

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

02. Видове химични връзки в органични съединения. Електронни състояния на въглерода. Характеристики на химични връзки в органични молекули – енергия, дължина, валентен ъгъл и полярност. Електронни ефекти. Резонанс.

Философия в химията

Електроните реализират химичното свързване на атомите

Връзки в органични съединения:

- **ковалентни**
- **йонни**

Координационни, водородни и други дипол-диполни – по-рядко

Двучентови двуелектронни химични връзки

1916 Гилберт Н. Люис в статия “The Atom and the Molecule”
Ковалентна връзка – от електронни двойки, които са общи за двата атома и ги задържат на определено разстояние с характерна енергия.

Стабилност се постига с формиране на октет електрони във валентния слой.

1916 Валтер Косел теория на йонната връзка

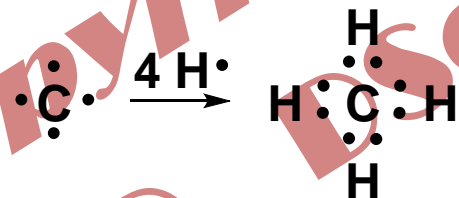
А. С. Купър – 1858 една валентна черта = една свързваща електронна двойка; С-С връзки и вериги

Аугуст Кекуле – 1857 въглеродът е четиривалентен (1858 предлага независимо от Купър идеята за въглеродни вериги)

Люисови структури; точков молекулен модел

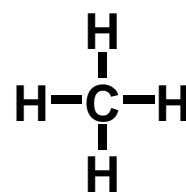
IUPAC: “Молекулна структура, в която валентните електрони са показани с точки разположени между свързаните атоми, така че всяка двойка точки представлява една ковалентна връзка (проста връзка)”.

Структури на Люис



е еднакво с

Класически структури по Купър



Въглеродът е специален!

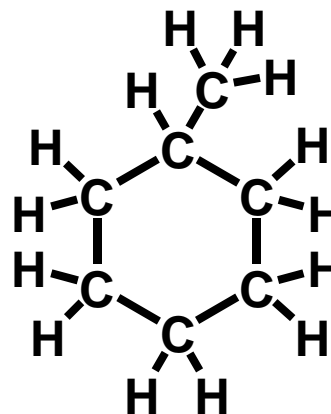
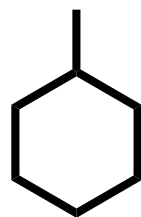
Предпочита формиране на ковалентни връзки, както с неметали, така и със самия себе си.

С метали – частично йонни връзки, поради по-голяма разлика в електроотрицателностите.

Уникален със способността си да образува C-C вериги, пръстени, и то с включване на N, O, S, P във веригите.

И двата модела, точков и с валентни черти, се използват за изписване на органични структури.

За предпочитане е да се овладее от самото начало съкратеният, професионален запис на формули, напр.:



Квантова теория на химичните връзки

Атомна орбитала, АО – математична функция Ψ , чийто квадрат на абсолютната ѝ стойност $|\Psi|^2$ описва област в пространството, където се намира електронът с 90% вероятност.

Електронна конфигурация

произтича от четирите квантови числа – основни характеристики на електронното състояние.

Всяка орбитала има име от вида $X \text{ тип}^Y$

Електронна конфигурация на въглероден атом в основно състояние:



(за постигане на октет (или He) е малко вероятно да се образува C^{4-} или C^{4+})

Цифрата 1 и 2 – съответства на главното квантово число n ; номер на слой и “мярка” за енергията и размера на АО;

s или p – се определят от орбиталното квантово число l и характеризират формата на АО (s - сферична; p - пространствена осмица);

Индексите x, y, z – съответстват на магнитното квантово число (m) и показват ориентацията на АО по координатната система.

Горен индекс – брой електрони в даден тип АО.

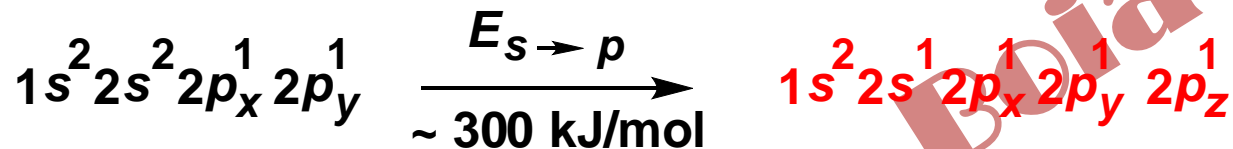
Правила за попълване на АО и МО:

- Електроните заемат АО и МО по ред на повишаване на енергията;
- Правило на Паули – максималният брой електрони в една АО е два, с различни спинови квантови числа;
- Правило на Хунд – орбитали с еднаква енергия (изродени) се запълват най-напред с единични електрони (максимална мултиплетност), преди електрон с противоположен спин да попадне в полузаета АО.

Изводи: **в един атом не може да има два електрона в еднакво квантово състояние** (което се описва с еднакви стойности на четирите квантови числа);

една АО или МО може да съдържа максимално два електрона

По време на химично взаимодействие въглеродният атом преминава от основно във възбудено състояние, чрез преход на s-електрон във вакантна p-АО.

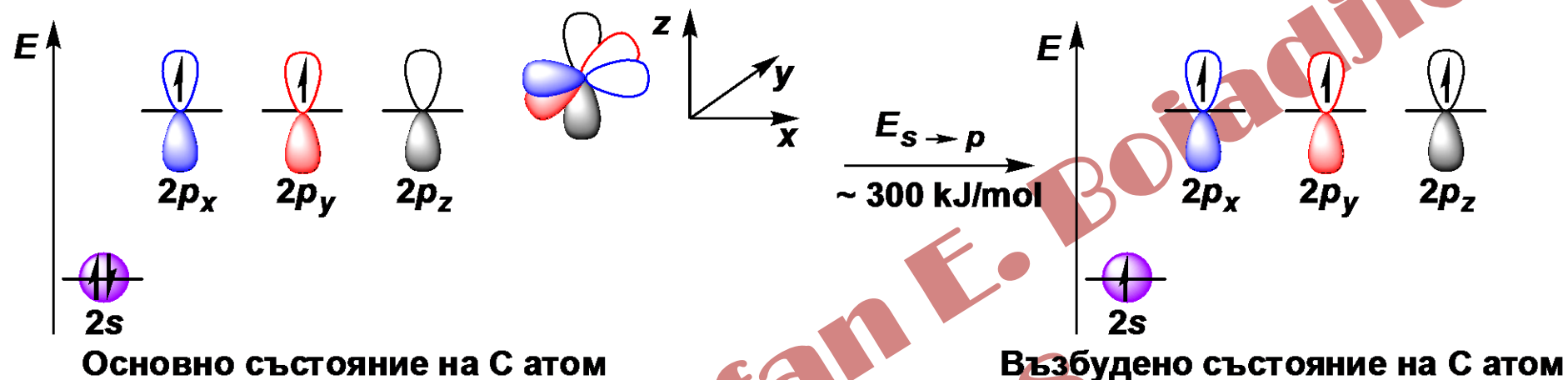


От възбуденото състояние въглеродът може да формира 4 ковалентни връзки.

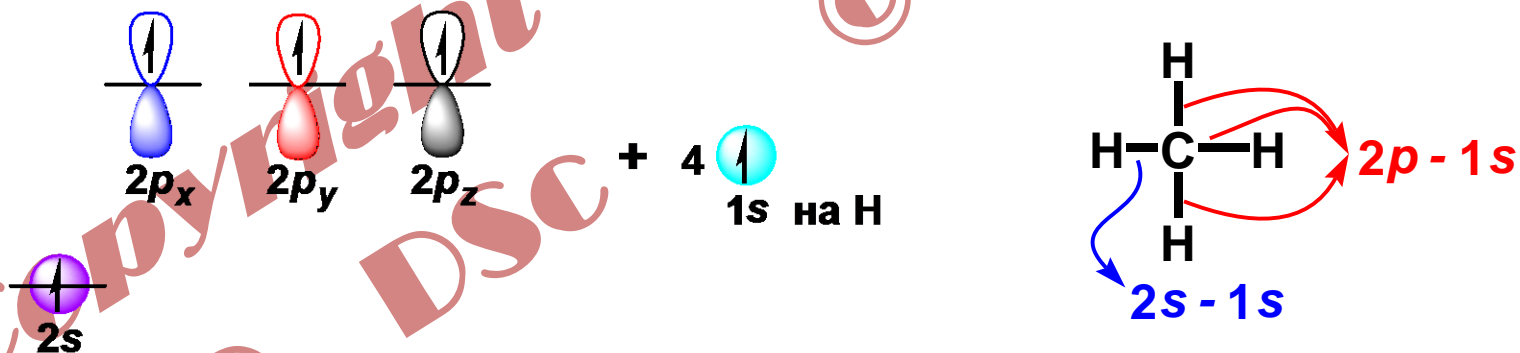
Два подхода за описание на образуването им:

- непосредствено участие на АО на C* във връзките;
- предварителна промяна на всяка АО в C* – участие на други типове АО. **Хибридизация.**

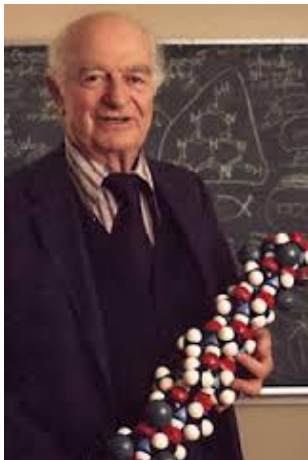
(Енергетичните нива са условни.)



Какво следва, ако този модел се приложи директно към метан?



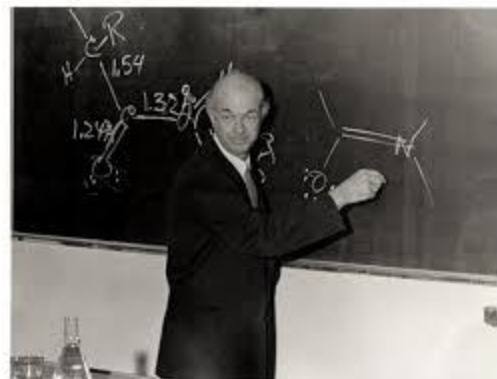
Три еднакви и една различна връзки, в противоречие с действителността.



Лайнъс Полинг въвежда квантово-механичните представи в описанието на химични връзки.

1932 - статии по природа на химични връзки, **концепция за хибридизация на АО** и анализ на 4-валентността на въглерода (обяснява структурата на метана); книга “Природа на химичната връзка” 1939.

1954 - Нобелова награда “за изследванията му по природата на химичната връзка и приложения за изясняване структурата на сложни съединения”



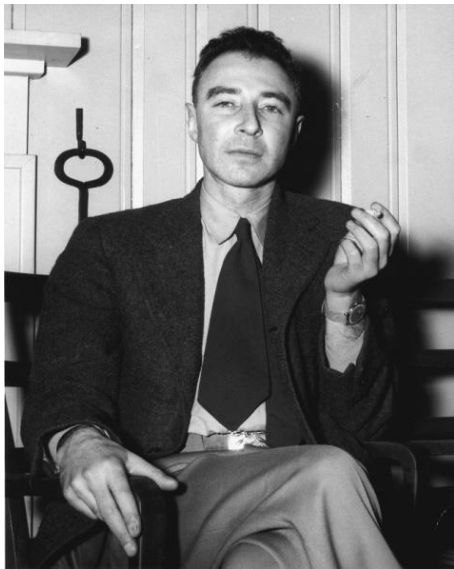
Хибридизация на АО: математична операция; замяна на изходни АО с други “индивиди”, които притежават белезите на създалите ги чрез кръстосване предшественици (както е в биологията).

