

2.5. Взаимное влияние атомов в молекуле

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определенном порядке, как правило, ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности. Величины электроотрицательностей в значительной степени определяют такие важнейшие характеристики связи, как *полярность* и *прочность (энергия образования)*. В свою очередь, полярность и прочность связей в молекуле в значительной степени определяют возможности молекулы вступать в те или иные химические реакции.

Электроотрицательность некоторых атомов по Л. Полингу, выглядит следующим образом:

Li	Mg	Al	H	C	N	Cl	O	F
1	1,2	1,5	2,1	2,5	3	3	3,5	4

Функциональные группы также отличаются друг от друга по электроотрицательности:

$C \equiv N$	$C \equiv CH$	$COOH$	$CH=O$	CF_3	CCl_3	CBr_3	CH_3
3,4	3,2	2,9	2,8	3	2,9	2,7	2,5

Электроотрицательность атома углерода зависит от состояния его гибридизации. Это связано с долей *s*-орбитали в гибридной орбитали: она меньше у sp^3 - и больше у sp^2 - и sp -гибридизованных атомов.

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых *электронных эффектов*.

Электронными эффектами называют смещение электронной плотности в молекуле под влиянием заместителей.

Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой δ . Атом, «оттягивающий» электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют **электроноакцептором**. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т. е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться **электронодонором**.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается *I*.

2.5.1. Индуктивный (индукционный) эффект

Индуктивный эффект – это смещение электронной плотности в молекулах вдоль σ -связей. Он наблюдается во всех типах молекул, имеет электростатическую природу и является функцией электроотрицательности атомов или функциональных групп.

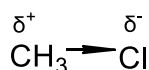
Индуктивный эффект имеет разную направленность, поэтому различают два типа индуктивных эффектов:

1. Электроноакцепторный индуктивный эффект;
2. Электронодонорный индуктивный эффект;

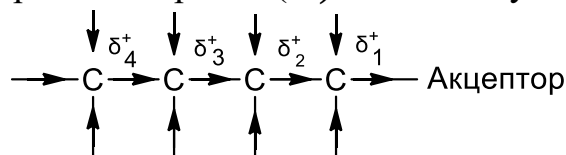
Электроноакцепторный индуктивный эффект

Электроноакцепторным (отрицательным) индуктивным эффектом называется смещение электронной плотности в молекуле вдоль σ -связей к более электроотрицательной чем углерод функциональной группе или атому. Этот атом или группа атомов называются электроноакцептором. Отрицательный индуктивный эффект обозначается символом ($-I$).

Электроноакцептор смещает на себя электронную плотность и приобретает частичный отрицательный заряд δ^- , а на остальных атомах молекулы образуются дробные положительные заряды δ^+ .



Если молекула имеет несколько σ -связей (C-C или других), то смещение электронной плотности к электроноакцептору происходит по всей системе σ -связей с образованием дробных зарядов (δ^+) на атомах углерода.



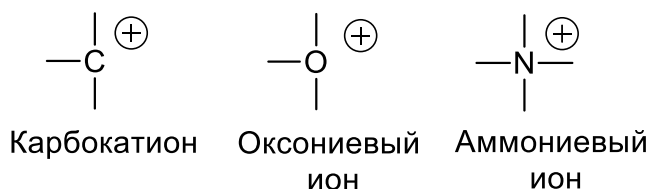
Самое сильное влияние электроноакцептор оказывает на непосредственно связанный с ним атом. На все последующие атомы системы σ -связей его влияние постепенно ослабевает. Уменьшение влияния электроноакцептора на электронную плотность последующих связей и атомов называют затуханием индуктивного эффекта.

$$\delta_1^+ > \delta_2^+ > \delta_3^+ > \delta_4^+$$

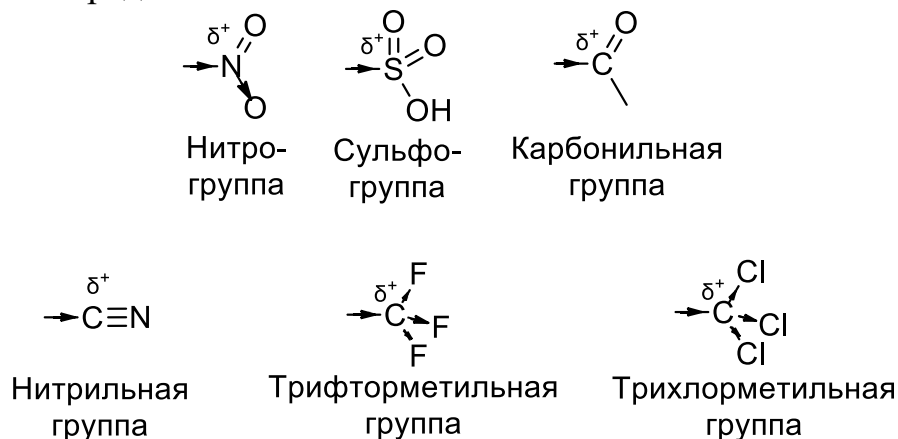
Затухание эффекта при увеличении количества промежуточных σ -связей является его характерной особенностью.

Электронейтральные и заряженные заместители с отрицательным индуктивным эффектом

1. Самая большая электроотрицательность у положительно заряженных ионов, поэтому они обладают наиболее сильным отрицательным индуктивным эффектом:



2. Функциональные группы, которые на ключевом атоме несут частичный положительный заряд:

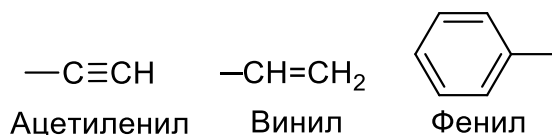


3. Атомы галогенов и группы атомов с электроотрицательностью большей, чем у углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии:

-F, -Cl, -Br, -I, -OH, замещенная OH-группа: -OR (-OCH₃, -OC₂H₅ и др.),

-NH₂, замещенная amino-группа: -NR, -N(R)₂, (-NHCH₃, -N(CH₃)₂ и др.)

