

ЭЛЕКТРОННЫЕ СМЕЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ (Электронные эффекты)

Проблема взаимного влияния атомов обсуждалась А.М.Бутлеровым и была развита в работах Р.Робинсона и К Ингольда.

Различают:

индукционный (индуктивный)

электронный эффект (I- эффект)

- эффект сопряжения или мезомерный эффект (M-эффект или R-эффект)

ИНДУКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ (I- эффект)

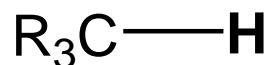
- Обусловлен **асимметрией электронного облака σ -связи** между связанными атомами.
- Данный эффект оказывает поляризующее влияние на соседние σ -связи, что приводит к распространению этого эффекта на ближайшие σ -связи по механизму электростатической индукции



- **+ / - эффектом** обладают атомы и группы, **отдающие** электронную плотность сильнее, чем атом водорода
- **- / - эффектом** обладают атомы и группы, **оттягивающие** в свою сторону электронную плотность с σ -связи сильнее, чем атом водорода



D-донор
электронов

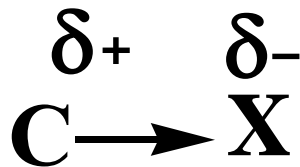


стандарт



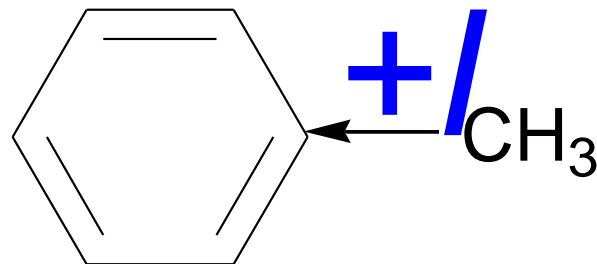
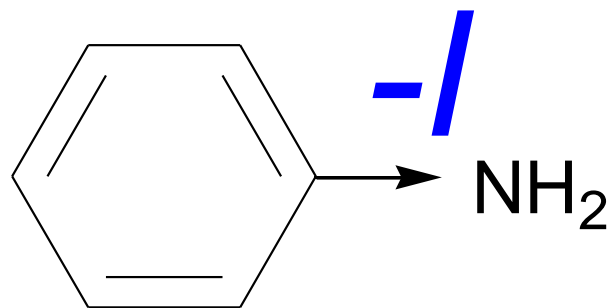
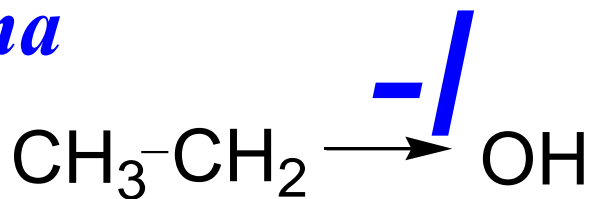
A-акцептор
электронов

Направление индуктивного эффекта заместителя качественно оценивают сравнением с практически неполярной связью с С-Н, полагая, что ***I-эффект атома водорода равен нулю***. Считают, что заместители, сильнее смещающие электронную плотность σ -связей по направлению к себе, чем атом водорода проявляют ***отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)***. Такие заместители снижают электронную плотность в системе σ -связей и их называют ***электроноакцепторными***:



Способы изображения I-эффекта

- Для указания индукционного эффекта изображают стрелку по линии σ -связи



- I - эффектом обладают *электроотрицательные* атомы или группы их содержащие

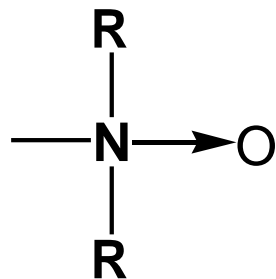
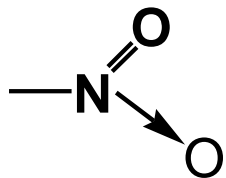
а) -F>-Cl>-Br>-I;

