



ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Распределение заряда в молекуле

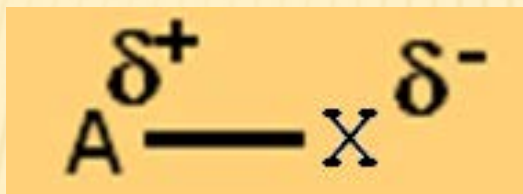
ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Одно из положений теории химического строения указывает на то, что атомы или группы атомов взаимно влияют друг на друга, от чего зависит реакционная способность в целом. Это влияние осуществляется при помощи электронных эффектов. Различают 2 вида полярных эффектов:

- индуктивный (I-эффект)
- мезомерный (M-эффект)

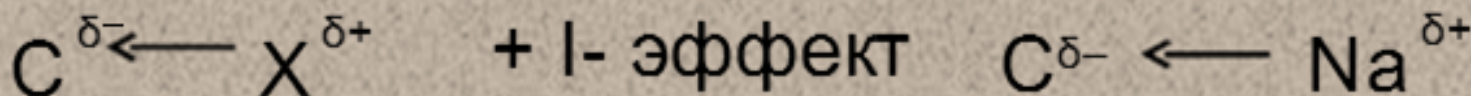
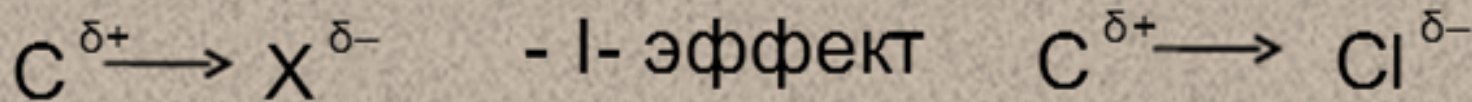
1. Индуктивный эффект

Индуктивный эффект заместителя – перераспределение электронной плотности по σ -связи вследствие различных электроотрицательностей атомов, образующих эту связь.



Элемент **X** характеризуется $-I$ и является электроно-акцептором, **A** вызывает $+I$ и является электроно-донором.

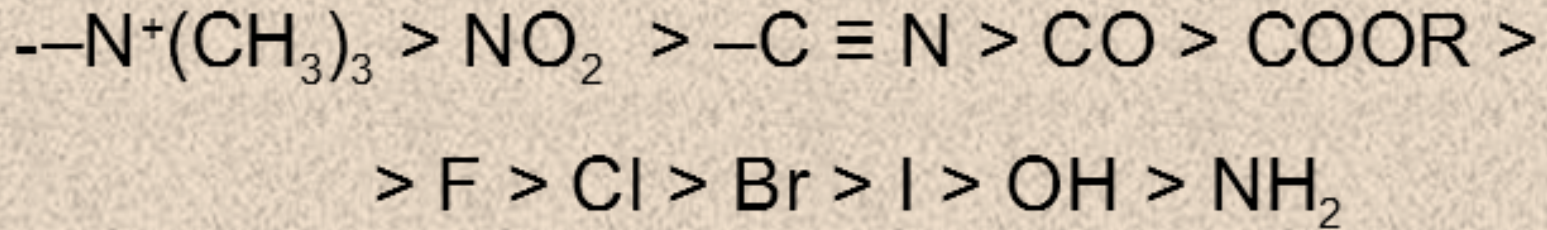
Примеры индуктивного эффекта:



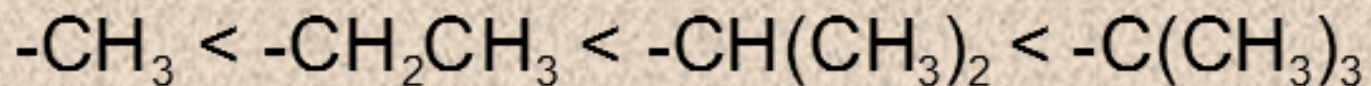
ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

В целом можно предложить 2 ряда заместителей в зависимости от природы их индукционного эффекта:

- I-эффект:

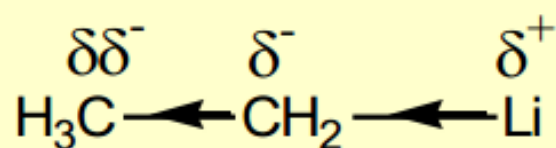
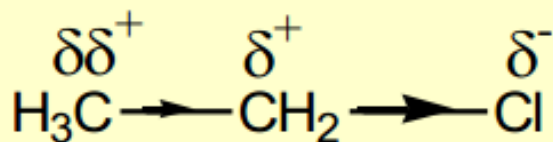