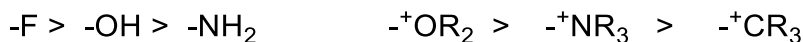
4. Углеводородные радикалы, имеющие атомы углерода в sp и sp^2 гибридизованном состоянии.



Сила электроноакцепторного влияния этих групп и атомов зависит, в первую очередь, от их электроотрицательности. Поэтому в периодах системы элементов Д.И. Менделеева отрицательный эффект атомов (—I) растет слева направо, а в группах уменьшается сверху вниз. Например, в ряду галогенов —I уменьшается от фтора к иоду:



В рядах следующих заместителей —I уменьшается:

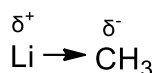


Из-за разницы в электроотрицательности атомов углерода в sp^3 , sp^2 и sp -гибридизованном состоянии, ацетиленовая группа обладает большим —I эффектом, чем винильная, фенильная и алкильная.

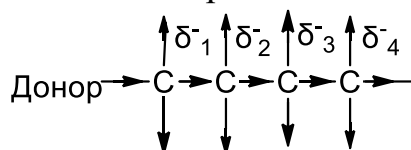
Электронодонорный индуктивный эффект

Электронодонорным (положительным) индуктивным эффектом (обозначается +I) называется смещение электронной плотности вдоль σ -связей от менее электроотрицательного атома или функциональной группы к атому углерода или другим группам или атомам. Этот атом или группа атомов называются электронодонором. При таком смещении электронной плотности на доноре возникает дробный положительный заряд, а на остальной части молекулы дробный отрицательный заряд.

Например,



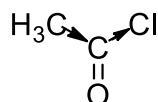
Электроотрицательность лития меньше, чем у атома углерода, поэтому литий является донором. В системах чередующихся σ -связей электронодонор индуцирует частичные отрицательные заряды на всех атомах этой системы:



Также, как и при отрицательном индуктивном эффекте ($-I$), влияние донора будет сильнее всего на ближайшую σ -связь, а самый большой дробный отрицательный заряд будет у первого углеродного атома. С удалением от донора отрицательный индуктивный эффект угасает.

$$\delta^-_1 > \delta^-_2 > \delta^-_3 > \delta^-_4$$

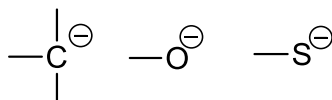
Атомы и группы атомов взаимно влияют друг на друга, поэтому в молекулах зачастую одновременно действуют и положительные и отрицательные индуктивные эффекты.



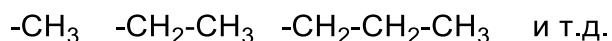
Например, в молекуле хлористого ацетила на атом углерода карбонильной группы действует $-I$ эффект атома хлора и $+I$ эффект метильной группы.

Электронейтральные и заряженные заместители с положительным индуктивным эффектом

1. Все отрицательно заряженные ионы проявляют самый сильный $+I$ эффект:



2. Алкильные группы:



3. Атомы металлов и неметаллов с меньшей электроотрицательностью, чем у углерода:



Условно, атомом, не имеющим ни $+I$ ни $-I$, принято считать атом водорода ($I_{\text{H}} = 0$). Графически индуктивный эффект изображают стрелками, направленными по σ -связям от донорной части молекулы к акцепторной

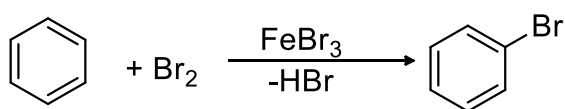
$\text{—}\rightarrow\text{—}\leftarrow\text{—}$. Стрелки, показывающие направление индуктивных эффектов ($\pm I$) отличаются от стрелок обозначающих направление химических процессов ($\rightarrow\leftarrow$).

2.5.2. Мезомерный эффект

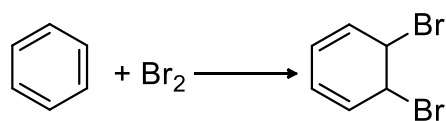
Мезомерным эффектом (эффектом сопряжения) называется смещение, распределение или перераспределение электронной плотности в соединениях ненасыщенного характера. Мезомерный эффект наблюдается в тех молекулах, в которых имеется цепочка сопряженных кратных связей или заместитель с неподеленной электронной парой при кратной связи или ароматическом ядре.

Перераспределение электронной плотности в подобных молекулах происходит значительно сильнее, чем в соединениях, содержащих σ -связи, так как оно возникает за счет более подвижных, легко поляризуемых электронов π -связей и p -электронов неподеленных электронных пар гетероатомов. Обязательным условием мезомерии является копланарность системы сопряжения, то есть атомные p -орбитали или молекулярные π -орбитали должны лежать в одной или параллельных плоскостях.

Все молекулы в состоянии мезомерии имеют меньший уровень внутренней энергии, чем предсказывают расчеты. Поэтому всякий химический процесс термодинамически выгоден, если он ведет к мезомерному состоянию или увеличивает степень сопряжения и, наоборот не выгоден, если система сопряжения нарушается. Так, например, молекула бензола стремится сохранить свою замкнутую молекулярную π -орбиталь, которая дает значительный выигрыш энергии по сравнению с аналогичным гипотетическим соединением (циклогексатриеном) у которого двойные связи были бы изолированы друг от друга. Поэтому бензол склонен к реакциям электрофильного замещения водорода, и не склонен к реакциям присоединения по кратным связям.