Условия: **броят на изходните АО = брой хибридни**
енергията на хибридните е по-ниска от тази на p-АО
формата на хибридните е суперпозиция на изходните

Най-общо, формата на хибридните АО е “неправилна пространствена осморка” – разширената част е “наследствен белег” от s-АО, а осморката – от p-АО.

Copyright
PhD, DSC





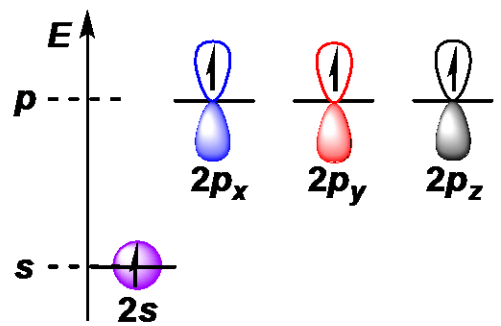
Роберт Опенхаймер – физик теоретик; провел е изчисления с Полинг в Caltech.

Приближение на Борн-Опенхаймер – движението на ядрата и електроните в молекула може да се разглеждат поотделно (вълновата функция на молекула се разделя на ядрена [вибрации, ротации] и електронна компонента).

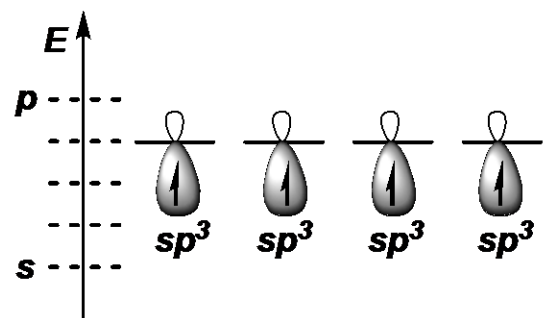
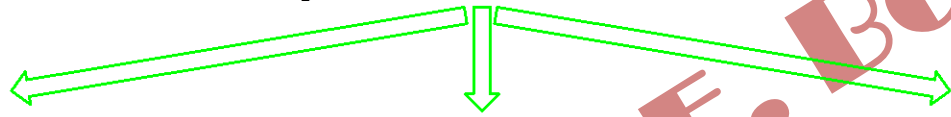
Ръководи лабораторията, която създава атомната бомба; 16 юли 1945 Trinity тест в Ню Мексико.

We knew the world would not be the same. A few people laughed, a few people cried. Most people were silent. I remembered the line from the Hindu scripture, the *Bhagavad Gita*; Vishnu is trying to persuade the Prince that he should do his duty and, to impress him, takes on his multi-armed form and says, «Now I am become Death, the SHATTERER OF WORLDS.» I suppose we all thought that, one way or another.

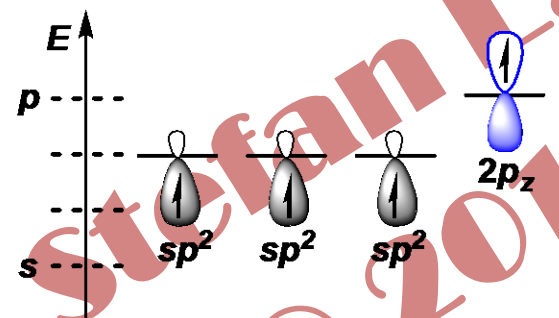




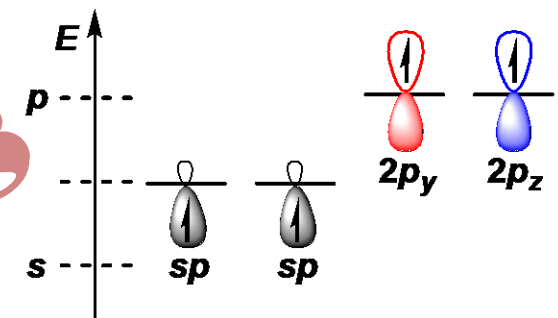
Възбудено състояние на C атом



sp^3 Хибридно състояние на C атом



sp^2 Хибридно състояние на C атом

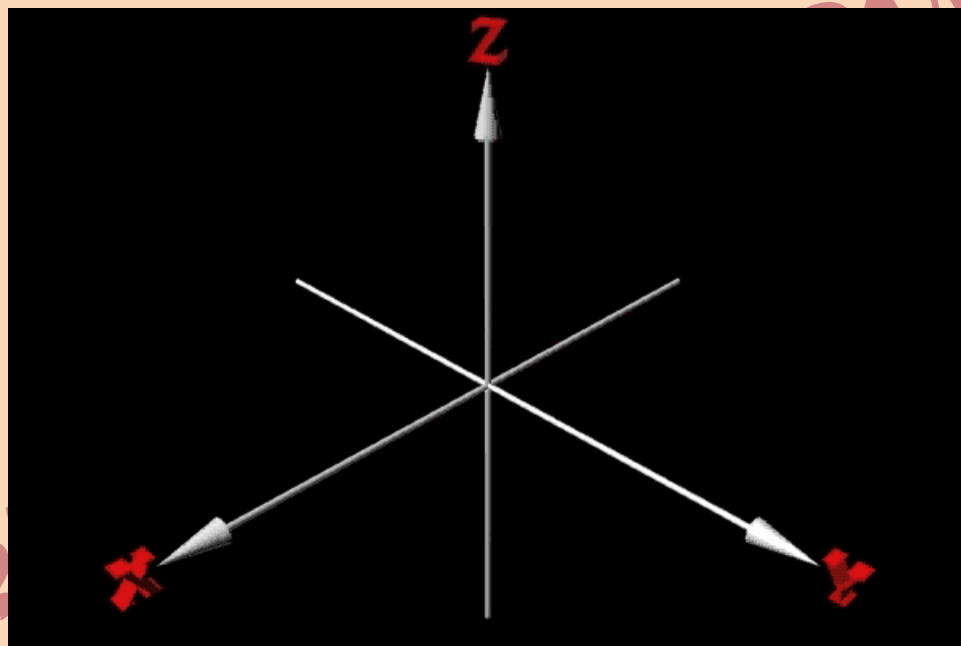


sp Хибридно състояние на C атом

Copyright
PhD, DSC

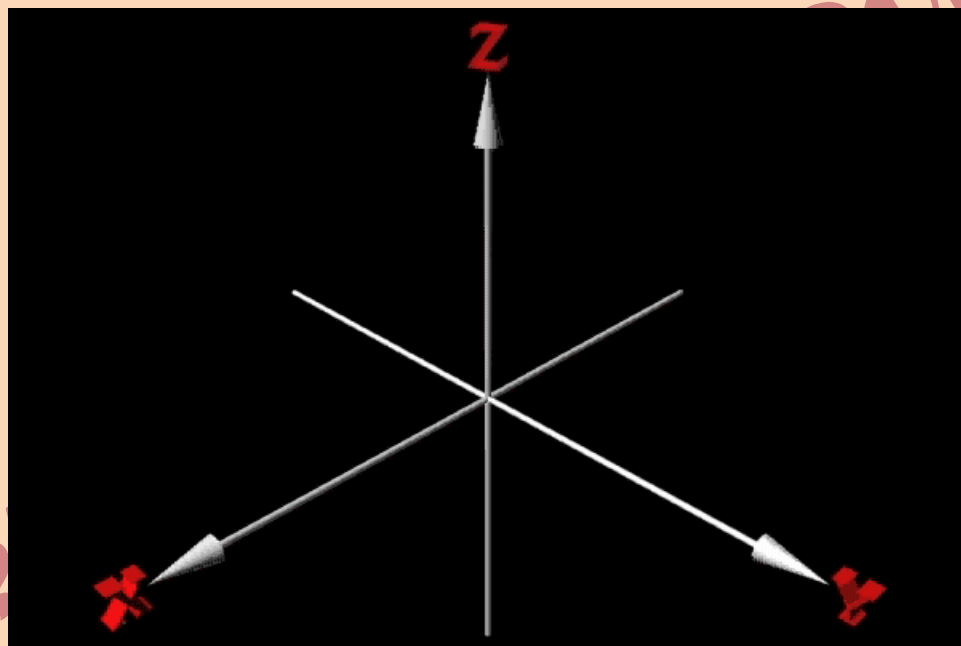
Stefan E. Boiadjiev,
© 2018

sp^3 – Хибридизация – “смесват” се една s и три p АО; заменят се с четири изродени, с еднаква форма и енергия sp^3 хибридни; всяка има $\frac{1}{4}$ s - и $\frac{3}{4}$ p -характер; енергия с $\frac{1}{4}$ по-ниска от p .



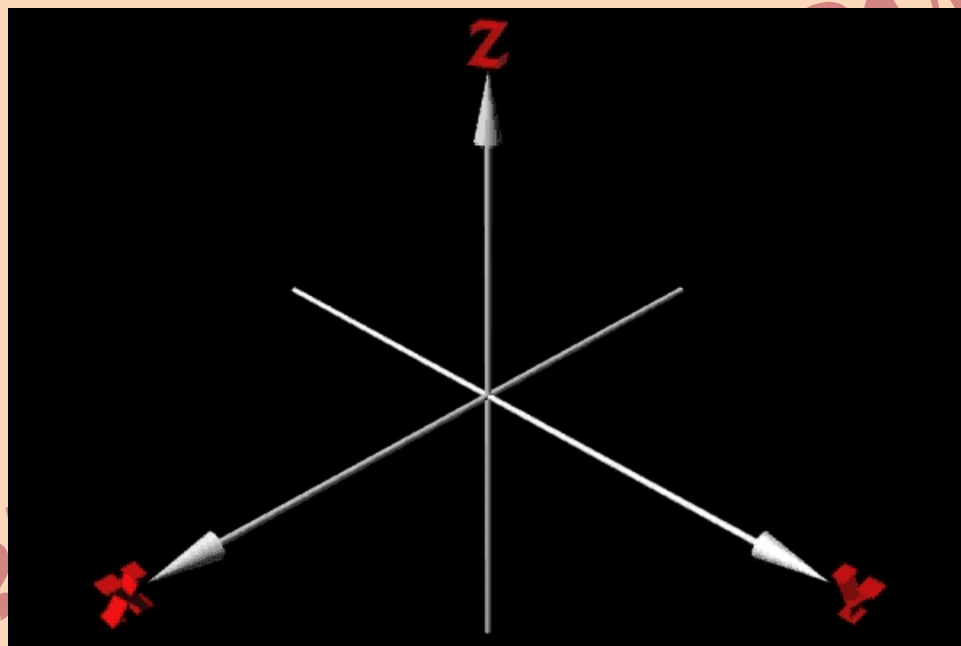
Образуват 4 прости връзки, напр. в CH_4 , CCl_4 .

sp^2 – Хибридизация – “смесват” се една s и две p АО; заменят се с три изродени, с еднаква форма и енергия sp^2 хибридни; всяка има $1/3$ s - и $2/3$ p -характер; енергия с $1/3$ по-ниска от p -. **Една оригинална $2p$ АО остава непроменена.**



Участват в образуване на двойна връзка, напр. в $CH_2=CH_2$, $H_2C=O$.