+ I-эффект:



Особенности проявлений индукционных эффектов

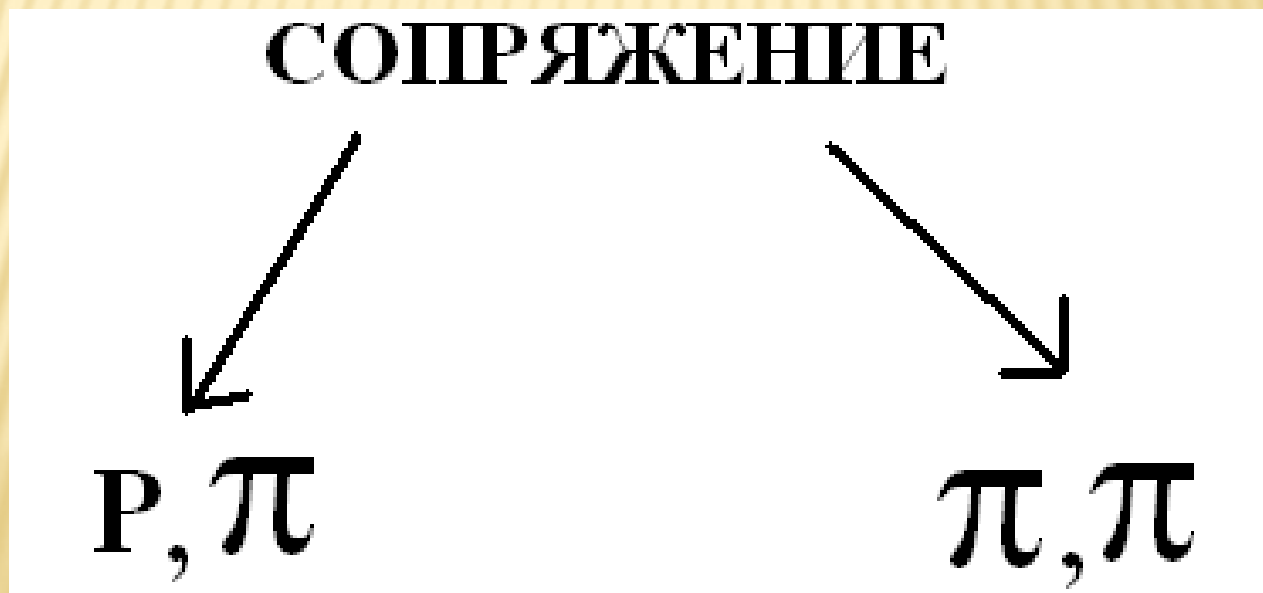
1. Сила индукционного эффекта быстро убывает с расстоянием:



2. Все ненасыщенные углеводородные группировки проявляют -I-эффект.

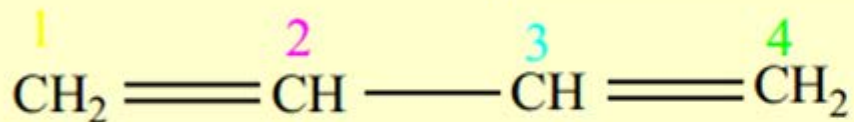
2. Мезомерный эффект, теория резонанса

Мезомерный эффект заместителя – перераспределение электронной плотности по π - сопряженной системе.



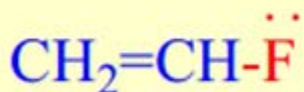
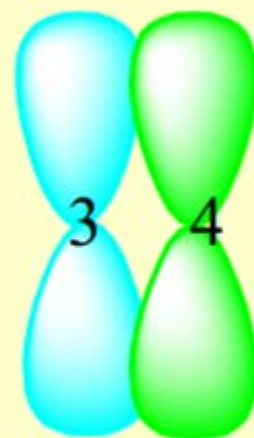
Мезомерный эффект

Мезомерные или резонансные эффекты заместителей проявляются только в тех молекулах, где есть возможность **сопряжения** заместителя R с оставшейся частью молекулы R-X.