Осуществляется легко

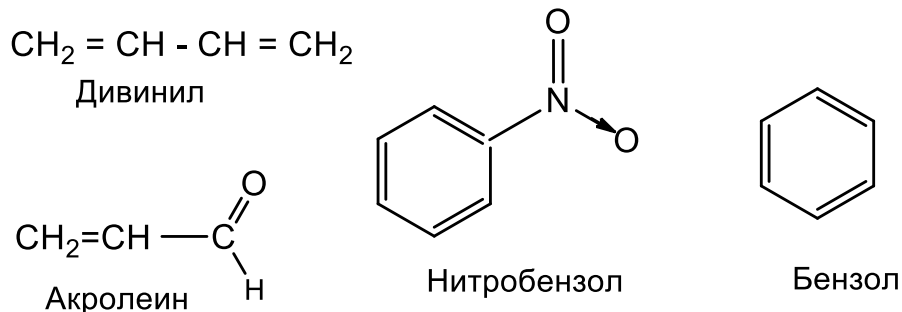


Не осуществляется

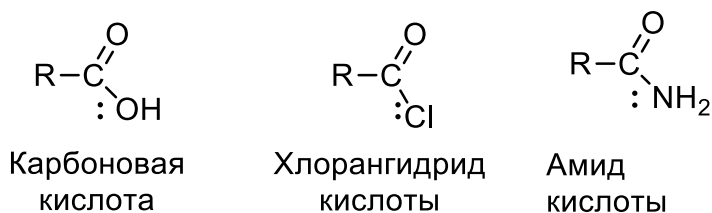
Типы сопряженных систем

Органические соединения находятся в состоянии сопряжения (мезомерии), если во всей молекуле или ее части имеется один из двух перечисленных ниже типов сопряженных систем.

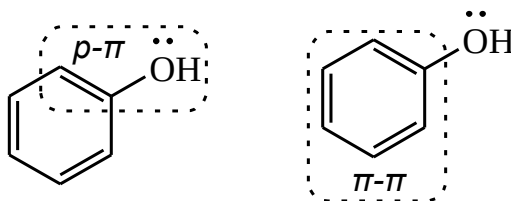
π - π Сопряженные системы (= – =). Характеризуются чередованием двойных (тройных) и простых связей, например:



p - π Сопряженные системы ($\ddot{\text{A}}$ – =). Данный вид сопряжения имеет место в молекулах, где гетероатом с неподеленной электронной парой отделен простой связью от кратной (двойной, тройной) связи, например:

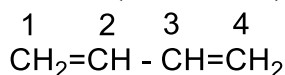


Нередко в одной молекуле встречается сразу несколько типов сопряжения. Например, в молекуле фенола, имеют место π - π (в бензольном кольце) и p - π сопряжения.



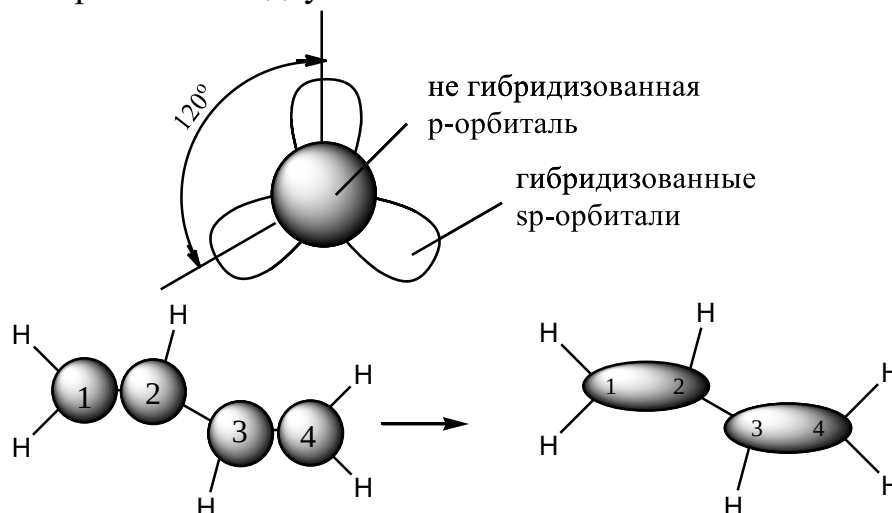
Особенности соединений мезомерного характера квантовая химия объясняет образованием в них многоцентровых молекулярных орбиталей. Электроны многоцентровой орбитали легко поляризуются, смещение электронной плотности происходит без особых затруднений в каком либо определенном направлении.

π - π Сопряжение. Образование многоцентровой π -орбитали можно рассмотреть на примере 1,3-бутадиена (дивинила).

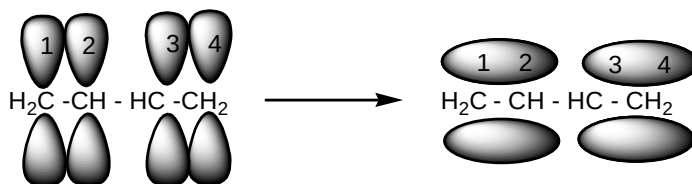


В 1,3-бутадиене орбитали всех четырех атомов углерода находятся в sp^2 -гибризованном состоянии. При этом три sp -гибризованные орбитали располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу, а

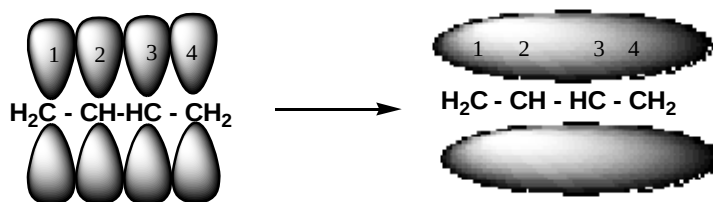
негибридизованная p -орбиталь, имеющая форму объемной восьмерки, расположена перпендикулярно к этой плоскости. Тогда, согласно структурной формуле, p -орбитали 1 и 2 в бутадиене, а также 3 и 4 должны перекрываться между собой с образованием двух локальных π -связей.