-OH; -NH₂; -CF₃; -CCl₃

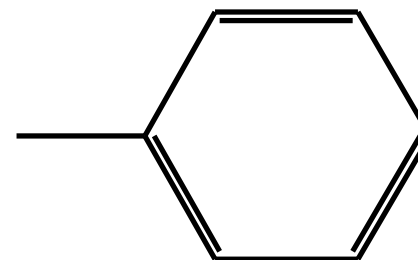
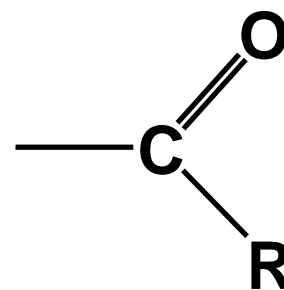
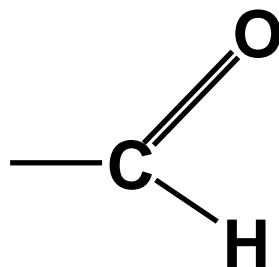
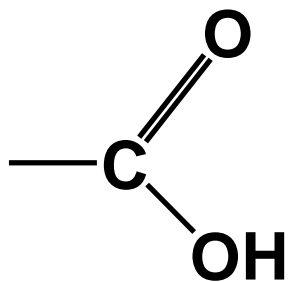
б) ониевые катионы или катионные заместители

-NH₃⁺; -NR₃⁺; -OH₂⁺; -OR₂⁺

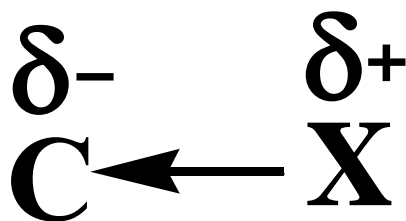
в) группы с донорно-акцепторными СВЯЗЯМИ



г) ненасыщенные и ароматические заместители

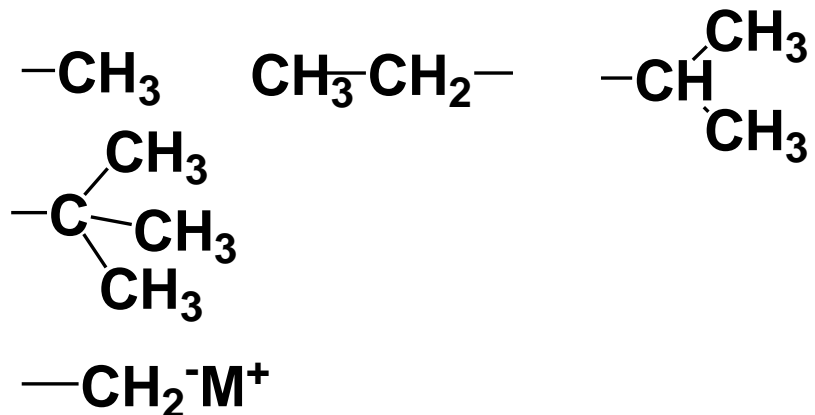


Заместители, отталкивающие электроны от себя, проявляют *положительный индуктивный эффект +I-эффект* и называются *электронодонорными*.

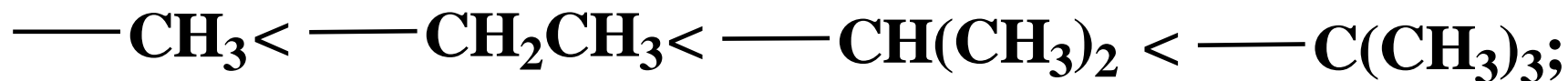
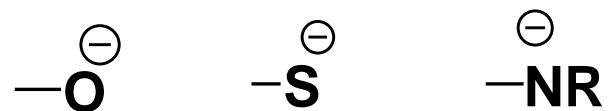