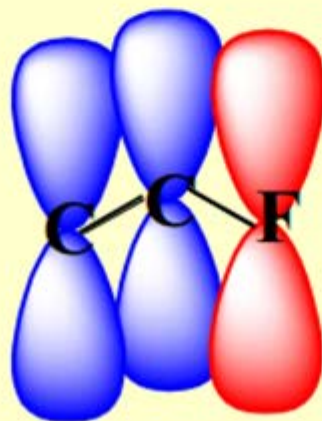
1,3-бутадиен

π - π -сопряжение



винилфторид

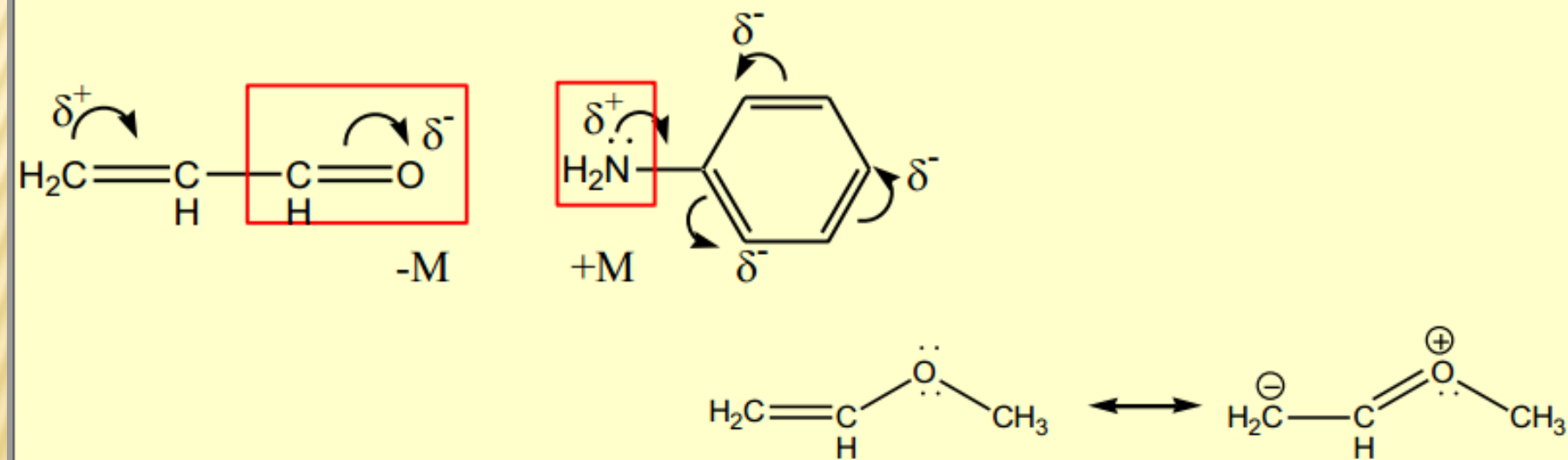
p- π -сопряжение



Мезомерный эффект

Мезомерный эффект обозначается «M»
может быть положительным (+M) и
отрицательным (-M)

На схемах мезомерный эффект
изображается двумя способами:
изогнутыми стрелками и
резонансными структурами



Мезомерный эффект

Мезомерный эффект считается **положительным (+M)**, если заместитель, в результате сопряжения, **повышает электронную плотность** на реакционном центре.

Эффект считается **отрицательным (-M)**, если заместитель **понижает электронную плотность** на реакционном центре.

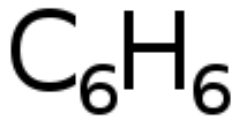
Мезомерный эффект

(-M)	(+M)
-NO ₂ , -C(R)=O, -COOH, -C≡N, -SO ₃ H, -C ⁺ R ₂ (карбокатионы)	F, Cl, Br, I (-I-эффекты) -OH, -OR, -NH₂, NR₂, -SH, -SR (-I- эффекты)

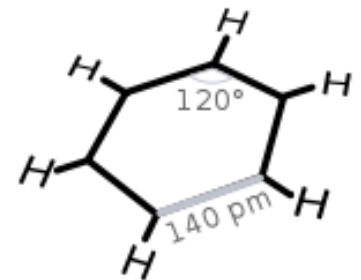
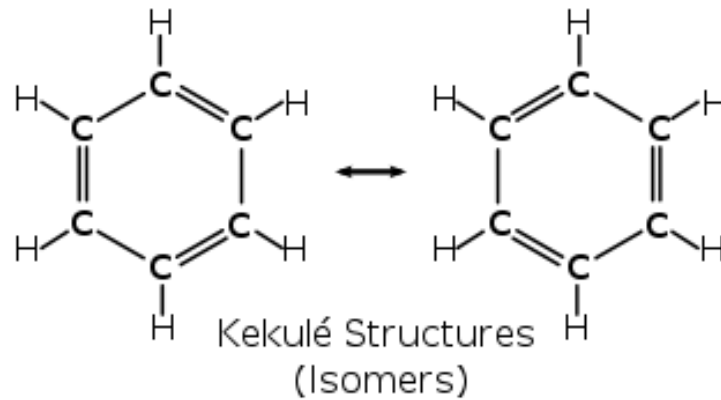
- Важно отметить, что мезомерный и индукционный эффекты заместителя в одной молекуле действуют независимо друг от друга!