ИЛИ



Однако, согласно теории мезомерии, p -орбитали 2 и 3 также перекрываются между собой с образованием общего электронного облака т.е. четырехцентовой молекулярной орбитали, охватывающей 1, 2, 3, 4 атомы углерода.



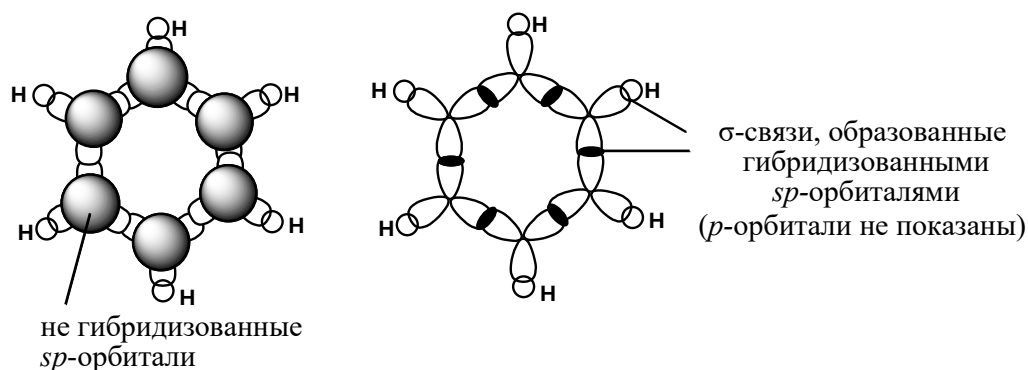
Перекрывание p -орбиталей 2 и 3 способствует выделению дополнительного количества энергии (14,7 кДж/моль) и приводит к повышению стабилизации молекулы. При этом длина связи между атомами C_2 и C_3 уменьшается с 0,154 нм до 0,146 нм. Про такую связь говорят, что она имеет определенную долю двойсвязности.

Другим характерным примером возникновения общего π -электронного облака в молекуле мезомерного характера является образование связей в молекуле бензола.

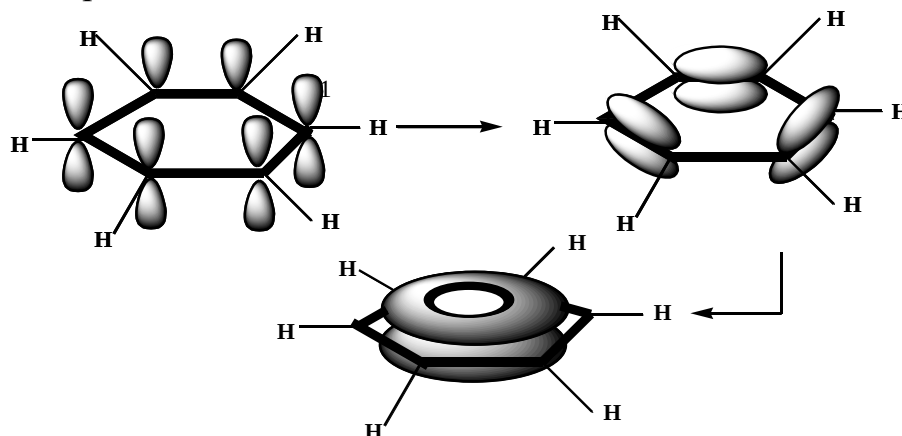
Согласно классической формуле, в молекуле бензола чередуются между собой три простые и три двойные связи. Орбитали всех атомов углерода в бензоле, также как и в молекуле 1,3-бутадиена находятся в sp^2 -гибридизованном состоянии. Шесть атомов углерода имеют по три

гибридизованных sp -орбитали за счет которых образуются все C-C и C-H σ -связи (C-H связи обычно не показывают).

Углерод-углеродные σ -связи бензола, согласно данным рентгеноструктурного анализа, образуют плоский замкнутый углеродный скелет в виде равностороннего шестиугольника. Каждый атом углерода имеет по одной негибридизованной p -орбитали.



Все шесть p -орбиталей параллельны друг другу и перпендикулярны плоскости углеродного скелета молекулы, образуемыми углерод-углеродными σ -связями. Исходя из классической формулы, у бензола должно образоваться три π -связи. Однако ориентация p -орбиталей в пространстве такова, что она дает возможность бокового перекрывания каждой p -орбитали с двумя соседними. В результате образуется общая шестицентровая молекулярная π -орбиталь.

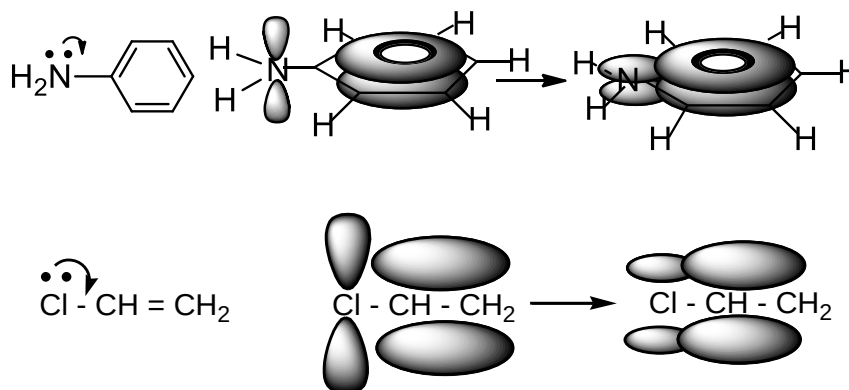


Она располагается в виде замкнутого электронного облака (форма двух бубликов) над и под плоскостью шестиугольника, образованного σ -связями.

