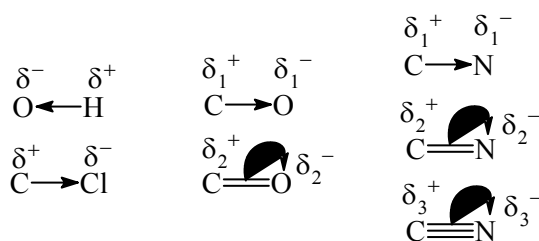


СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Имеющиеся в органической молекуле группировки атомов взаимодействуют друг с другом, что приводит к электронным смещениям в ковалентных химических связях и неизбежно сказывается на физических и химических свойствах органического соединения.

Взаимное влияние атомов обуславливается их электроотрицательностью. *Электроотрицательность* – это свойство, характеризующее способность атома того или иного элемента притягивать электроны.

Если химическая связь образуется элементами с разной электроотрицательностью, то происходит электронное смещение, в результате которого отрицательный заряд концентрируется на более электроотрицательном атоме. Электронные смещения возникают как в ординарных (простых), так и в двойных (тройных) связях и приводят к возникновению частичных (долевых) зарядов (δ^+ , δ^-) - полярная связь. Электронные смещения изображают стрелками: прямой – по σ -связи; изогнутой – (от центра связи к более электроотрицательному атому) – в двойной или тройной связях:



Смещения в ненасыщенных (кратных) связях значительно превышают по величине смещения в ординарных связях:

$$|\delta_2^-|; |\delta_3^-| \gg |\delta_1^-|$$

Поляризация одной связи в молекуле приводит к изменению электронного состояния соседних связей. Влияние заместителя (атома или группы атомов) на распределение электронной плотности в органической молекуле описывают с помощью *электронных эффектов*. Заместитель также испытывает на себе влияние остатка молекулы, к которому он присоединён. Различают индуктивный (I); мезомерный (M) эффект и эффект сверхсопряжения (гиперконъюгация, σ, π -сопряжение).

1. Индуктивный эффект

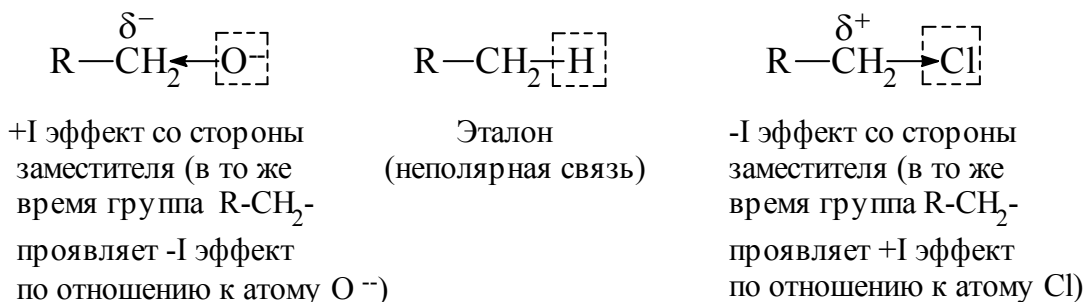
Индуктивный эффект - это эффект (от латинского *effectus* – действие) поляризующего влияния заместителя, проявляющийся в смещении электронной плотности вдоль σ -связей.



Если заместитель (по сравнению с водородом) увеличивает электронную плотность (δ^-) в углеродной цепи атомов, эффект называют *положительным* и обозначают **+I** (донорный заместитель).

Если заместитель оттягивает электроны на себя (акцепторный заместитель), атомы углерода в цепи оказываются заряженными положительно (δ^+), эффект называют *отрицательным* и обозначают **-I**. То есть знак эффекта совпадает со знаком заряда, возникающим на атоме в результате поляризации связи.

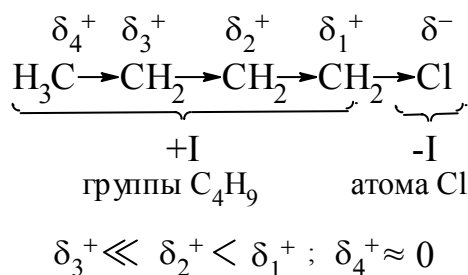
Пример 1.



O⁻ - донорный заместитель

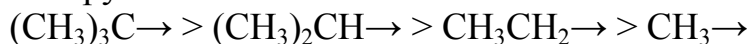
Cl - акцепторный заместитель

Индуктивное влияние заместителя уменьшается с расстоянием:



+ I эффект проявляют группы с низкой электроотрицательностью центрального атома:

а) алкильные группы

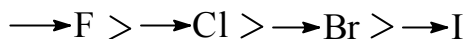


б) отрицательно заряженные атомы или группы:

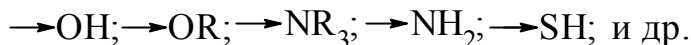


-I проявляют: атомы или группы с более высокой электроотрицательностью, чем атом C:

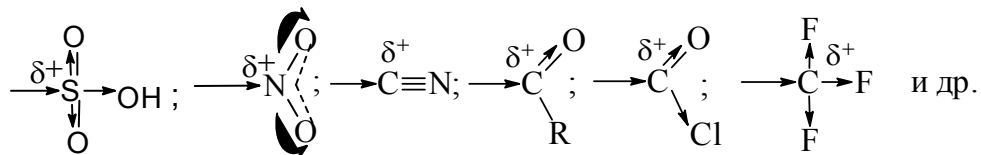
а) галогены:



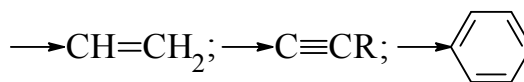
б) кислород, серу- и азотсодержащие группы:



в) группы с δ^+ на ключевом атоме:



г)

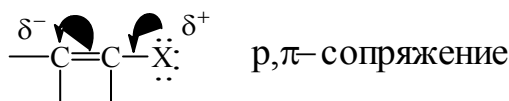
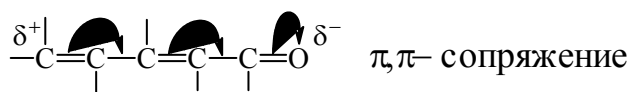


2. Мезомерный эффект

(эффект сопряжения, эффект конъюгации)

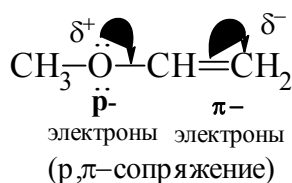
Мезомерный эффект - это поляризующее влияние заместителя, проявляющиеся в смещении электронов π -связей или неподелённых электронных пар отдельных атомов сопряженной системы (O, S, N). В результате на противоположных концах сопряжённой системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды.

Мезомерный эффект проявляется в тех случаях, когда в молекуле имеется система сопряжённых связей (π, π или p, π), т.е. в алкеновых, полиеновых, алкиновых, ароматических и гетероциклических соединениях:

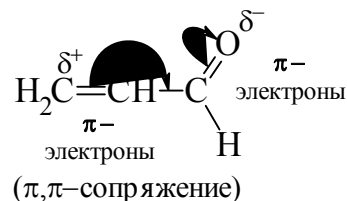


При таком сочетании структуры заместителя и основной части молекулы происходит перекрывание p - или π -орбиталей заместителя с π -орбиталями углеродных связей цепи или ароматического кольца. В результате заместитель оказывается связанным с остатком молекулы кроме обычной σ -связи дополнительно посредством π, π или p, π -электронного облака. В отличие от индуктивного эффекта, когда происходит лишь изменение полярности σ - или π -связи, при сопряжении электронное облако частично смещается в область соседней σ -связи.

Пример 2.



p -электроны атома кислорода группы CH_3O -находятся в сопряжении с π -связью углеродной цепи



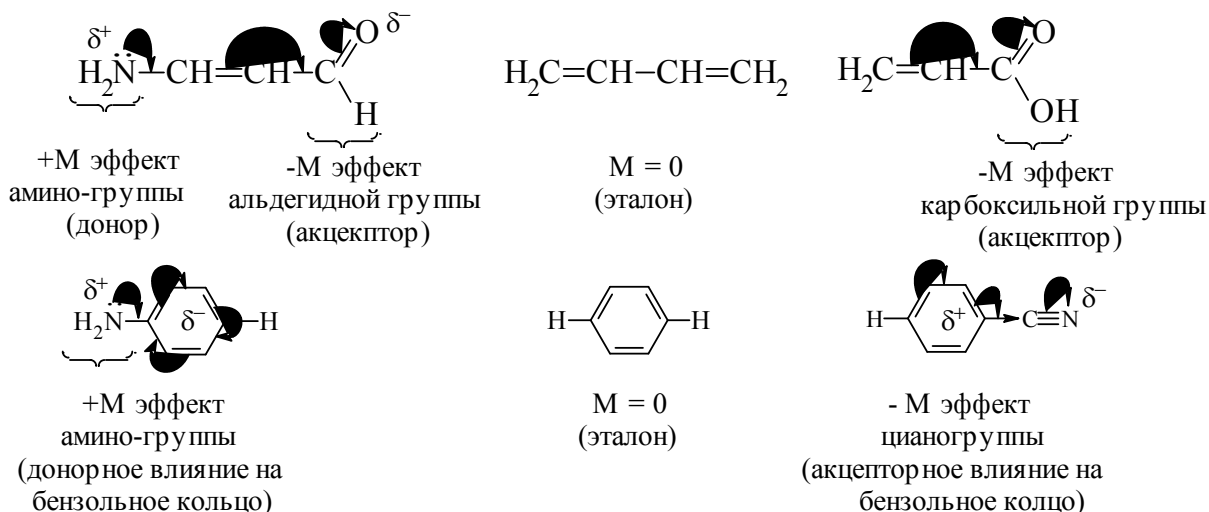
π -электроны альдегидной группы находятся в сопряжении с π -связью углеродной цепи



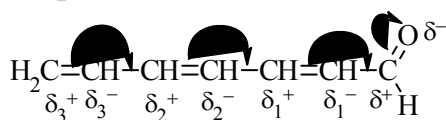
Начало стрелки указывает, какие (p- или π -) электроны смещаются, а конец стрелки - связь или атом, к которому смещаются.