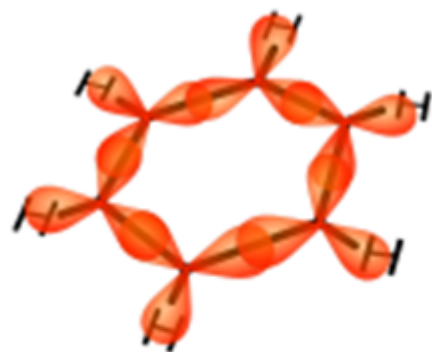
АРОМАТИЧНОСТЬ

1. Циклическое строение
2. Плоский сигма-скелет
3. Наличие единой π -сопряженной системы
4. Правило Хюккеля: количество электронов в сопряженной системе $(4n+2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$

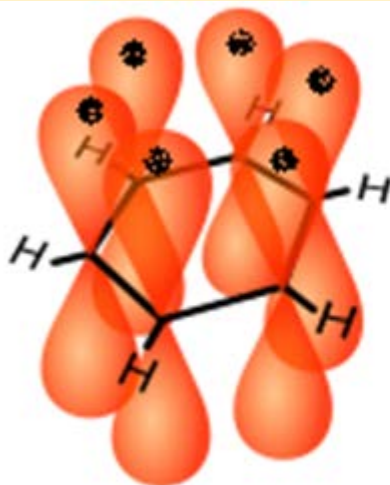


Benzene
Molecular formula

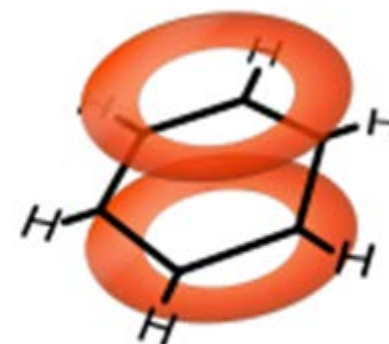