Длины всех связей C-C в молекуле бензола одинаковы и равны 1,39 нм. Углы между связями 120° . Взаимное перекрывание p -орбиталей в молекуле бензола при образовании молекулярных π -связей дает энергию стабилизации 150,6 кДж/моль.

p - π Сопряжение. Если гетероатом с неподеленной электронной парой отделен одной простой связью от двойной связи или от системы сопряженных двойных связей (например, бензольное кольцо), то предполагается, что p -орбиталь этого гетероатома может перекрываться с π -

сопряженной системой, увеличивая длину цепи сопряжения и уменьшая длину связи гетероатом – углерод.



Если сравнить длины связей углерода в состояниях гибридизации sp^3 и sp^2 с атомом хлора, то связь углерод (sp^2) – хлор окажется короче:

Cl – CH₂ – CH₃ – длина связи хлор-углерод составляет 0,176 нм
 Cl – CH = CH₂ – длина связи хлор-углерод составляет 0,169 нм

Считается, что в отличие от насыщенных молекул, гетероатом в ненасыщенных системах, также как и связанный с ним атом углерода, находится в sp^2 -гибридизованном состоянии, что способствует более эффективному перекрыванию p -орбитали гетероатома и молекулярных π -орбиталей кратных связей. Во избежание путаницы, в насыщенных молекулах, где гетероатом находится в состоянии sp^3 -гибридизации, его неподеленная электронная пара часто называется n -электронной парой.

Электроноакцепторный и электронодонорный мезомерный эффект

В таких соединениях, как 1,3-бутадиен и бензол, сопряжение принято называть неполярным, так как в статических условиях электронная плотность в них распределена равномерно по всему общему π -электронному облаку.

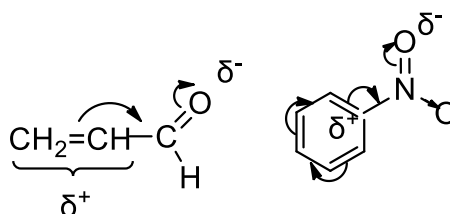
Если в соединениях мезомерного характера имеются гетероатомы с неподеленной электронной парой (p - π -сопряжение) или электроноакцепторные группы атомов, участвующие в сопряжении (π -сопряжение), то неподеленные электронные пары или π -электроны легко смещаются по цепочке сопряжения. Различают два вида такого смещения электронной плотности:

1. Электроноакцепторный мезомерный эффект
2. Электронодонорный мезомерный эффект

Электроноакцепторный мезомерный эффект

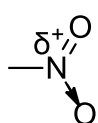
Электроноакцепторным мезомерным эффектом называется смещение π -электронной плотности в полярной π - π сопряженной системе от реакционного центра к электроноакцепторной функциональной группе. При этом на

функциональной группе электронная плотность увеличивается, а на остальной части молекулы уменьшается. Обозначается (-M).

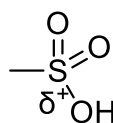


В молекулах акролеина и нитробензола альдегидная и нитрогруппа являются электроноакцепторными с -M эффектом.

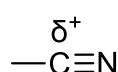
К типичным группам с -M эффектом относятся:



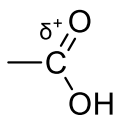
Нитро-
группа



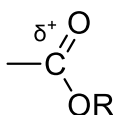
Сульфогруппа



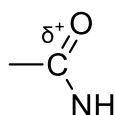
Нитрильная
группа



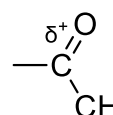
Карбоксильная
группа



Сложноэфирная
группа



Амидная
группа



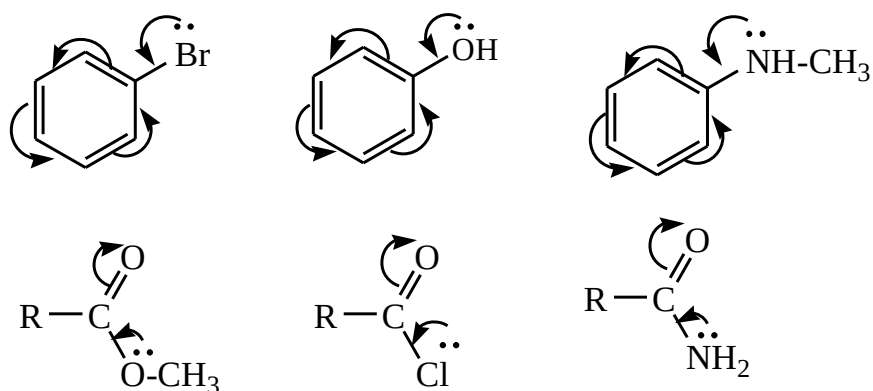
Кето-группа

Характерной чертой этих акцепторных групп является дефицит электронной плотности (δ^+) на ключевом атоме, связанном с остальной π -электронной системой.

В молекулах с таким типом полярного сопряжения -M эффект совпадает по направлению с отрицательным индуктивным эффектом (-I). Оба эффекта дополняют друг друга.

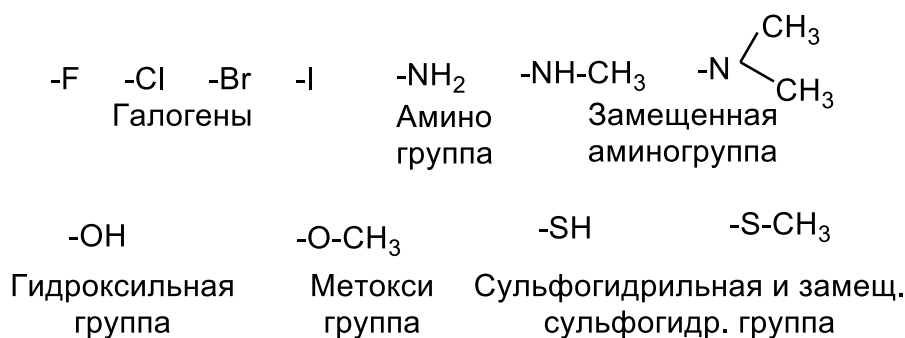
Электронодонорный мезомерный эффект

Электронодонорным мезомерным эффектом (обозначается +M) называется смещение электронной плотности в молекулах от гетероатома с неподеленной электронной парой по цепочке с p - π сопряжением на остальную неопределенную часть молекулы (к двойной или тройной связи). В системах с p - π сопряжением гетероатом выступает в роли донора. При этом на доноре электронная плотность уменьшается, а на остальной части молекулы увеличивается.