- + I- эффектом обладают следующие атомы или группы

а) алкильные заместители



б) анионные заместители



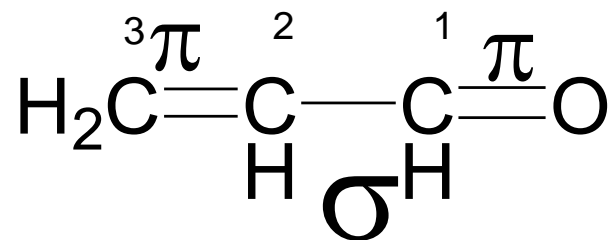
МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

(сопряжения, делокализации, резонанса)

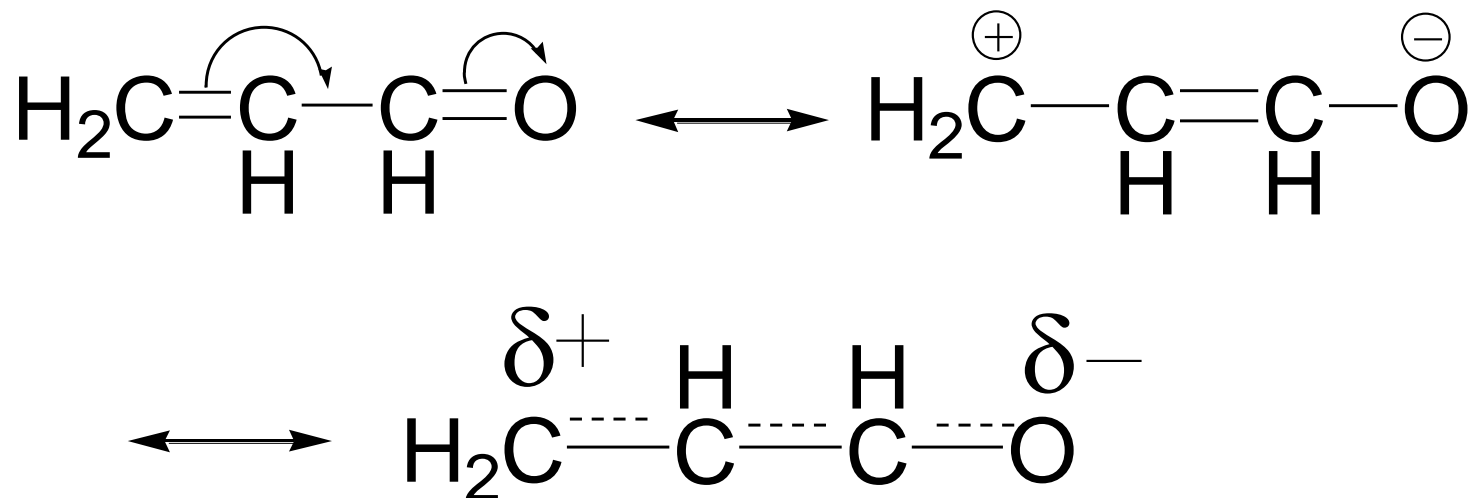
M-эффект

- Вид электронных смещений, имеющих место в **несимметричных сопряженных системах** в результате образования полярных делокализованных МО
- Различают + *M*-эффект и - *M*-эффект
- *M*-эффект распространяется на всю сопряжённую систему без «затухания»

Рассмотрим на примере ненасыщенного альдегида пропеналя (акролеина)

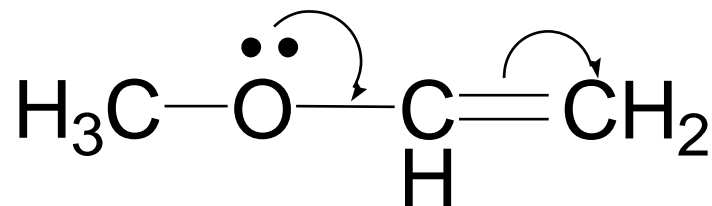


- В общем виде необходимо представить резонансные структуры акролеина следующим образом



Очевидно, что самой достоверной формулой является последняя формула.