**сигма-скелет,
образованный
sp²-орбиталями**



6 p_z орбиталей



пи-система

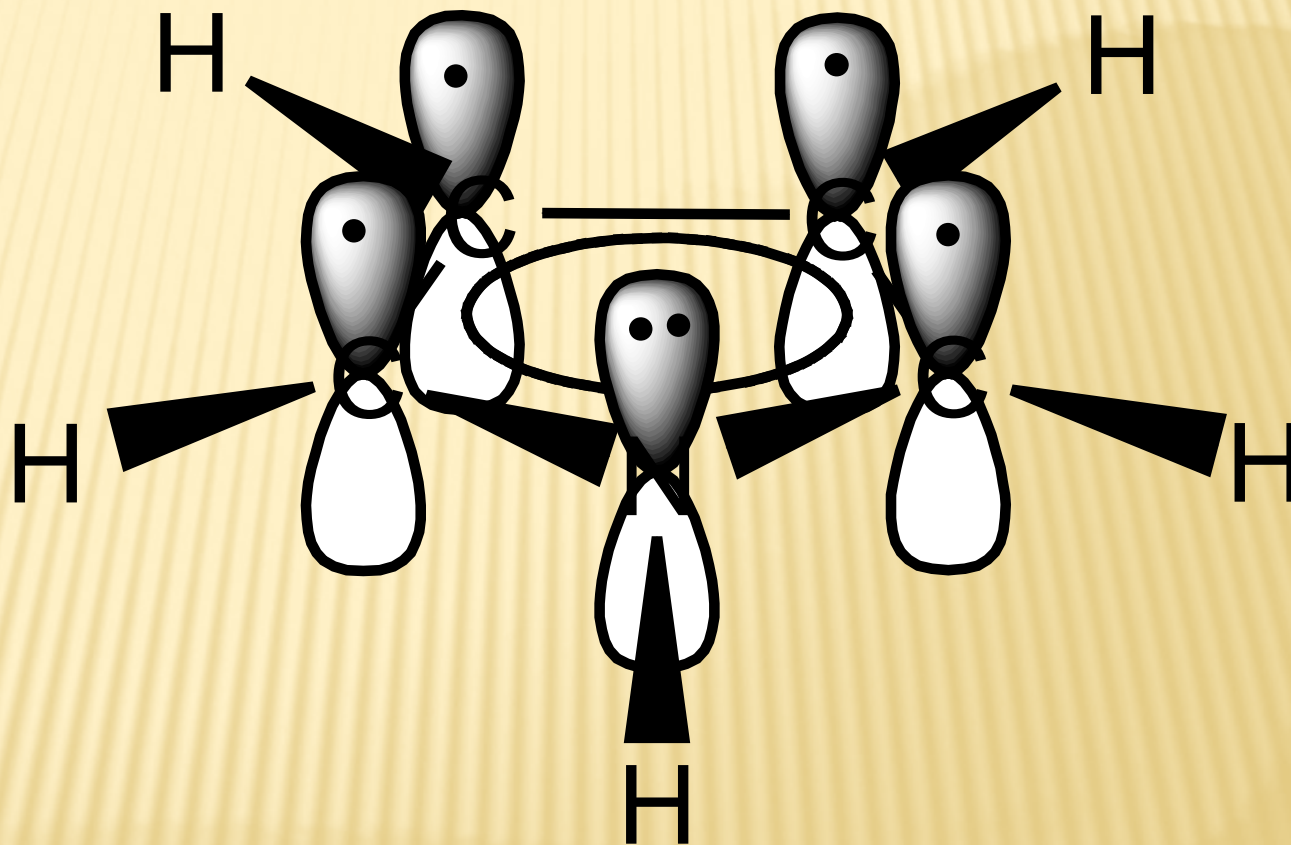
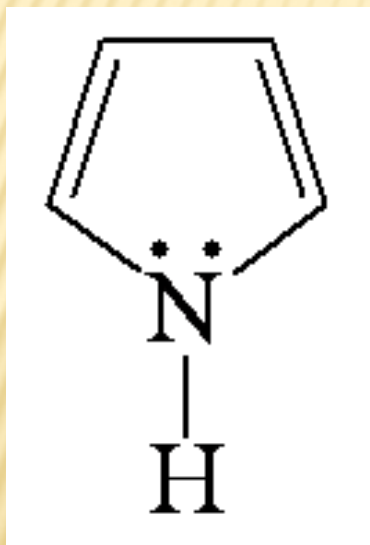
***Правило Хюккеля* $(4n + 2) = (4 \cdot 1 + 2) = 6$**



**ароматическая
система**

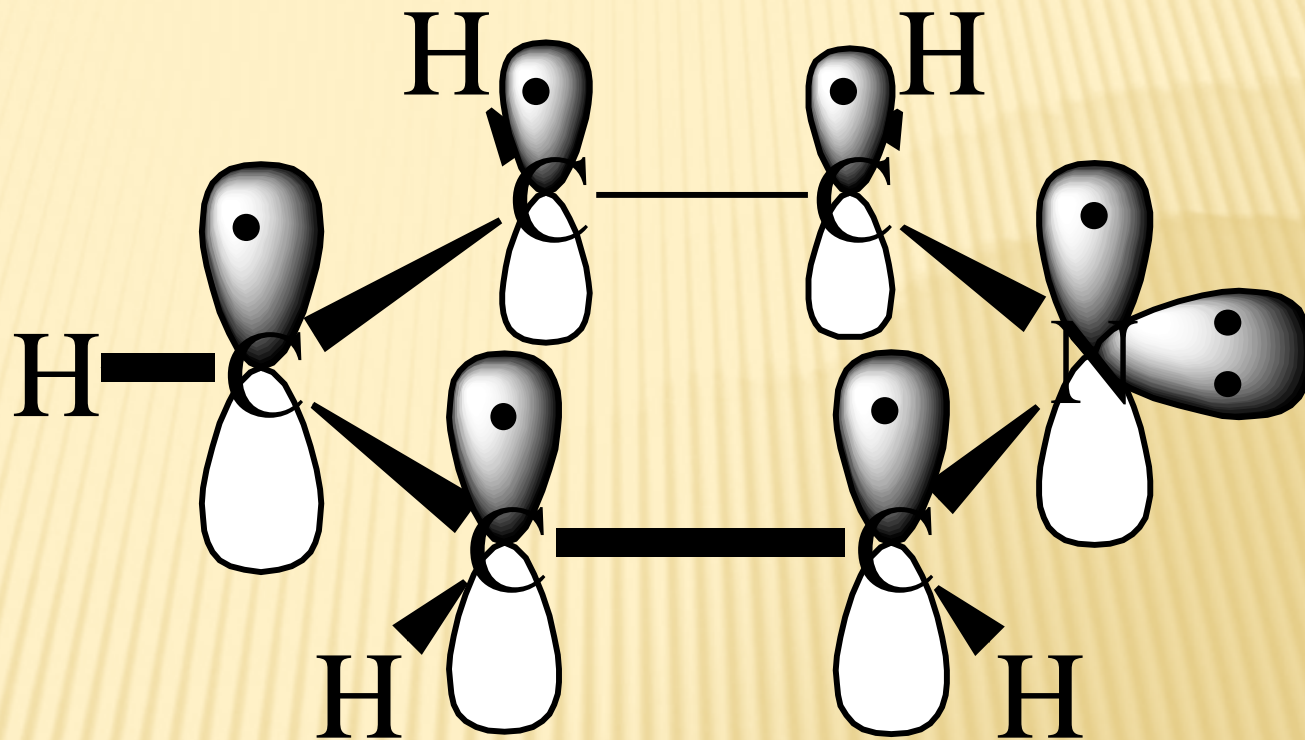
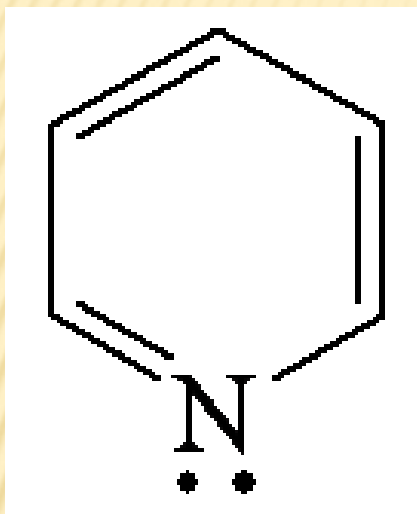
АРОМАТИЧНОСТЬ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ПИРРОЛ