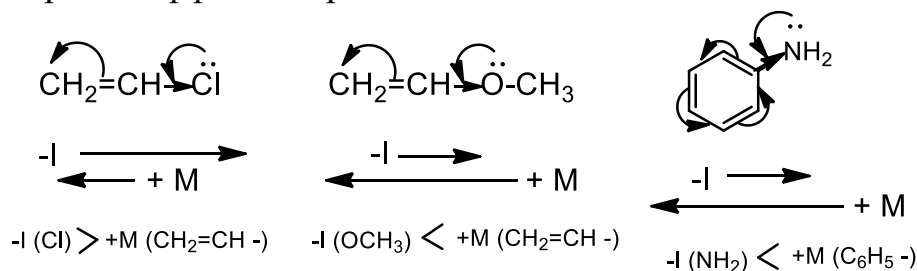


Во всех перечисленных соединениях атом галогена, амино-, гидрокси-, метоксигруппы проявляют +M эффект.

Группы с электронодонорным мезомерным эффектом (+M)



Индуктивные ($\pm I$) и мезомерные ($\pm M$) эффекты не зависят друг от друга. Например, молекулах с *p*- π сопряжением направление и знаки индуктивного и мезомерного эффектов противоположны.



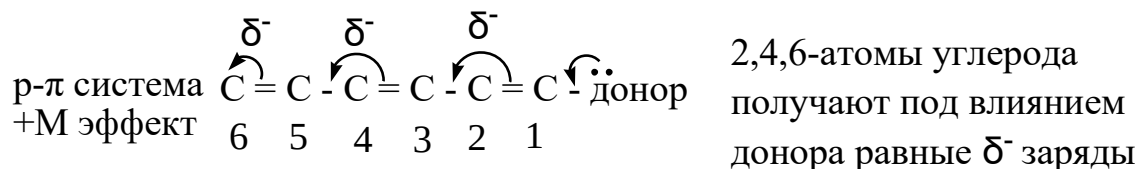
Для групп -NH₂, -OH, -SH +M-эффект всегда превосходит -I-эффект, но у галогенов отрицательный индуктивный эффект значительно больше +M. Причем чем меньше атомный радиус галогена, тем больше его донорное влияние в цепи *p*- π сопряжения. В сопряженных системах +M уменьшается от фтора к иоду F > Cl > Br > I. Это объясняется большей термодинамической выгодностью перекрывания близких по размерам *p*-орбиталей галогена и углерода в *sp*² гибридизованном состоянии.

Передача мезомерного эффекта

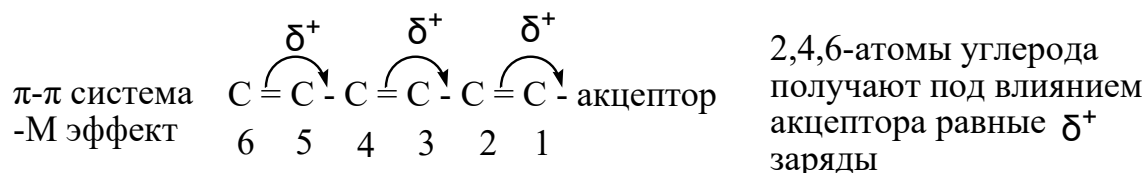
Важным отличием мезомерных эффектов от индуктивных является то, что мезомерные эффекты не затухают с расстоянием, а передаются в неизменном виде по системе сопряженных связей.

Характерной особенностью передачи мезомерных эффектов является то, что изменение электронной плотности происходит неравномерно.

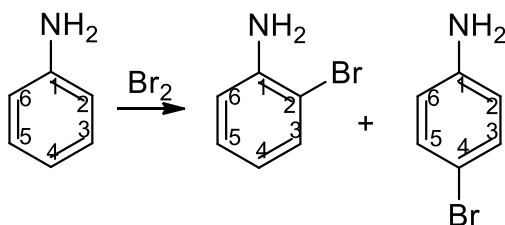
Наибольшее увеличение электронной плотности при +М происходит в так называемых альтернантных четных положениях системы сопряжения.



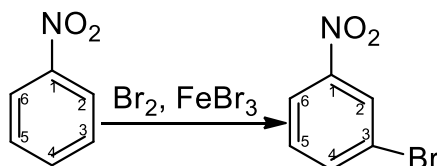
Также и наибольшее обеднение электронной плотностью при –М происходит в четных положениях системы сопряжения.



Поэтому в бензольном кольце в реакциях электрофильного замещения (электрофил (греч.) – любящий электроны) при наличии электроно-донорных заместителей наиболее высокая электронная плотность сосредоточена в положениях 2, 4, 6 бензольного кольца и электрофилы входят в кольцо именно в эти положения.



И наоборот, при наличии акцепторных заместителей, наиболее низкая электронная плотность оказывается в положениях 2, 4, 6, поэтому электрофилы выбирают центры с относительно большей электронной плотностью (3 или 5).