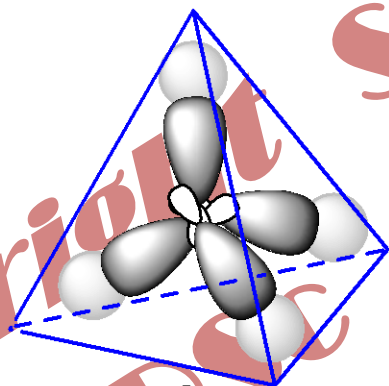
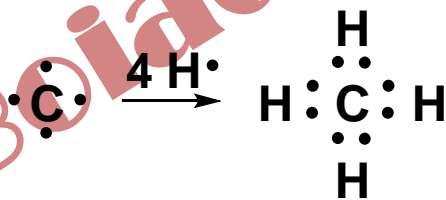
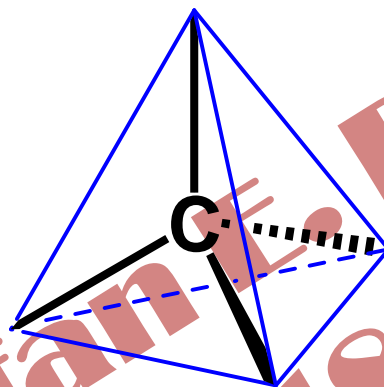
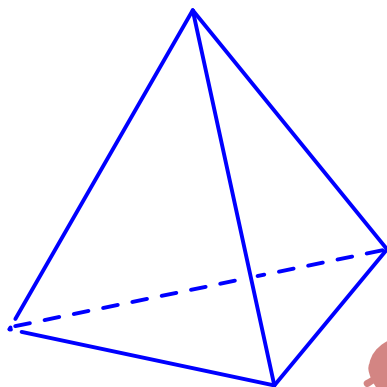
sp – Хибридизация – математична замяна на една s и една p АО с две изродени, с еднаква форма и енергия sp хибридни орбитали; всяка има $\frac{1}{2}$ s - и $\frac{1}{2}$ p -характер; енергия с $\frac{1}{2}$ по-ниска от p - и $\frac{1}{2}$ по-висока от s -. **Две оригинални $2p$ АО остават непроменени.**



Участват в образуване на тройна връзка, напр. в $\text{CH}\equiv\text{CH}$, $\text{RC}\equiv\text{N}$.

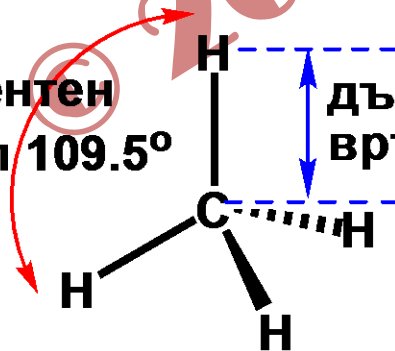
Геометрия на хибридните орбитали, съответно на връзките с тяхно участие:

sp^3 Хибридизация – тетрагонална



4 x sp^3

валентен
ъгъл 109.5°

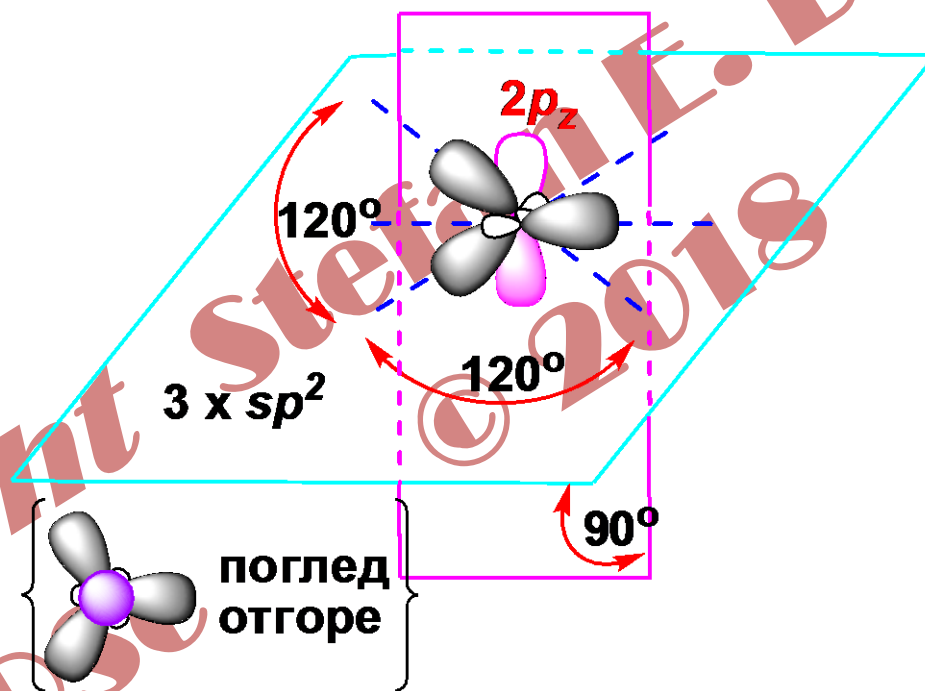


дължина на
връзка 110 pm

Copyright © 2018
PhD, Dr. Sc. Stefan M. Boladjev

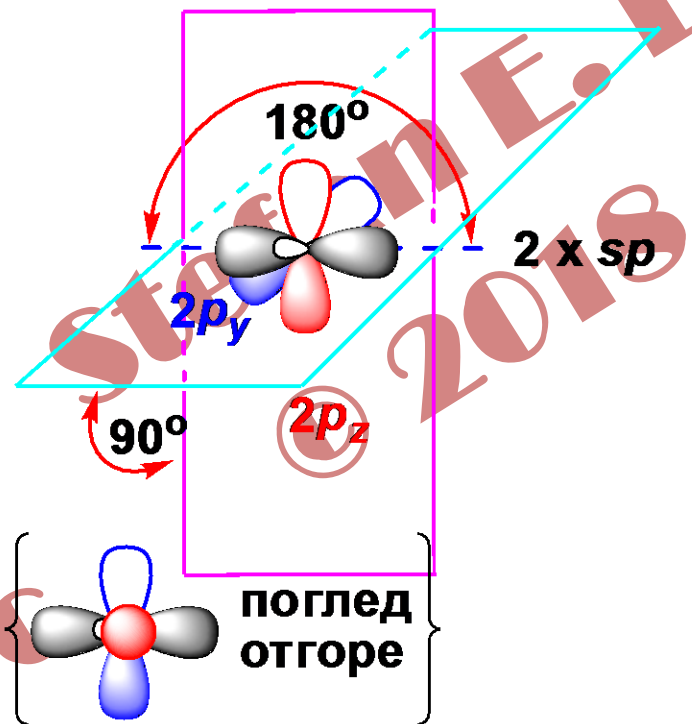
sp^2 Хибридизация – тригонална

Нехибридираната $2p_z$ орбитала е в перпендикулярна равнина на равнината, в която лежат трите sp^2 орбитали.



sp Хибридизация – линейна

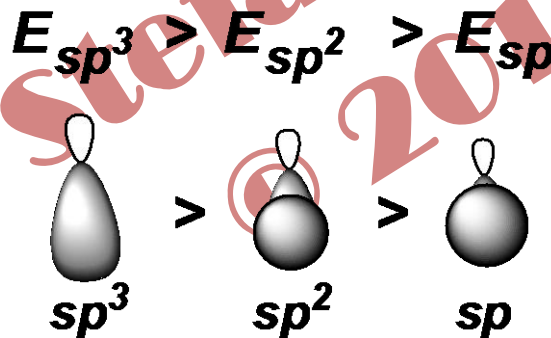
Двете нехибридни $2p_y$ и $2p_z$ орбитали са във взаимно перпендикулярни равнини.



Хибридните орбитали на въглерода се различават по

- Енергия
- Размер (обемна част)

Тъй като размерът на s -АО е по-малък от p -АО, колкото по-голям е s -характерът на хибридна, толкова по-малка е тя, като обемната (сферичността) и част е относително по-голяма.



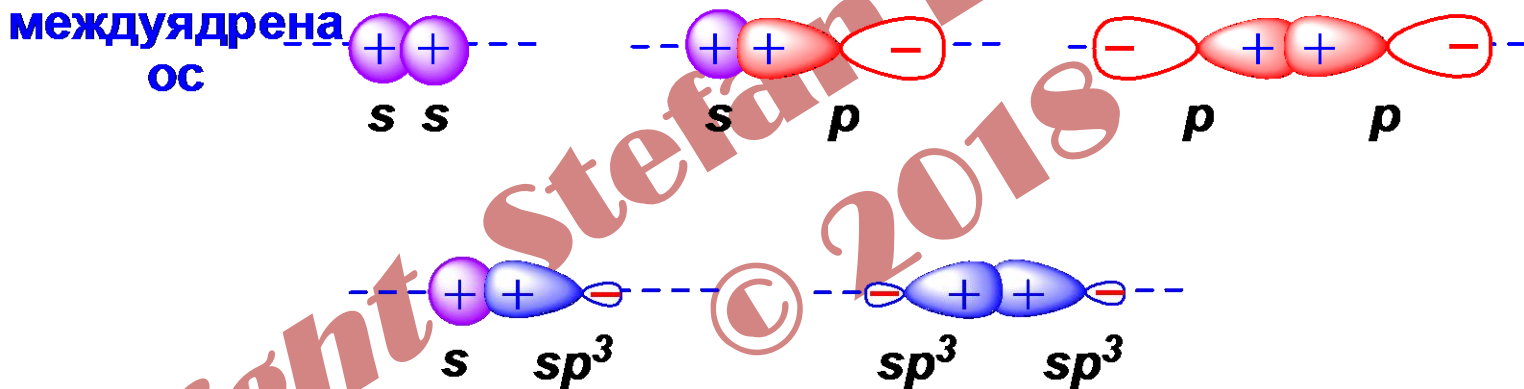
(Графично тази разлика обикновено не се подчертава.)

Квантовохимично описание на локализирани двуелектронни (прости) връзки с метод на валентните връзки (VB, Полинг, магична дума – “**припокриване**”, поддава се лесно на визуализиране, но по-прецизен е методът на MO).

1. Проста връзка между два атома се образува чрез частично припокриване на АО с по един валентен електрон. Освобождава се възможно максимална енергия (от максимално припокриване; пълно е невъзможно поради отблъскване между ядрата). Припокриването изисква подходяща взаимна ориентация (симетрия) на областите с най-висока електронна плътност. Това условие обуславя пространствената насоченост на връзката.
2. Двете припокрити АО са населени с електрони с антипаралелен спин (Паули).
3. Взаимодействат тези части (лоб) на орбитали, Ψ , които имат еднакъв знак.