- В рассмотренной молекуле (акролеина) имеет место **образование несимметричной сопряжённой системы π - π -типа.**
- Применим всю описанную логику для молекулы, содержащей сопряженную систему **n - π -типа**

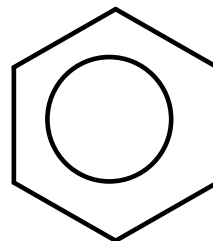
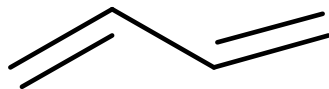


***метилвиниловый
эфир***

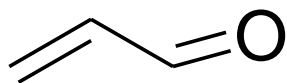
Как определить имеет ли место в той или иной молекуле мезомерный эффект?

- 1) Определить *есть ли в данной молекуле сопряженная система связей*;
- 2) *Является ли она асимметричной*, т.к. если сопряженная система симметрична то мезомерный эффект в ней практически отсутствует

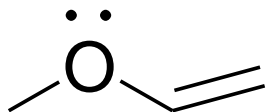
Например, симметричными являются сопряженные системы бутадиена-1,3 и бензола



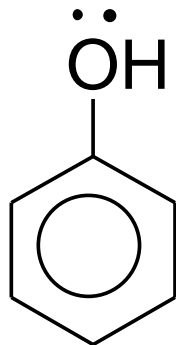
- Несимметричными являются сопряженные системы акролеина, метилвинилового эфира, фенола, анилина и т.д.



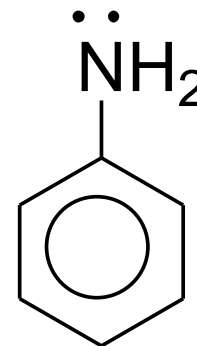
акролеин



метилвиниловый эфир



фенол



анилин

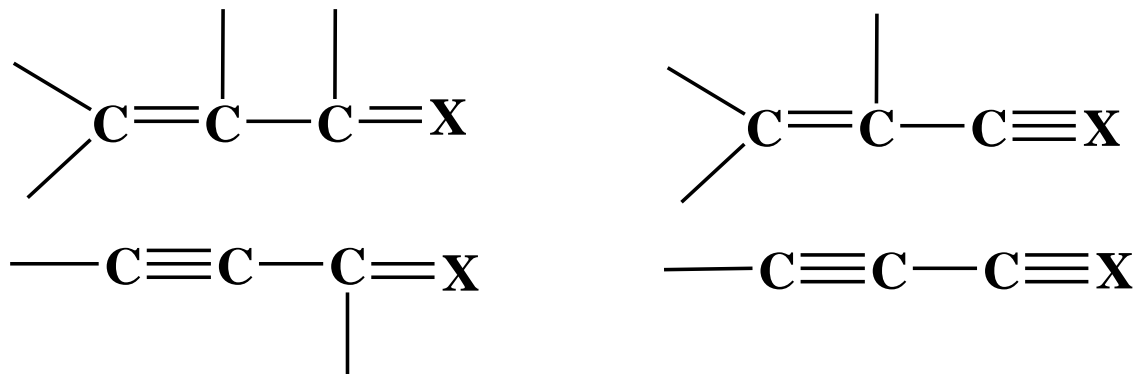
3) Чтобы узнать **знак** мезомерного эффекта следует определить **тип сопряжённой системы**:

A) **+ M - эффектом** обладают несимметричные сопряженные системы ***n*- π** -типа, когда на *p*-орбитали, участвующей в образовании сопряженной системы находится неподеленная пара электронов (как в недавно рассмотренном метилвиниловом эфире, анилине, феноле и т.д.);