П-избыточная система

ПИРИДИН



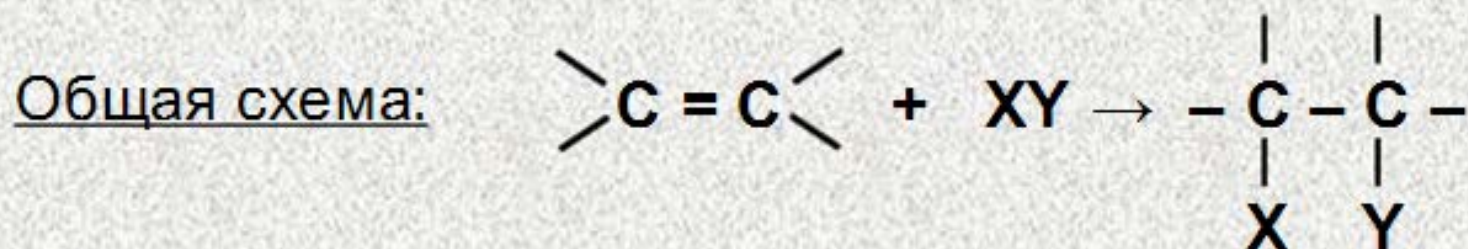
π-недостаточная система

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

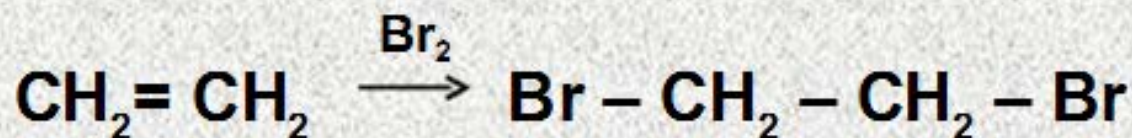
Химические реакции могут классифицироваться по разным принципам. Для многих органических реакций наиболее важная классификация по следующим признакам:

I. По изменению числа частиц в ходе реакций (т.е. по результатам проведения). В соответствии с этим признаком различают:

1. Реакции присоединения:



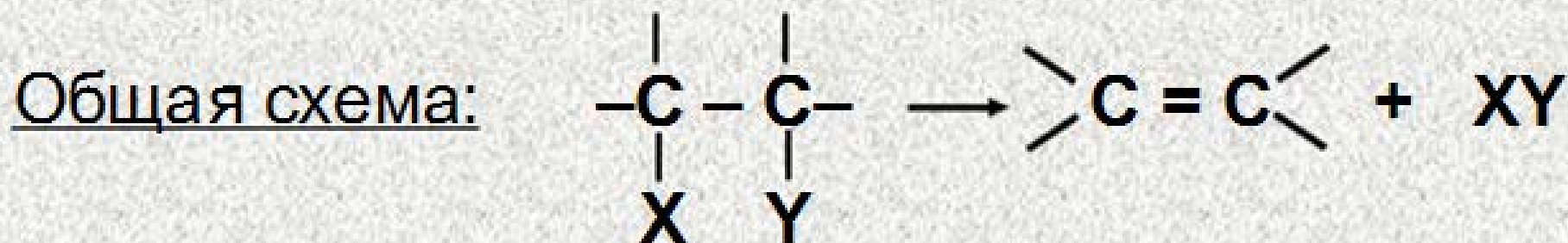
Пример:



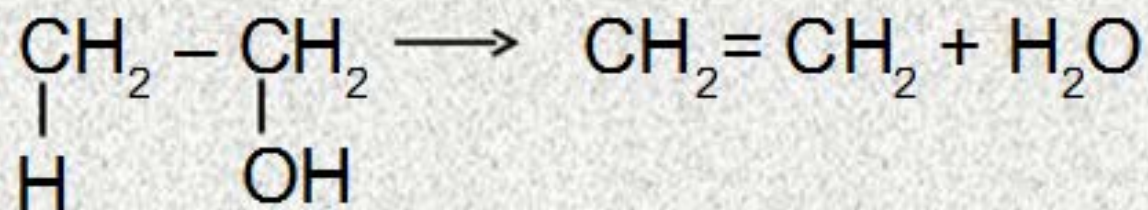
2. Реакции замещения:



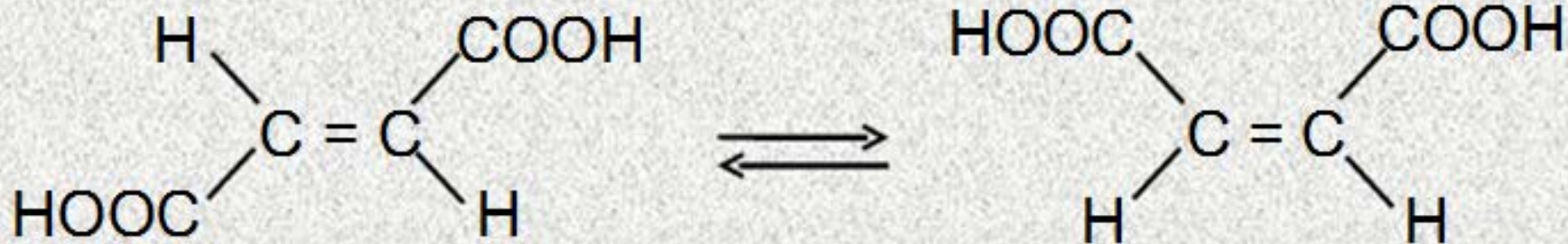
3. Реакции отщепления (элиминирования):



3. Реакции отщепления (пример):



4. Реакции перегруппировки:



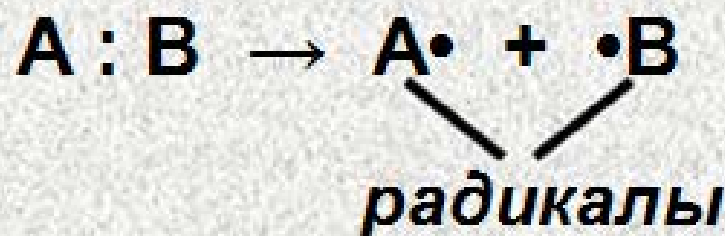
транс-изомер

цис-изомер

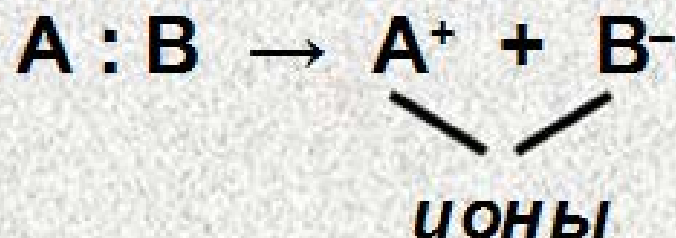
2. ПО ТИПУ РАЗРЫВА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

В этом случае ориентируются на способ разрыва ковалентной связи. Этим способом два:

2.1. Гомолитическое (радикальное) расщепление:



2. 2. Гетеролитическое (ионное) расщепление:



A^+ ЭЛЕКТРОФИЛЫ, B^- НУКЛЕОФИЛЫ

ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

ЭЛЕКТРОФИЛЫ (E^+) - электроно-дефицитные частицы, имеющие центры с пониженной электронной плотностью.