Начини на припокриване между s -, p - и хибридни АО:

- Областта на припокриване е по междуядрената ос на свързващите се атоми. Реализира се **σ -връзка** с цилиндрична симетрия на електронната плътност.



Забележете – както и да се върти една от участващите орбитали около оста – – – – – , връзката продължава да съществува.

– Странично припокриване на АО. Две области на припокриване, които са симетрично разположени спрямо междуядрената ос (“отгоре и отдолу” е относително казано).
Образува се **π -връзка**, при условие че между двата атома съществува σ -връзка. **В π -връзка участват нехибридизирани АО.**



Въртене на една от орбиталите около — — — — води до разкъсване на връзката.

Характеристики на химична връзка в органични молекули:

- Енергия
- Дължина
- Полярност
- Валентен ъгъл (в три- и полиатомни молекули)

Определят се експериментално и се обосновават теоретично.

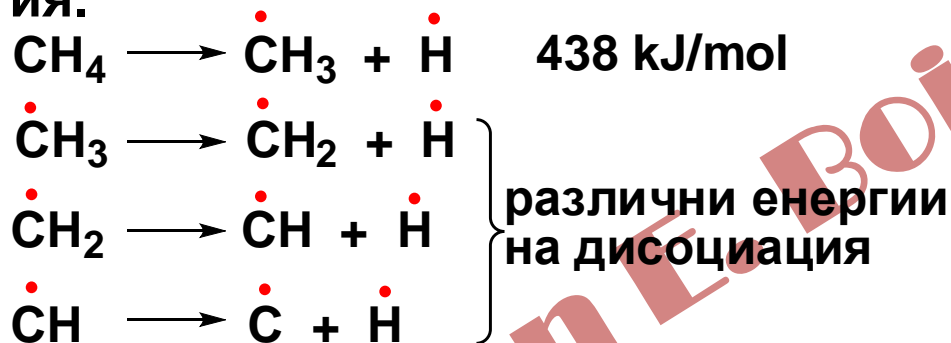
Енергия на връзка

Дефинира се като необходимата енергия (kJ/mol) за **ХОМОЛИТИЧНО разкъсване** (*homos* – еднакъв; *lysis* – разтваряне, разпадане).

хомолитично разкъсване



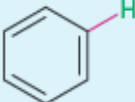
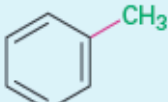
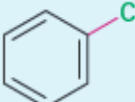
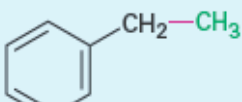
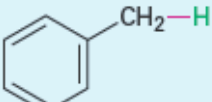
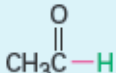
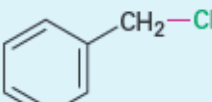
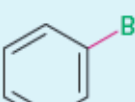
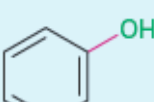
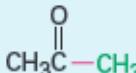
В сложни молекули, последователното хомолитично разкъсване на еднотипни връзки (еднакви атоми и еднакъв вид) изисква различна енергия.



Тя се нарича **енергия на дисоциация** на отделната връзка, D.

Връзка X-Y	ΔG за X-Y \rightarrow X \cdot + Y \cdot	Връзка X-Y	ΔG за X-Y \rightarrow X \cdot + Y \cdot
H-OH	498	CH ₃ -Cl	349
CH ₃ -H	435	CH ₃ -Br	293
CH ₃ -OH	383	CH ₃ -I	234
CH ₃ -CH ₃	368	Cl-Cl	243
H-Cl	431	Br-Br	192
H-Br	366	I-I	151
H-I	298	HO-OH	213

Table 6.3 Some Bond Dissociation Energies, D

Bond	D (kJ/mol)	Bond	D (kJ/mol)	Bond	D (kJ/mol)
H—H	436	(CH ₃) ₃ C—I	227	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	369
H—F	570	H ₂ C=CH—H	464	(CH ₃) ₃ C—CH ₃	363
H—Cl	431	H ₂ C=CH—Cl	396	H ₂ C=CH—CH ₃	426
H—Br	366	H ₂ C=CHCH ₂ —H	369	H ₂ C=CHCH ₂ —CH ₃	318
H—I	298	H ₂ C=CHCH ₂ —Cl	298	H ₂ C=CH ₂	728
Cl—Cl	242		472		427
Br—Br	194		400		325
I—I	152		375		374
CH ₃ —H	439		300	HO—H	497
CH ₃ —Cl	350		336	HO—OH	211
CH ₃ —Br	294		464	CH ₃ O—H	440
CH ₃ —I	239	HC≡C—H	558	CH ₃ S—H	366
CH ₃ —OH	385	CH ₃ —CH ₃	377	C ₂ H ₅ O—H	441
CH ₃ —NH ₂	386	C ₂ H ₅ —CH ₃	370		352
C ₂ H ₅ —H	421			CH ₃ CH ₂ O—CH ₃	355
C ₂ H ₅ —Cl	352			NH ₂ —H	450
C ₂ H ₅ —Br	293			H—CN	528
C ₂ H ₅ —I	233				
C ₂ H ₅ —OH	391				
(CH ₃) ₂ CH—H	410				
(CH ₃) ₂ CH—Cl	354				
(CH ₃) ₂ CH—Br	299				
(CH ₃) ₃ C—H	400				
(CH ₃) ₃ C—Cl	352				
(CH ₃) ₃ C—Br	293				

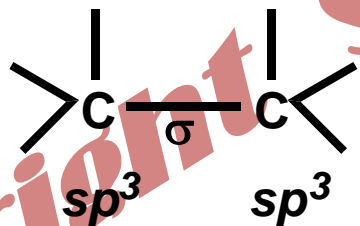


Copyright

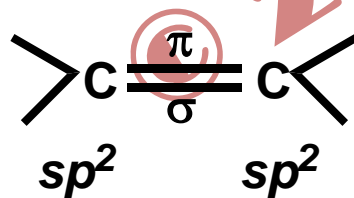
Енергията на дадена връзка зависи от обкръжението ѝ (затова се срещат различни стойности).

Е зависи от електроотрицателността на участващите атоми; напр. в $\text{CH}_3\text{-X}$, $\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I , енергията на връзката C-X нараства с увеличение на разликата в електроотрицателностите.

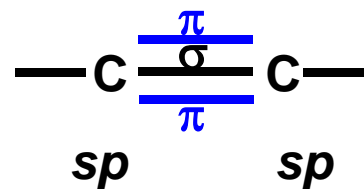
Здравината на свързване нараства с увеличаване броя връзки между атомите. Е на сложна C-C връзка е по-голяма от тази на простата, но не е $\times 2$ или $\times 3$.



C-C 347 kJ/mol;



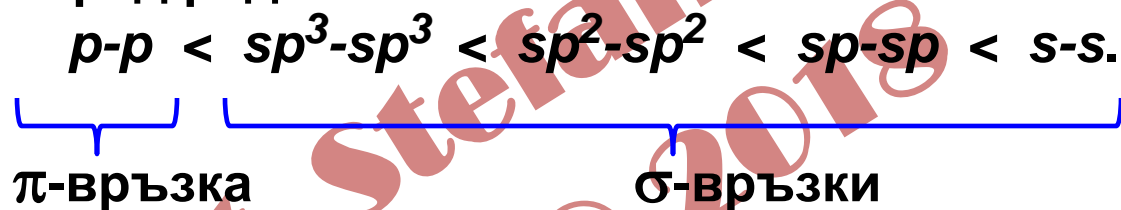
C=C 607 kJ/mol;



$\text{C}\equiv\text{C}$ 803 kJ/mol

Частично обяснение: Здравината на σ - и π -връзките зависи от способността на участващите орбитали “да задържат” електроните. Тя нараства в реда: $p < sp^3 < sp^2 < sp < s$. Причината е намаляване разстоянието до ядрото. Колкото по-далече са електроните от ядрото, толкова по-слабо е привличането им от ядрата.

Следователно, σ -връзки между АО с s -характер са по-здрави от π -връзка, според реда:



В обяснението се включва и начинът на формиране: σ -връзка чрез припокриване на АО в междуядреното пространство, π -връзка – чрез припокриване в извънядреното пространство, т.е. тя е от по-отдалечени електрони и по-нестабилна.

Дължина на връзка

Тя се дефинира като средното равновесно разстояние между два ковалентно свързани атома.



Определя се експериментално чрез рентгеноструктурен анализ и дифракция на електрони.

Може да се пресметне като сума от ковалентните радиуси на свързаните атоми.

Дължината на връзката зависи от образуващите я АО (s-, p- и др.), типа на връзката (σ или π) и електроотрицателността на атомите, които изграждат връзката.

Дължина на C–H и C–C връзки в органични съединения

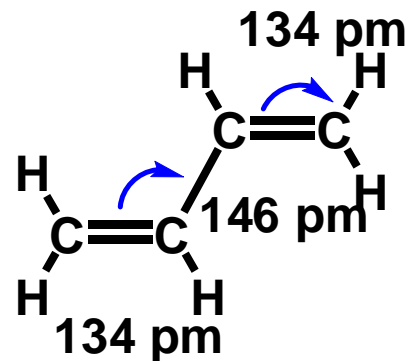
C–H	L (pm)	C–C	L (pm)	Сложни връзки в	L (pm)
sp^3 –H	110	sp^3 – sp^3	154	алкен	133
sp^2 –H	109	sp^3 – sp^2	150	алкин	120
sp –H	108	sp^2 – sp^2	147	бензен	140
		sp^3 – sp	146	ален	130
		sp^2 – sp	143		
		sp – sp	137		

Повишаване на електронна плътност между ядрата в сложни връзки води до намаляване отблъскването между тях и връзката е по-къса.

Корелация между дължина и енергия на C–X връзки

Връзка	C–I	C–Br	C–Cl	C–F
Дължина (pm)	213	191	177	142
Енергия (kJ/mol)	213	295	326	448

Спрежение (Въпрос 3) в 1,3-бутadiен прави C=C връзката по-дълга от тази в етилен (133 pm) и C–C връзката по-къса от тази в етан (154 pm).