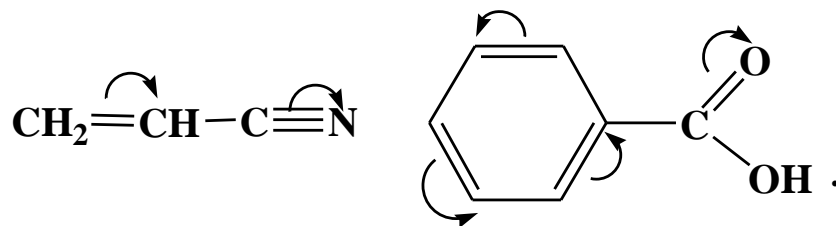
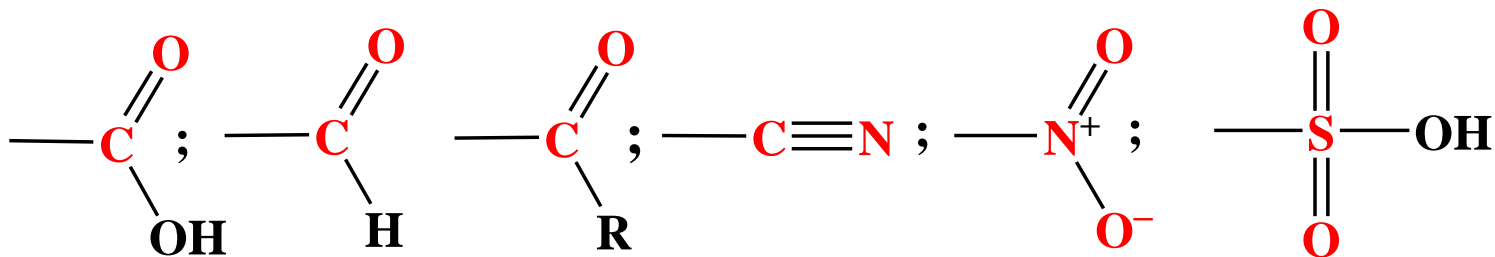
- Б) в сопряженных системах π - π -
типа как правило имеет место – M -
эффект, например в молекуле
акролеина

Если объединить
функциональные группы и другие
заместители по совокупности
индукционного и мезомерного
эффекта. То можно выделить
следующие группы:

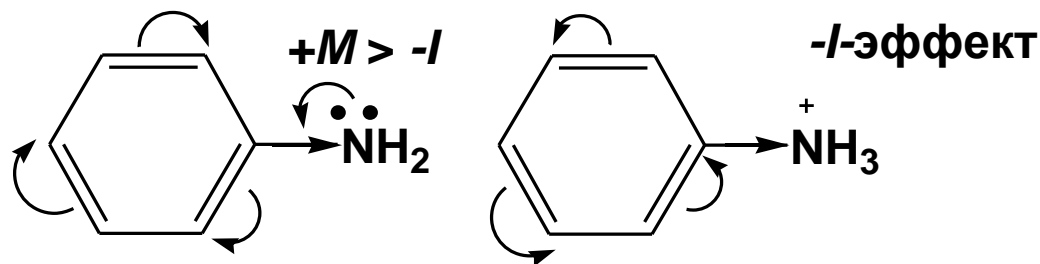
-M-эффект проявляется в π,π-сопряженных системах:



Группы, обладающие -M-эффектом:

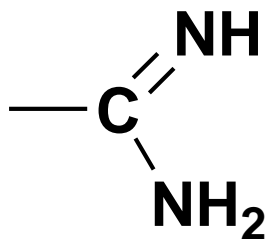
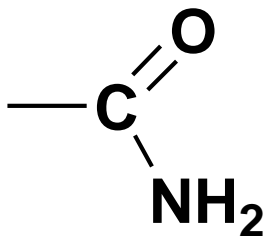
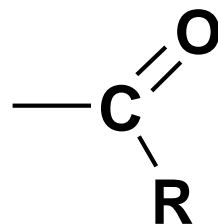
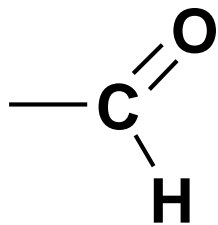
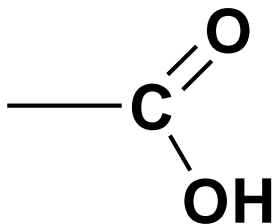
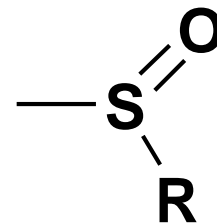
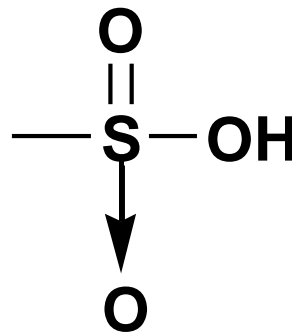
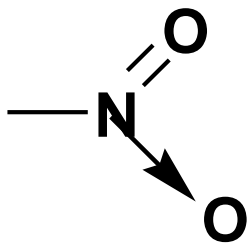


Индуктивный и мезомерный эффекты заместителя не всегда совпадают по направлению. Чтобы оценить влияние заместителя на распределение электронной плотности, необходимо учитывать результирующее действие этих эффектов. Как правило, мезомерный эффект превалирует над индукционным, за исключением галогенов. Пример – анилин ($+M > -I$):

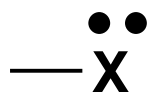
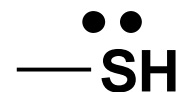
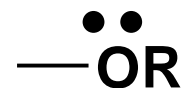
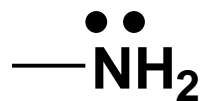


Если в результате совместного действия электронных эффектов замещающей группы электронная плотность смещается от нее, то этот заместитель называют **электронодонорным**, а если к ней – **электроноакцепторным**

A) -M, -I

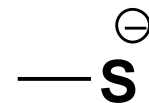
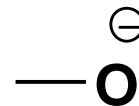


Б) +M, -I



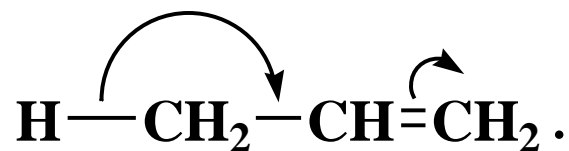
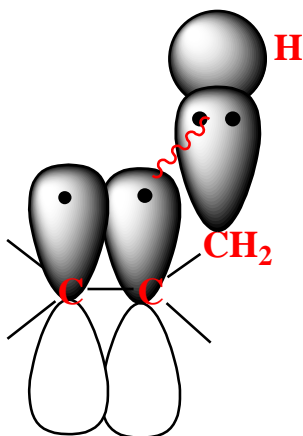
(X = F, Cl, Br, I)

В) +M, +I



Сверхсопряжение или гиперконъюгация

Делокализация электронной плотности в органической молекуле может происходить и с участием электронов σ -связей. Боковое перекрывание орбиталей σ -связей с соседней ненасыщенной системой называют *сверхсопряжением* или *гиперконъюгацией* (обозначают M_h или K). Примером сверхсопряжения является взаимодействие орбиталей C–H связей метильной группы с соседними орбиталями π -связи:



Этот механизм электронных смещений действует в том же направлении, что и индуктивный эффект, но так как новый механизм зависит от количества соответствующим образом расположенных СН-связей, его эффективность уменьшается в ряду:



В случае, если эти различия более важны, чем различия в индукционном эффекте, то алкильные группы вызовут результирующую отдачу электронов (+K > +I) в указанном порядке, например, в замещенных аренах.