Эффект, при котором заместитель подаёт электроны в цепь, называют **положительным (+M)**. Если заместитель оттягивает электроны на себя, его эффект называют **отрицательным (-M)**

Пример 3.

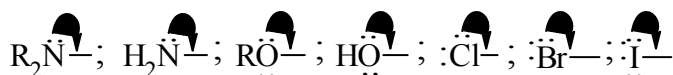


В отличие от индуктивного эффекта, мезомерный эффект передаётся по системе сопряжённых связей без эффекта затухания, при этом на атомах цепи наблюдается чередование зарядов δ^+ и δ^- .

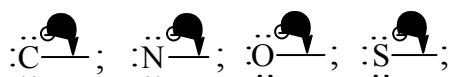


Положительный мезомерный эффект (+M) проявляют:

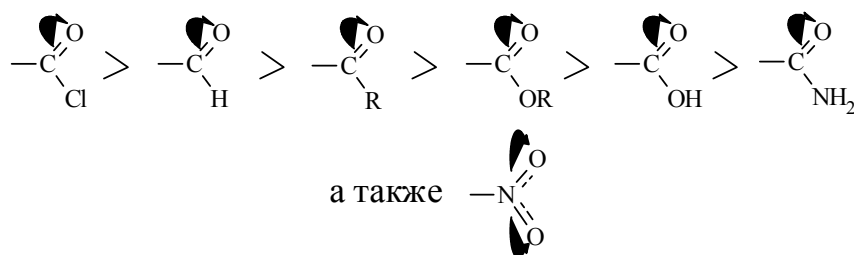
а) атомы с неподелёнными электронами:



б) отрицательно заряженные атомы:

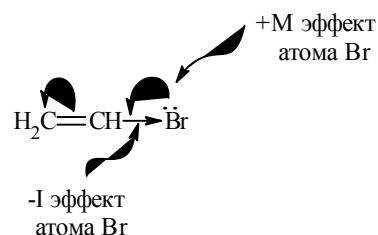
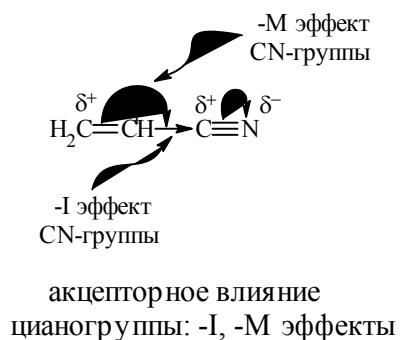


Отрицательный мезомерный эффект (-M) проявляют группы, содержащие полярные ненасыщенные связи:



В сопряжённых молекулах мезомерный эффект проявляется одновременно с индуктивным и может либо совпадать с ним по знаку, либо иметь противоположный знак:

Пример 4.



У атома Br $|-I| > |+M|$, следовательно
суммарное действие атома брома -
акцепторное

При несовпадении знаков индуктивного и мезомерного эффектов заместителей учитывают их суммарное действие (таблица 4.1).

Таблица 5.1

Электронные эффекты в сопряжённых системах

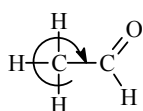
Заместитель	Электронный эффект		Суммарное влияние заместителя
	Индуктивный (I)	Мезомерный (M)	
$-\text{CH}_3$; $-\text{C}_2\text{H}_5$; $-\text{C}_3\text{H}_7$ и др.	+I	+M	электронодонорный
$-\text{NH}_2$; $-\text{NHR}$; $-\text{NR}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{OR}$	-I	+M	$ +M \gg -I $ - электронодонорный
$-\ddot{\text{Cl}}:$; $-\ddot{\text{Br}}:$; $-\ddot{\text{I}}:$	-I	+M	$ -I > +M $ - электроноакцепторный
$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{R}$; $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ и др.	-I	-M	электроноакцепторный
O^- ; C^- ; S^- ; COO^-	+I	+M	электронодонорный



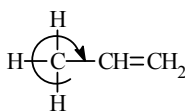
3. ГИПЕРКОНЬЮГАЦИЯ

(сверхсопряжение, σ, π -сопряжение)

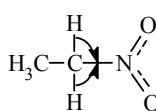
Гиперконъюгация - наблюдаемый экспериментальный эффект смещения σ -электронов С-Н связей алкильных групп, стоящих рядом с атомами углерода в sp^2 - или sp -гибридизации. Электронная плотность смещается от С-Н связей в сторону ненасыщенной связи или бензольного кольца. Эффект обозначается как +M (σ, π) и изображается изогнутой стрелкой от С-Н связей на соседнюю связь.



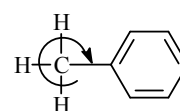
+M (σ, π)



+M (σ, π)



+M (σ, π)



+M (σ, π)

Наибольший эффект σ, π -сопряжения проявляют метильные группы