Валентен ъгъл

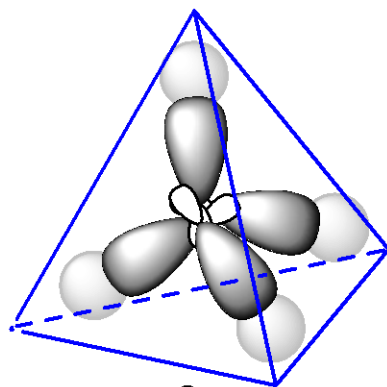
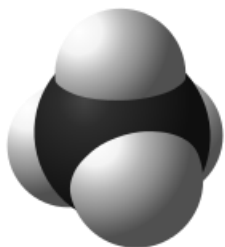
1. Ъгълът между две връзки свързващи три атома
2. Ъгъл между орбиталните оси на даден атом

Двете стойности може да се различават поради:

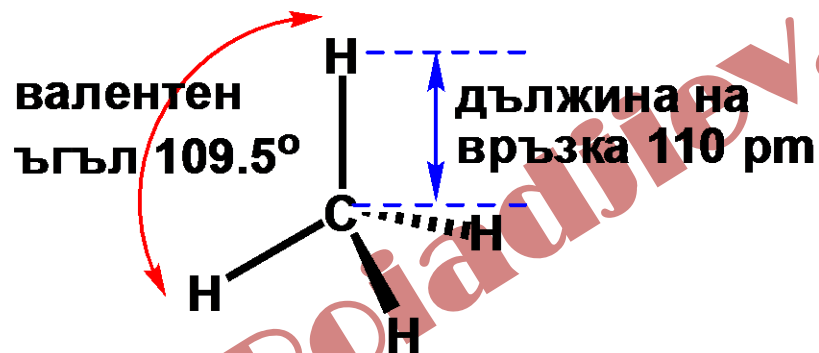
- Електростатично отблъскване между електроните формирани връзките;
- Възможна промяна в s -, съотв. p -характера на хибридна орбитала, напр. sp^2 -, с образуването на някои връзки;
- Пространствено пречене от обемисти атоми или групи.

Молекулната геометрия се определя със спектроскопски (ЯМР, микровълнова) и дифракционни методи (РСА, електронна дифракция).

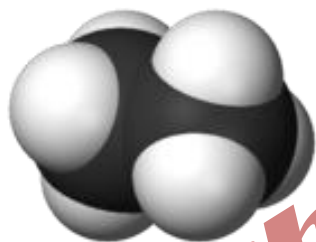
Структура на метан



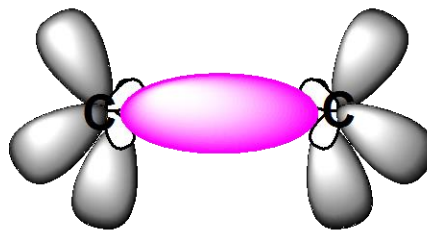
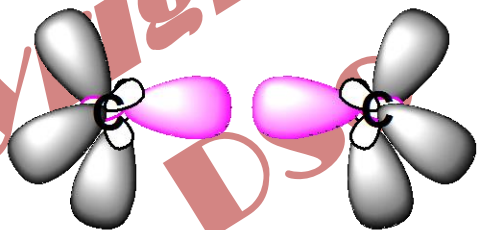
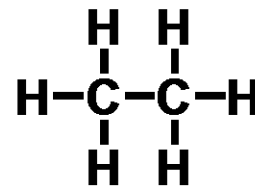
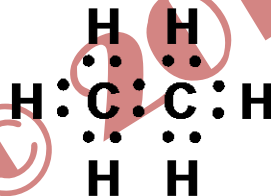
4 x sp^3



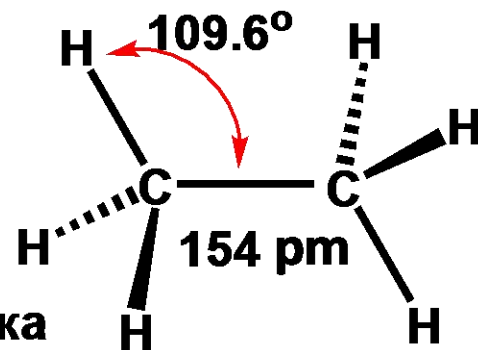
Структура на етан



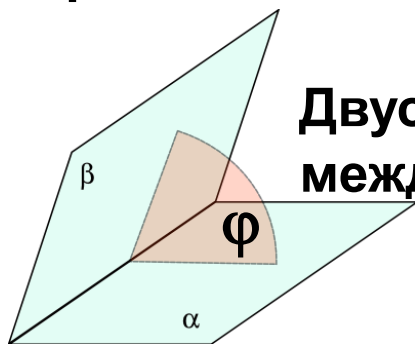
CH_3CH_3



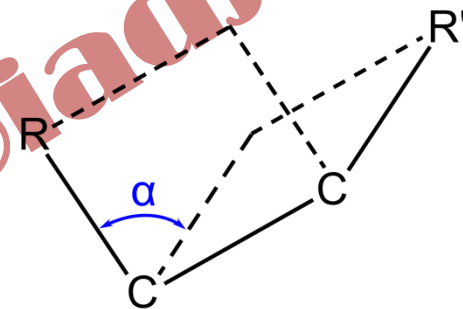
sp^3 въглерод sp^3 въглерод sp^3 - sp^3 сигма връзка



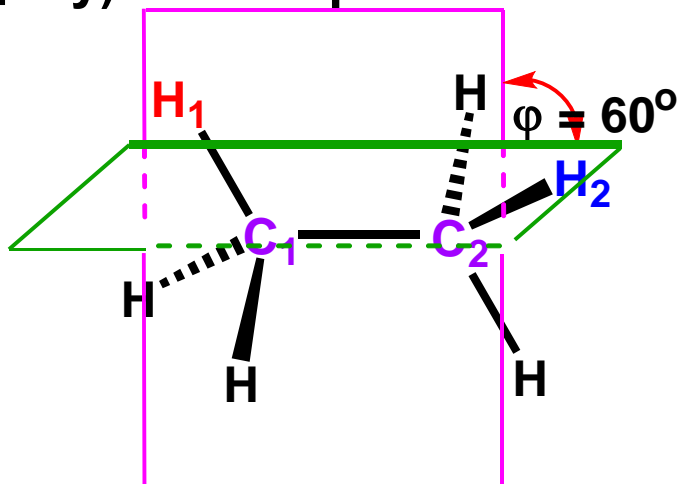
В допълнение: геометрията (конформацията) се характеризира и с **двустенен** (диедричен от dihedral) **ъгъл**. В стереохимията се нарича също **торзионен** **ъгъл**.



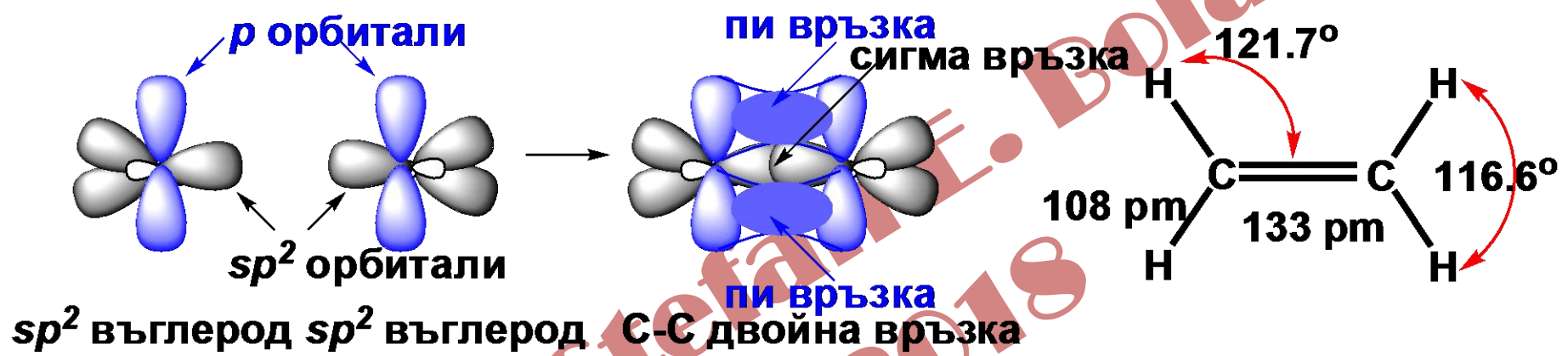
Двустенният ъгъл (φ) е ъгълът между две пресичащи се равнини.



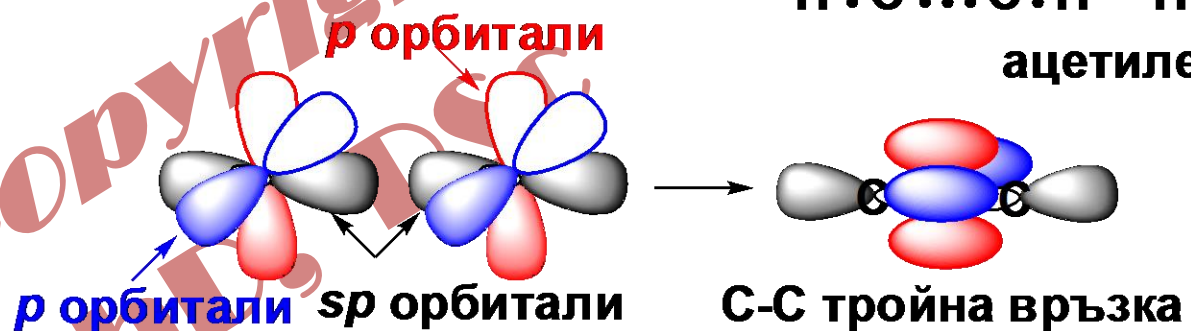
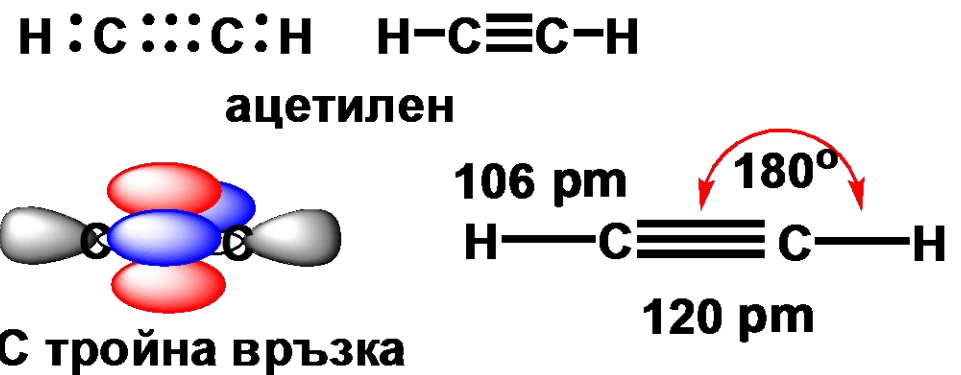
В етана, индексираните атоми $H_1-C_1-C_2$ лежат в една равнина (на екрана), а $C_1-C_2-H_2$ – във втора равнина (пресича екрана косо отгоре-надолу). Те се пресичат и образуват ъгъл $\varphi = 60^\circ$.