Графическое изображение распределения электронной плотности в молекулах ненасыщенного характера

1. Метод пунктирных линий

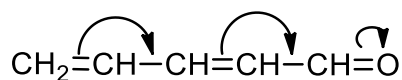
$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{C}_6\text{H}_6$$
$$\begin{array}{c} \frac{1}{2} + \\ \text{CH}_2 = \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \frac{1}{2} - \\ \text{---} \text{H} \end{array} \end{array} \quad \begin{array}{c} \frac{1}{3} + \quad \text{O} \frac{1}{2} - \\ \text{---} \text{N} \text{---} \text{O} \frac{1}{2} - \\ \text{---} \end{array}$$


Four chemical structures are shown: benzene (a hexagon with an inscribed circle), naphthalene (two fused benzene rings), pyridine (a benzene ring with one carbon replaced by nitrogen, labeled 'N'), and thiophene (a benzene ring with one carbon replaced by sulfur, labeled 'S').

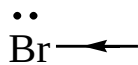
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^+-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}^+$$
$$\text{---CH=CH---} \quad \text{или} \quad \text{:Br---} \quad \text{H}_2\text{N---} \quad \text{HO---}$$

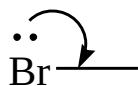
а далее по цепочке сопряжения в сторону акцепторной группы



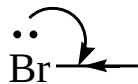
В системе сопряжения *p*-электроны всегда являются самыми подвижными. При этом не надо путать понятия мезомерного и индуктивного эффектов. Так, например, все галогены обладают бóльшим отрицательным индуктивным эффектом и смещают электронную плотность на себя вдоль σ -связей.



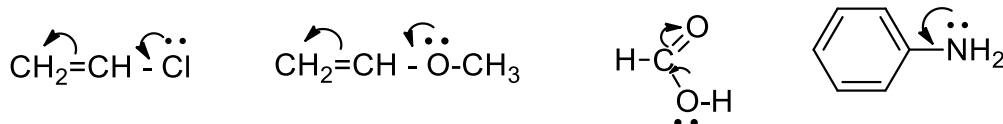
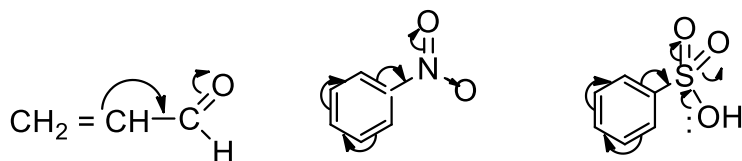
но за счет *p*- π сопряжения они отдают свою неподеленную электронную пару и в какой-то мере являются донорами:



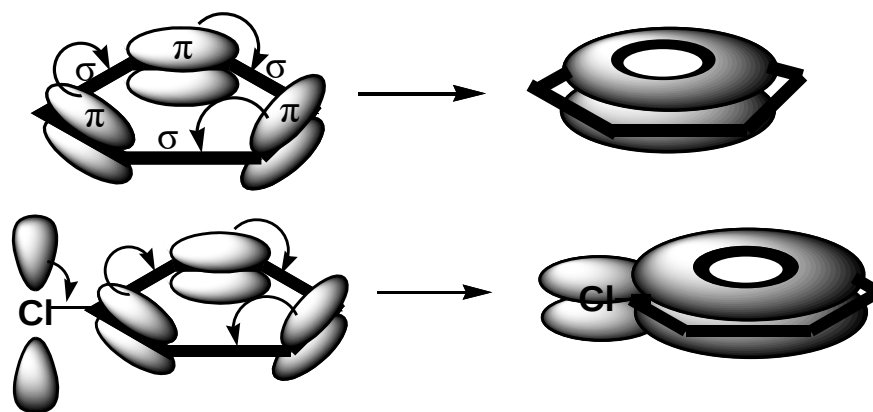
Индуктивный эффект галогена преобладает над мезомерным ($-I > +M$), но в целом это выглядит следующим образом:



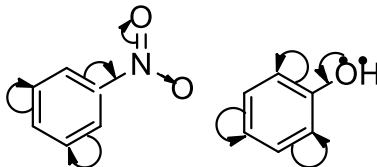
Действием индуктивных эффектов, если они не преобладают над мезомерными, в сопряженных системах нередко пренебрегают и не показывают.



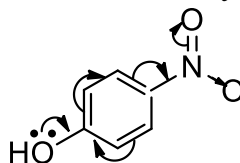
Изображение смещения электронной плотности (сопряжения) с использованием изогнутых стрелок означает, что *p* или π орбитали перекрываются с другими ближайшими π -орбиталями, перекрывая при этом промежуточные σ -связи и, образуя единое электронное облако.



Как правило, на атоме, огибаемым изогнутой стрелкой, сосредоточена максимальная электронная плотность, поэтому в некоторых учебниках действие +М и –М эффектов показано следующим образом:



Метод изогнутых стрелок имеет ограничения. Если, в случае одновременного действия донорного и акцепторного заместителей в *орто*-, *пара*- положении, способ дает достаточно исчерпывающую информацию о распределении электронной плотности в молекуле,



то, при одновременном присутствии двух донорных или двух акцепторных заместителей в *орто*-, *пара*- положениях или донорного и акцепторного в *мета*-положении бензольного кольца, подобную информацию с использованием набора перекрещенных изогнутых стрелок получить затруднительно.

