbec netvoří.

Symbole Σ^+ , Σ'^+ a Σ''^+ v následujících schématech označují velikost částečných nábojů na příslušném atomu, přičemž apostrof či apostrofy značí jejich odlišnost. Elektronový posun je znázorněn klínky.

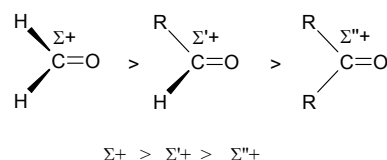


Schéma 1

Nelze pochybovat o tom, že při těchto úvahách hrají v přístupu molekul nukleofilních činidel ke karbonylové skupině významnou úlohu i sterické faktory (především malý objem vodíkových atomů), což ale není v rozporu s našimi úvahami o ovlivňování těchto procesů zvyšováním částečného kladného náboje uhlíkového atomu negativním I-efektem atomu H.

Podobně lze vysvětlit větší kyselost methanové kyseliny oproti jiným nesubstituovaným karboxylovým kyselinám. Vodíkový atom vázaný v molekule kyseliny methanové k uhlíkovému atomu karboxylu zvyšuje svým negativním I-efektem kladný náboj na tomto uhlíkovém atomu již přítomný. Tím podporuje snadnější odštěpení protonu za vzniku karboxylátového aniontu, což do jisté míry připomíná chování α -halogenkyselin. Alkyllová skupina takový efekt nejeví, a proto ostatní karboxylové kyseliny se svojí kyselostí kyselině methanové nevyrovňají.

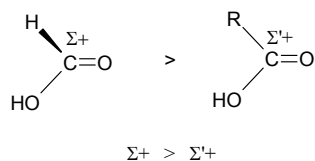


Schéma 2

Mullikenovými hodnotami elektronegativit prvků C a H lze rovněž vysvětlit zvýšenou reaktivitu karboxylátové skupiny alkylformiátů při Claisenových reakcích oproti jiným podobným esterům. I zde k ní přispívá negativní I-efekt atomu H.

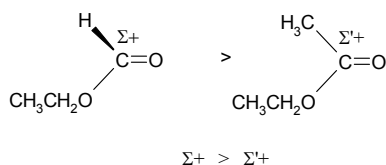


Schéma 3

Dalším zajímavým příkladem aplikace Mullikenových hodnot je stoupající stálost karbokationtů od primárních k terciárním. Vazby C-H ještě zvyšují svým záporným indukčním efektem náboj kladně nabitého uhlíkového atomu karbokationtu, a tím jej činí méně stabilním. To zdůvodňuje tendenci primárních karbokationtů

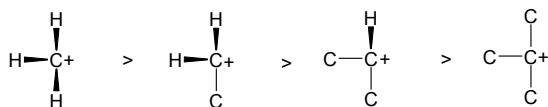


Schéma 4

k přesmykům na stálejší karbokationty sekundární nebo terciární. Toto vysvětlení větší stálosti *terc-* resp. *sek-* karbokationtů, např. meziproduktů regioselektivních elektrofilních adicí na C=C vazbu nesouměrných alkenů, racionalizuje empirické Markovnikovo pravidlo.

Zajímavá je aplikace Mullikenových hodnot elektronegativity na průběh elektrofilní substituce arenů, která se obejde bez zavádění nejasného pojmu hyperkonjugace. Tak např. vstup elektrofilu do *m*-polohy molekuly toluenu vyvolá u meziproduktu reakce vznik zvýšeného kladného náboje v polohách 2, 4 a 6, protože k celému kladnému náboji se přičítá částečný kladný náboj, způsobený negativním I-efektem atomu H. Při substituci do poloh *o*, *p* se bude tento zvýšený náboj objevovat jen v polohách 3 a 5, protože poloha 1 je obsazena methylovou skupinou. Tento meziprodukt je tedy stálejší, a proto elektrofilní substituce toluenu bude přednostně probíhat do poloh *o*, *p*, (viz schéma 5).

Skutečnost, že elektrofilní substituce u vícealkylovaných benzenů, např. u mesitylenu, je ještě snazší než u toluenu, lze vysvětlit větším počtem alkylových skupin, které nezpůsobují zvyšování jednotkového kladného náboje negativním I-efektem vodíkových atomů, (viz schéma 6).

Z předchozích příkladů vyplývá, že Mullikenovy hodnoty elektronegativit C a H při výkladech uvedených reakčních mechanismů dobře vyhovují. Nevidíme proto objektivní důvod, proč by bylo nutné dávat při jejich objasňování přednost hodnotám Paulingovým před Mullikenovými.

Faktorů ovlivňujících chemické děje je mnoho a samozřejmě nelze vysvětlování průběhu reakcí zúžit jen na rozdílné pojetí polarizace vazby C-H podle Mullikena a Paulinga. Nicméně se domníváme, že toto „přepólování“ proti dosavadním zvyklostem může sehrát při výkladu reakčních mechanismů významnou úlohu a vnést zásadní změnu pohledu na některé z nich.

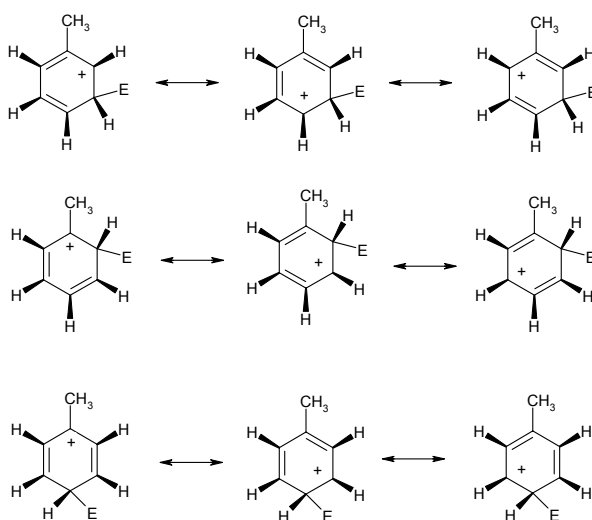


Schéma 5

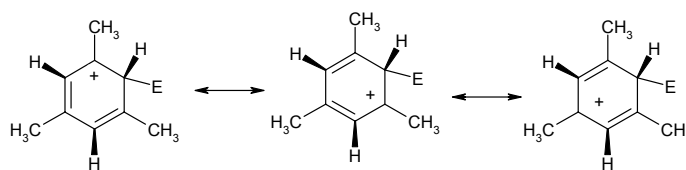


Schéma 6

LITERATURA

1. Pauling L.: *The Nature of the Chemical Bond*, 3. vydání. Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
2. Allred A. L.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 17, 215 (1961).
3. Allen L. C., Huheey J. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 42, 1523 (1980).
4. Mulliken R. S.: *J. Chem. Phys.* 2, 782 (1934).
5. Mulliken R. S.: *J. Chem. Phys.* 3, 573 (1935).
6. Simons G., Zandler M. E., Talaty E. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 7869 (1976).
7. Allen L. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 111, 9003 (1989).

J. Pacák^a and J. Podešva^b (^a*Department of Teaching Chemistry and Didactics, Faculty of Science, Charles University of Prague,* ^b*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Mulliken Electronegativities Applied to Some Organic Compounds**

The application of Mulliken instead of Pauling electronegativities makes it possible to interpret more reliably some chemical properties of organic compounds.