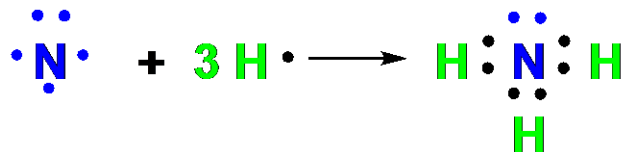
Структура на етилен



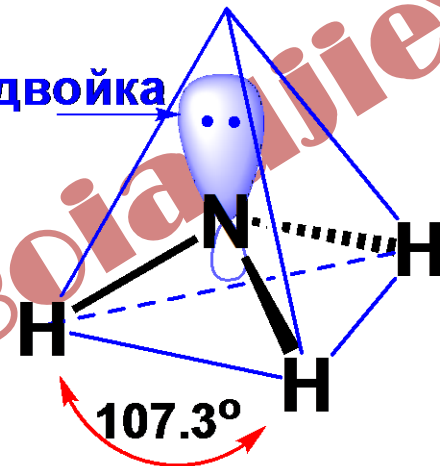
Структура на ацетилен



Структура на амоняк

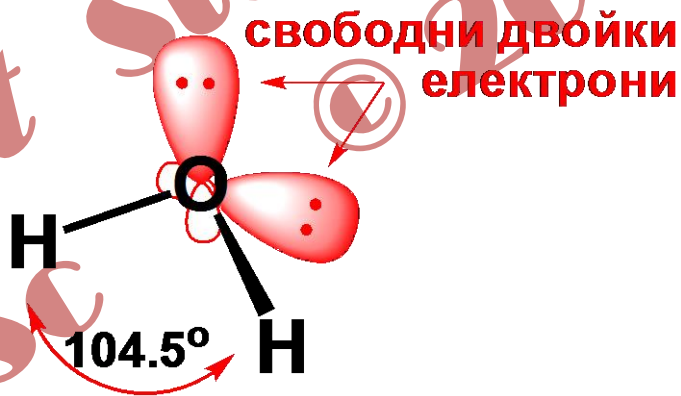


свободна двойка
електрони



sp^3 хибридизация

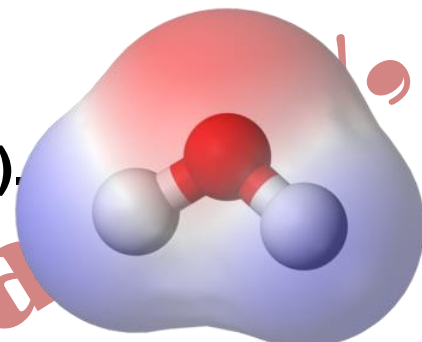
Структура на вода



sp^3 хибридизация

Полярност на връзка

Полярност – разделяне на електричен заряд (δ^- и δ^+).



Полярността на една ковалентна връзка се поражда от различна електроотрицателност на атомите във връзката.

Електроотрицателността (χ) характеризира способността на даден атом да привлича електронната плътност в една ковалентна връзка (тенденция за възникване на δ^- върху атом с по-голяма χ , напр. $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$).

Атом	F	O	Cl	N	S	C	P	H
χ	4.0	3.5	3.2	3.0	2.6	2.5	2.2	2.1

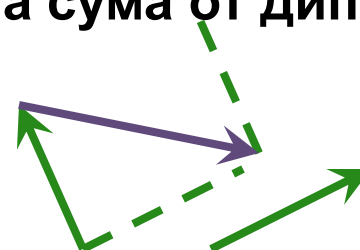
χ на C (sp^3) < C (sp^2) < C (sp)

Направлението на поляризация се означава със стрелка върху валентната черта, от положителния към отрицателния край на дипола.

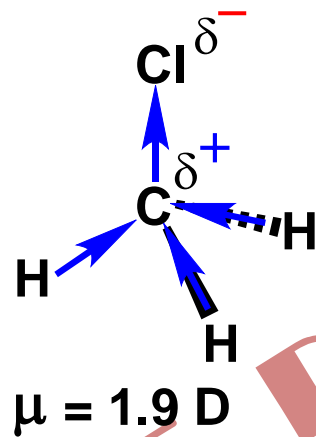
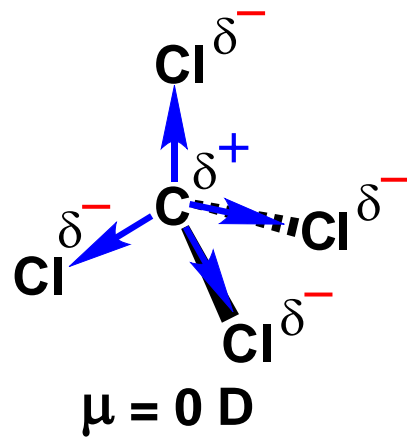
Диполът се описва с диполен момент: $\vec{\mu} = e \cdot l$ (e – заряд; l – разстояние между центровете на зарядите). $1D = 3.33 \times 10^{-30} \text{ C} \times \text{m}$, кулон \times м; $1D = 10^{-18} \text{ е.ст.ед.хсм}$.

Трябва да е ясна разликата между “полярност на връзка” и “полярност на молекула”. Последната зависи от пространствената насоченост на всички връзки (от молекулна симетрия).

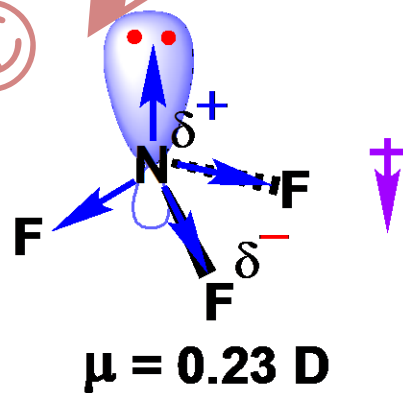
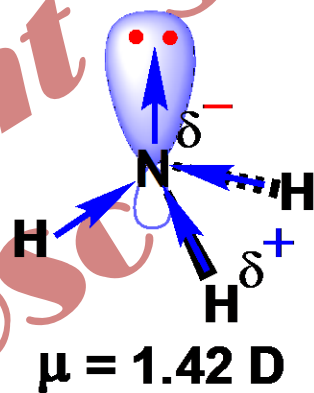
Диполният момент на молекулата е векторна сума от диполните моменти на всички връзки. Припомнете:



$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$



Полярността на молекула се влияе от наличието на свободни електронни двойки при някои атоми.



Статична и динамична поляризация

Електронната плътност (облак) може да се деформира от нормалната си форма под въздействие на външно електрично поле, напр. от дипол на молекула разтворител или съседна молекула-реагент. Възниква индуцирана поляризация (моментна), както на връзки, така и на цялата молекула. **Индуцираната поляризация се изразява в изместване на равновесното положение на електронна плътност (във връзки и свободни двойки).**

Склонността на една връзка или молекула към индуцирана поляризация се характеризира с величината **поляризуемост**.

Поляризуемостта се използва в механистични описания на химична реакция, напр. полярен механизъм на реакция между неполярни молекули като етилен + бром.

Електронни ефекти в органични молекули

- Индукционен (поляризационен) ефект
- Ефект от спрежение (мезомерен или делокализационен ефект)

Наличие на полярни връзки и на делокализирани връзки са факторите, които обуславят електронните ефекти.

Индукционен ефект

Полярна, локализирана връзка в многоатомна молекула причинява поляризация на съседни връзки.

Ефектът се бележи с I .

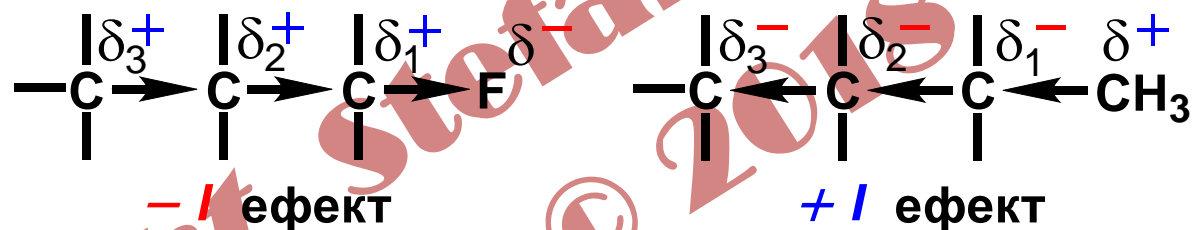
Заместител е атом (или група атоми), който замества водороден атом на въглерод в органична молекула.

Когато електроотрицателността на заместителя е различна от тази на въглерода, възниква I ефект – преразпределяне на електронна плътност. Той се предава по σ -връзките по въглеродната верига и индуцира съседни заряди (както при физичния процес електростатична индукция; *inductio* - подбуда).

Отрицателен индукционен ефект $-I$ когато заместителят изтегля електронна плътност към себе си.

Положителен индукционен ефект $+I$ когато заместителят подава електронна плътност към съседна връзка.

Ефектът затихва след 3-4 връзки.



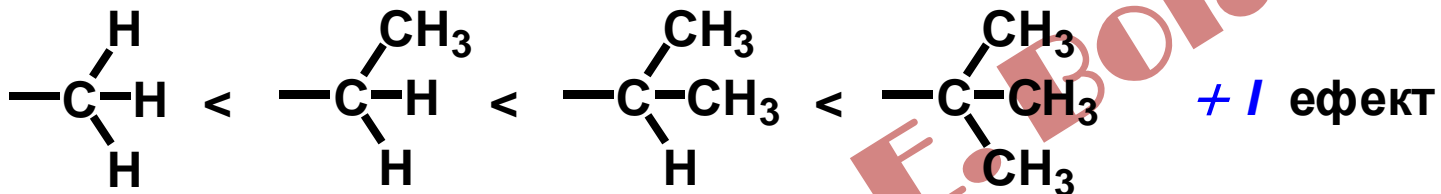
$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ \quad \text{и} \quad \delta_1^- > \delta_2^- > \delta_3^-$$

$$\delta_1^+ + \delta_2^+ + \delta_3^+ = \delta^+, \quad \delta_1^- + \delta_2^- + \delta_3^- = \delta^- \quad \text{и} \quad |\delta^+| = |\delta^-|$$

Величината на I зависи главно от разликата между електроотрицателностите на заместителя и непосредствено свързания с него въглерод атом.

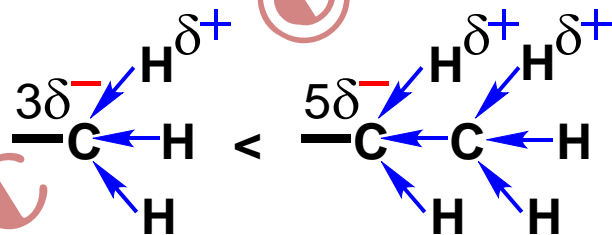
Групиране на заместители според техния индукционен ефект

1. Въглеродородни заместители съдържащи само σ -връзки с + I

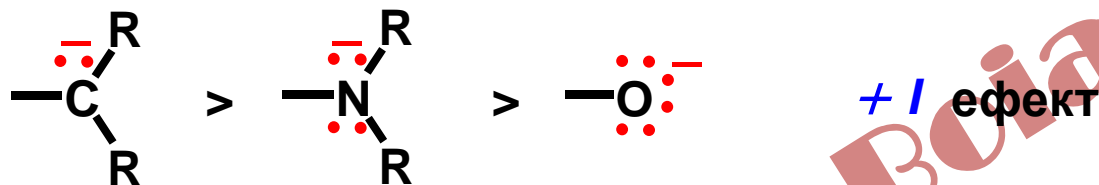


Те имат слабо полярни $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{C}^{\delta-}$ връзки.

Причината за реда е адитивност (сумиране) на ефектите от увеличаващ се брой H-C връзки.