3. Метод резонансных структур (валентных схем)

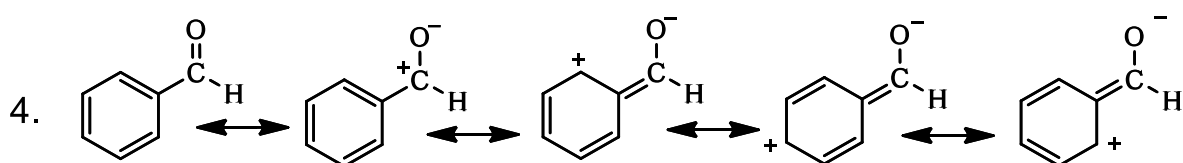
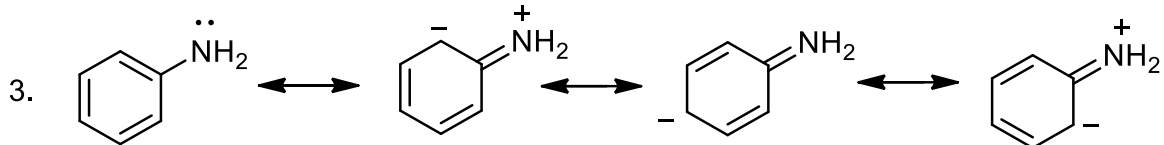
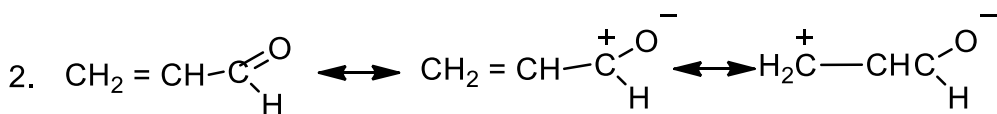
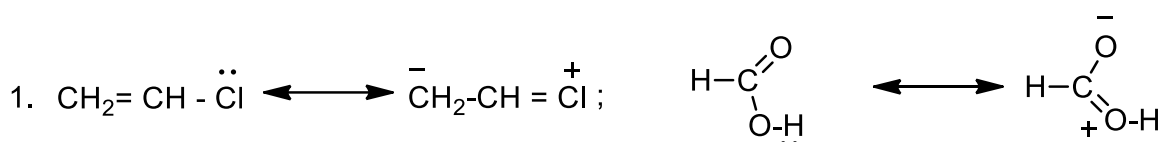
Проблему изображения распределения электронной плотности, не решаемую с помощью метода изогнутых стрелок, иногда удается преодолеть с использованием метода резонансных структур.

С точки зрения теории резонанса для молекул сопряженного характера распределение π - или p -электронной плотности нельзя описать одной структурной формулой. Теория резонанса предлагает это распределение показывать с помощью нескольких структурных формул. Такие формулы называют резонансными или каноническими.

Чтобы отличить этот метод изображения формул от других химических процессов, между резонансными структурами ставятся обоюдоострые стрелки ($\leftrightarrow$). Реальное состояние электронной плотности в молекуле считается гибридным, усредненным сравнительно со всеми резонансными структурами.

При изображении резонансных структур все σ -связи оставляют незатронутыми. Остается одинаковым количество атомов, пространственное строение молекулы, число подвижных электронов (π , p -электронов, целочисленных зарядов). Но в резонансных структурах эти подвижные электроны могут смещаться.

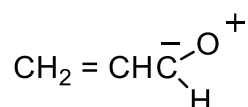
При написании резонансных структур сначала перемещают пару π - или p -электронов:



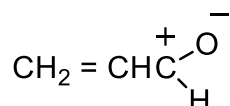
Так получают необходимый набор структур.

Каждая резонансная структура вносит свой вклад в резонансный гибрид. Этот вклад может быть большим или меньшим.

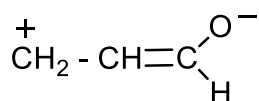
Совсем малый вклад вносят в гибрид нереальные структуры с (+) зарядом на более электроотрицательном атоме, так как эти структуры противоречат «закону октетов» (такие структуры, как правило, не учитывают и не показывают).



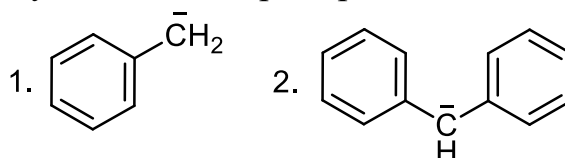
Малый вклад вносят резонансные структуры с разделенным зарядом, особенно если эти заряды находятся на соседних атомах.



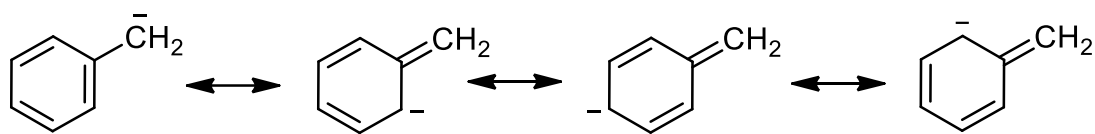
Но если разноименные заряды находятся на более далеком расстоянии, то структура считается более устойчивой, а ее вклад в гибрид более весомым.



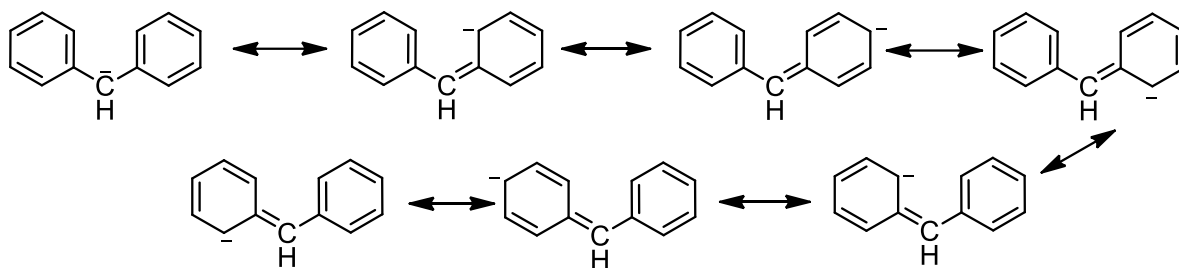
Чем больше равноценных резонансных структур можно написать для иона, тем этот ион более устойчив. Например:



для бензильного карбаниона (1) можно написать четыре резонансные структуры с приблизительно равной энергией,



а для дифенилметанового (2) семь.



Следовательно, дифенилметановый карбанион (2) более устойчив.