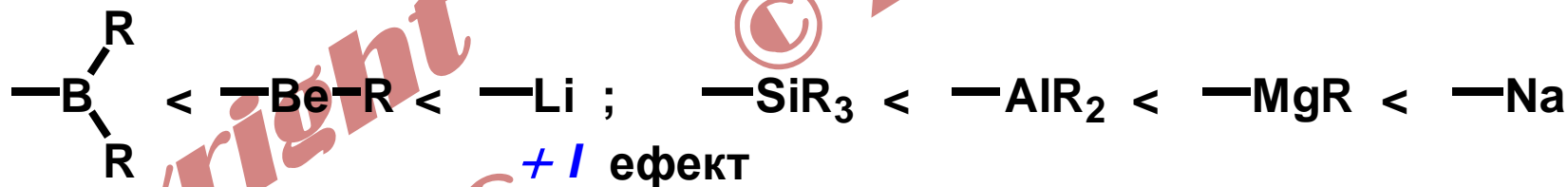


2. Положителен индукционен ефект, + I, имат заместители с отрицателен заряд. Те са електронодонорни.



(R е въглеродороден остатък)

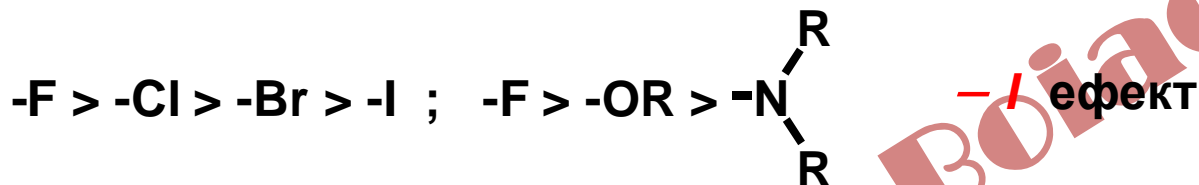
Ефектът намалява когато анионът е на по-електроотрицателен атом.



Неутрални заместители с + I са метални и неметални атоми. Техният ефект е по-силен когато електроотрицателността им е по-малка.

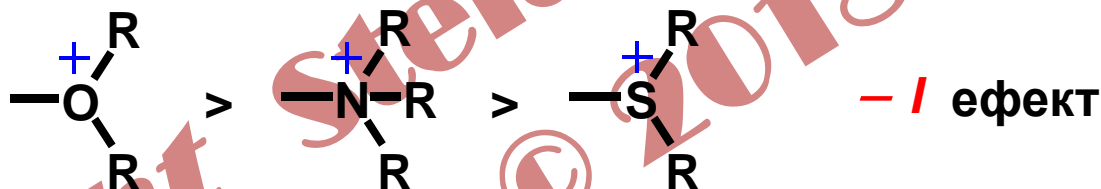
3. Заместители с отрицателен индукционен ефект, $-I$, (електроноакцепторни заместители) са:

- Неутрални атоми и групи с голяма електроотрицателност

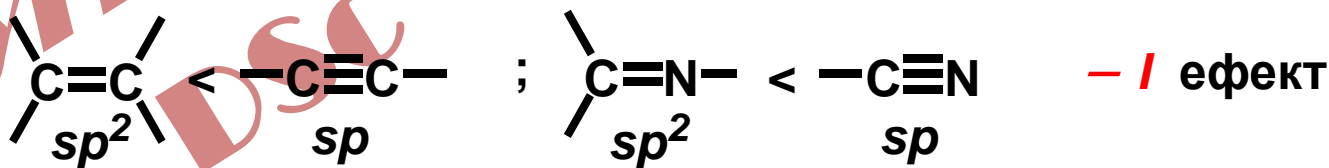


Също органичните остатъци: CHO, COOR, COX, NO₂, SO₃R.

- Катионни центрове



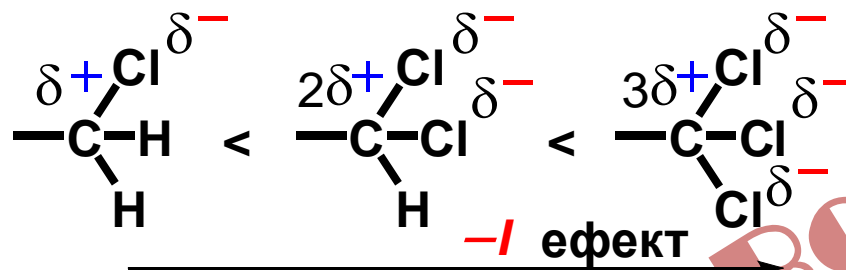
- Неутрални заместители с двойна или тройна връзка



Електроотрицателността на C (sp) и C (sp^2) е по-голяма от тази на C (sp^3).

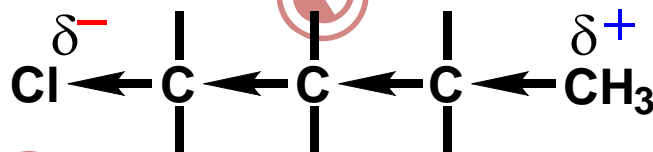
Изводи с качествен характер:

- Ефектът на заместители с еднакъв (подобен) / е адитивен.



Ако такива заместители са свързани с различни С атоми, ефектите се компенсират до известна степен и относителната им сила определя резултата.

- Два (близки) заместителя с противоположен ефект индуцират по-голям частичен заряд.

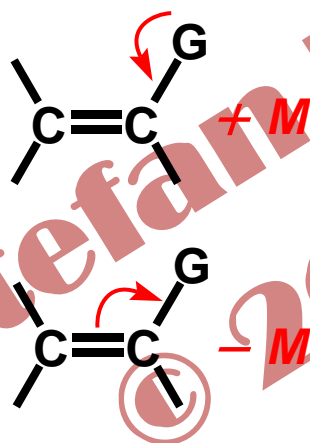


- Индукционният ефект е **статичен** (разгледаният) и **динамичен**. Динамичният се появява под въздействие на друг тип полярни молекули. Те могат да усилят или отслабят съществуващия статичен / ефект.

Ефект на спрягане (наричан мезомерен или делокализационен)

Такъв ефект, ***M***, съществува при условията:

- Наличие на π -връзка; локализирана или делокализирана π -МО
- Наличие на заместител, който може да участва с подходяща орбитала във взаимодействие с π -връзката.

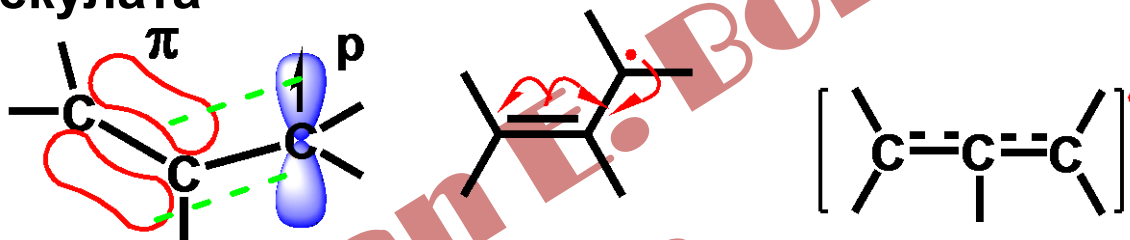


- **+M**, заместителят G добавя електронна плътност чрез спрежение; делокализираната връзка има по-малка електронна плътност в заместителя, δ^+ ;
- **-M**, заместителят G изтегля електронна плътност чрез спрежение; новообразуваната делокализирана връзка има по-голяма електронна плътност в заместителя, δ^- .

Според орбиталите на G: p -АО – вакантна, заета с 1, заета с 2 e^- ; π -МО и σ -МО, мезомерният ефект може да се проявява като:

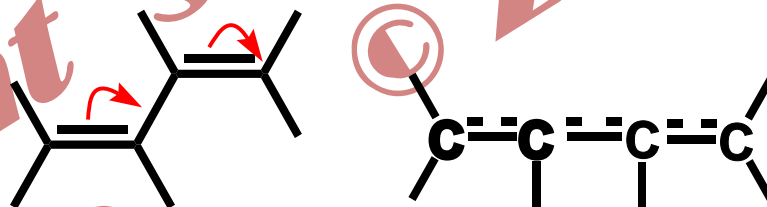
I. π -Делокализация

- I. 1. p - π делокализация; между p -АО в G с единичен електрон и π -връзка в молекулата

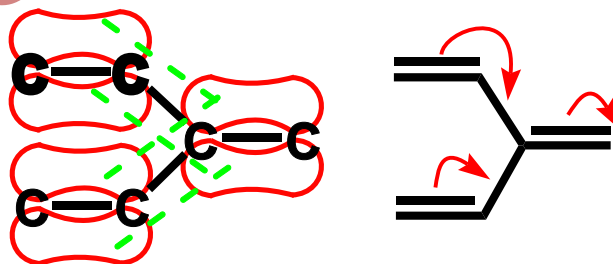


- I. 2. π - π делокализация; между локализирана π -връзка в G и π - връзка в молекулата. Тя бива:

линейна

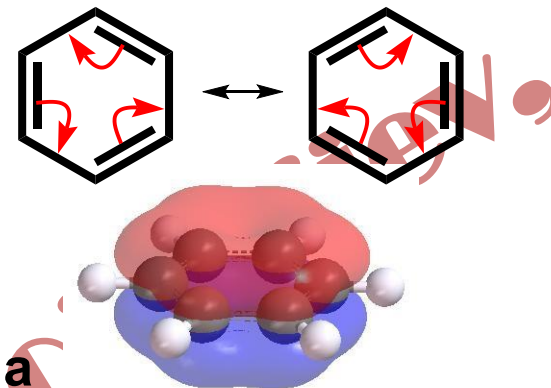


кръстосана



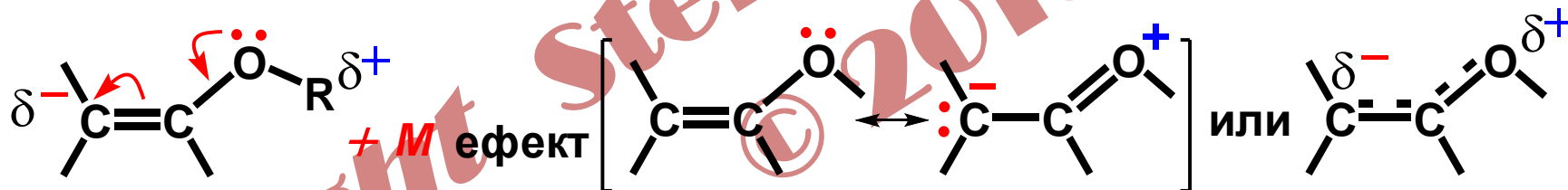
и пръстенна

(в следващия въпрос – ароматичност)

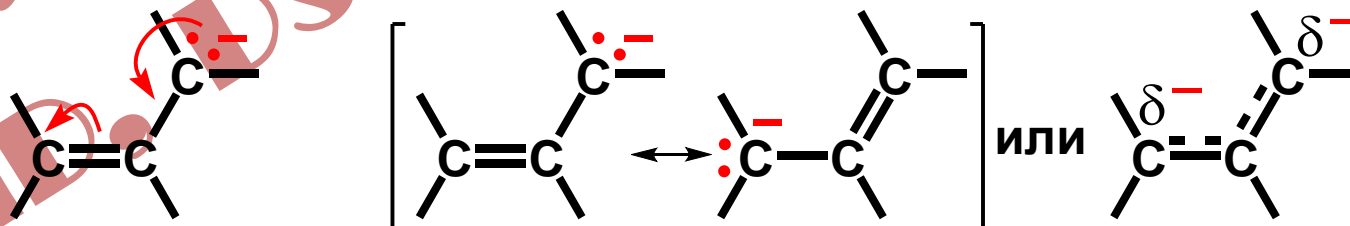


В следващите три случая се реализира полярна π -делокализация (π -спрягане)

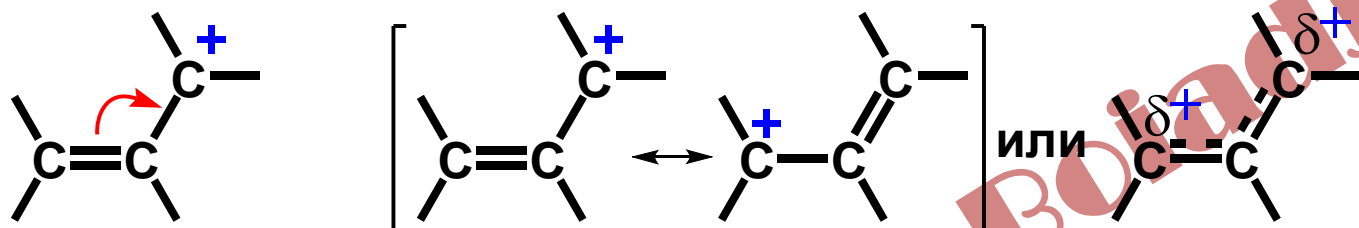
- I. 3. Делокализация на π -връзка в молекулата с орбитала на свободна електронна двойка в G, напр. O-, N- и др.



- I. 4. Делокализация на π -връзка в молекулата с орбитала на анион в G:

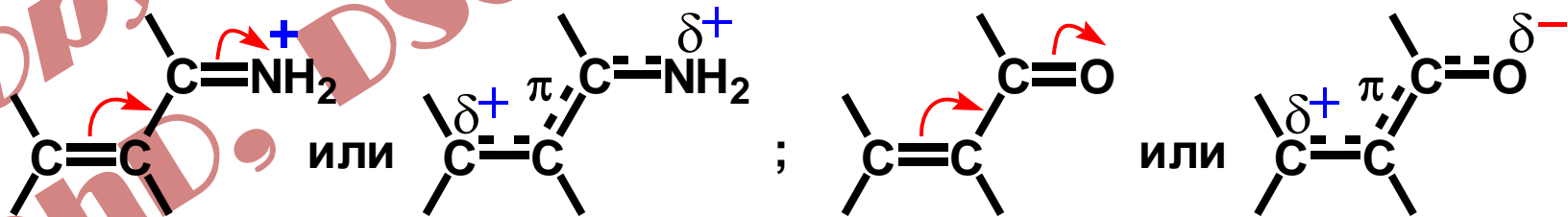


- I. 5. Делокализация на π -връзка в молекулата с вакантна (незаета с e^-) орбитала в G; цял положителен заряд в него:

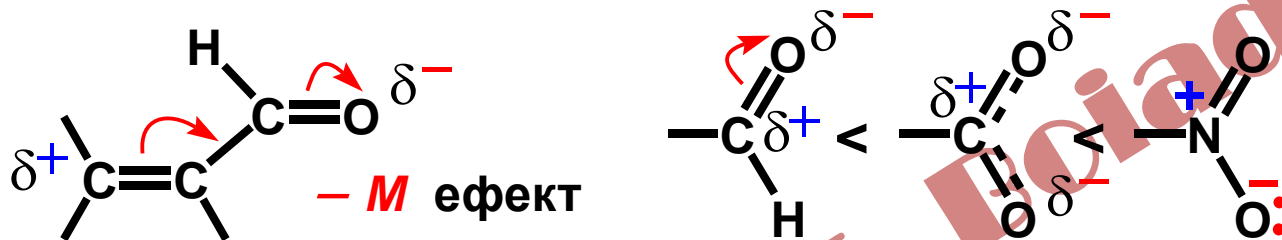


Заместителите, G, се групират според вида на M ефекта:

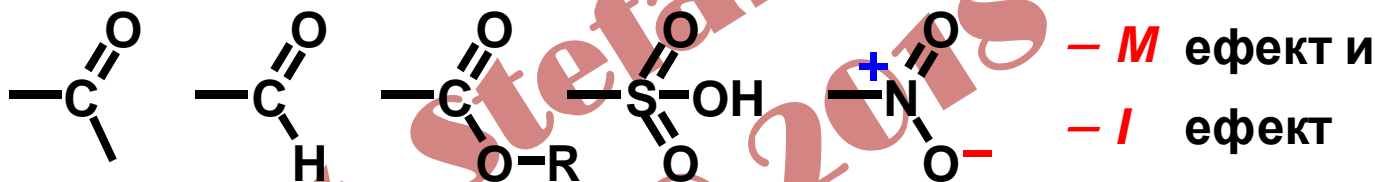
- неполярни π -електронни заместители, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$. Те участват и в полярна делокализация когато са свързани с G, способен на такава;
- заместители причиняващи $-M$ ефект (електроноакцепторни). Такива са G, в които има атом с вакантна орбитала, напр. $-\text{C}^+\text{H}_2$, $-\text{CH}=\text{N}^+\text{H}_2$ или атом в π -система, свързан с по-електроотрицателен атом, напр. $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$.



– *M* ефектът е по-голям когато атомът, свързан с π -системата носи по-голям положителен заряд.

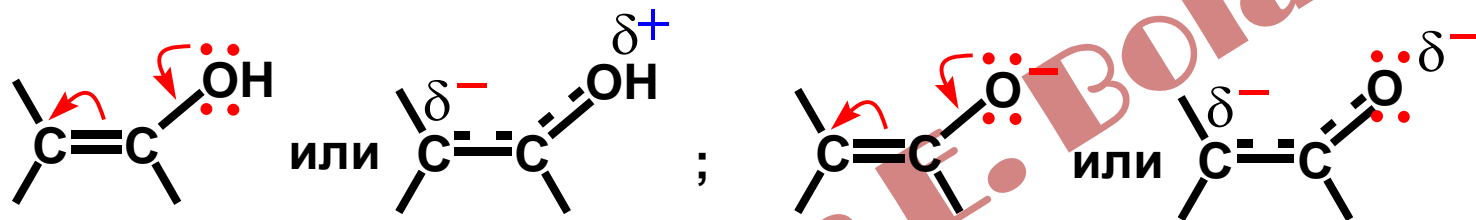


Типични заместители с **отрицателен *M*** ефект са:

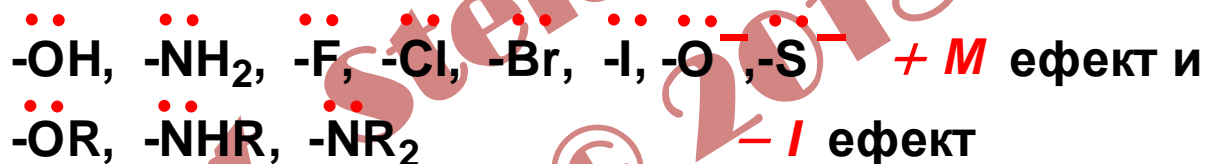


Copyright
PhD, DSC

- заместители причиняващи **+ M** ефект (електронодонорни). В тях атомът, свързан с π -системата има заета орбитала с двойка електрони – свободна или анионна, напр.:



Типични заместители с **положителен M** ефект са:

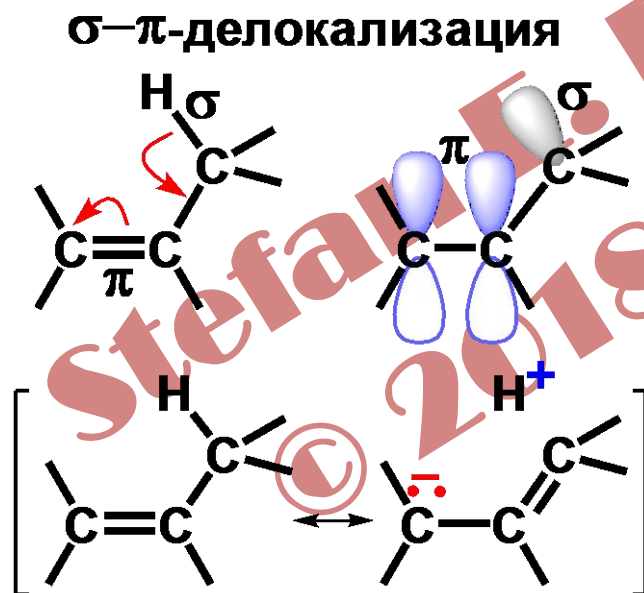


Колкото по-голям е отрицателният заряд на атома, свързан с π -системата, толкова по-изразен е **+ M** ефектът, $\text{-OH} < \text{-O}^-$. По-малка електроотрицателност на директно свързания атом води до по-голям **+ M** ефект: $\text{-F} < \text{-OR} < \text{-NR}_2$.

II. σ -Делокализация

Свърхспрежение – слабо орбитално взаимодействие с участие на σ -МО.

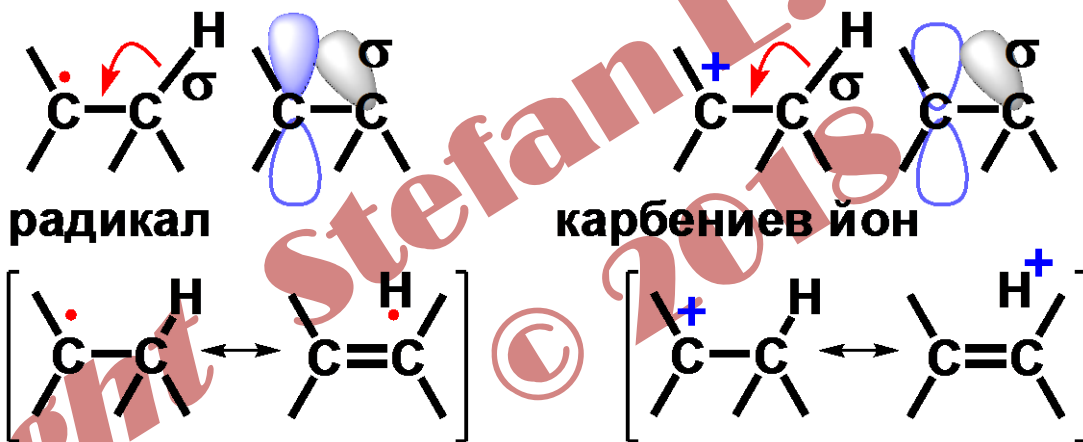
Накратко:



σ - π делокализация, “жертвена”, защото във втората гранична структура има една връзка по-малко. С π -системата взаимодейства σ - $C-H$ орбитала намираща се през една връзка.

В σ -делокализация (изовалентна) се реализира σ -C–H орбитално взаимодействие с p -АО, която е заета с един електрон (радикал) или е вакантна (положителен заряд).

σ -делокализация (изовалентна)



Copyright
PhD, DSC

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018