Классификация: **сильные и слабые**

Сильные электрофилы:

протон (H^+), ионы металлов (Mn^+), частицы, имеющие вакантные орбитали (кислоты Льюиса: $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , $SbCl_5$ и т.д.), молекулы кислородных кислот с высокой степенью окисления центрального атома (H_2SO_4 , HNO_3).

Слабые электрофилы:

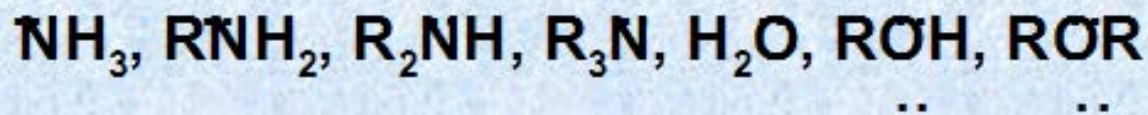
молекулы, относительно невысокое сродство которых к электрону может быть повышено в результате их комплексообразования с сильными электрофилами ($AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 , H^+ , Mn^+), хлорангидриды кислот (CH_3COCl), галогенпроизводные углеводородов (C_2H_5I , C_3H_7Br), алкены.

НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАГЕНТЫ

Нуклеофилы – частицы, имеющие центры с повышенной электронной плотностью.

Сильные нуклеофилы:

анионы с высоким сродством к протону, т.е. анионы слабых кислот (CH_3O^- , OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, NH_2^- , H^- , HS^- , HCO_3^- , CH_3COO^-) и молекулы, содержащие атомы с неподеленной электронной парой



Слабые нуклеофилы:

анионы более или менее сильных кислот (Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , CNS^- , H_2PO_4^-), молекулы с гетероатомом, неподеленные электронные пары которого участвуют в сопряжении с соседними молекулами π -орбиталями ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – фенол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ – дифениламин), а также катионы с неподеленными электронными парами (H_3O^+ , ROH_2^+ и др.)

УСТОЙЧИВОСТЬ РАДИКАЛОВ И ИОНОВ

Согласно законам физики, устойчивость заряженной системы повышается при распределении заряда.

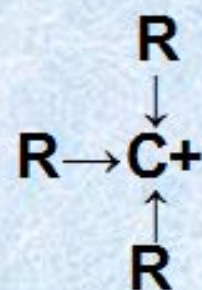
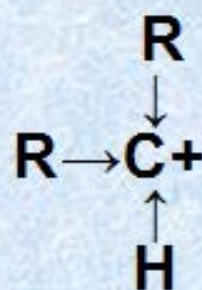
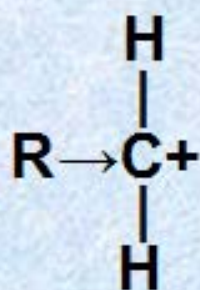
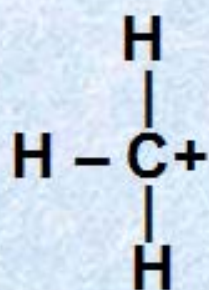
Приложение этого закона к оценке устойчивости радикалов и ионов означает:

чем лучше рассредоточен (делокализован) неспаренный электрон или электрический заряд, тем устойчивее радикал или ион.

В рассредоточении электрического заряда (электронов) большую роль играют **полярные электронные эффекты** заместителей:

индукционный и мезомерный эффекты.

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

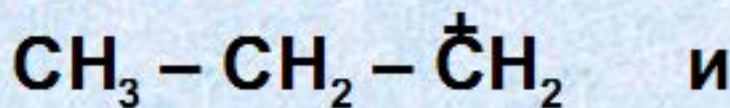


Алкильная группа ($\text{R} \rightarrow$), связанная с атомом углерода, несущим положительный заряд, стремится подать электроны на этот атом углерода (+I – эффект) и, таким образом, в какой-то мере погасить (уменьшить) его положительный заряд; при этом сама алкильная группа становится в какой-то степени положительно заряженной.

Это распределение заряда стабилизирует карбкатион, поэтому устойчивость их повышается в направлении от метильного к третичному карбкатиону.

УСТОЙЧИВОСТЬ КАРБКАТИОНОВ

ДРУГОЙ ПРИМЕР:

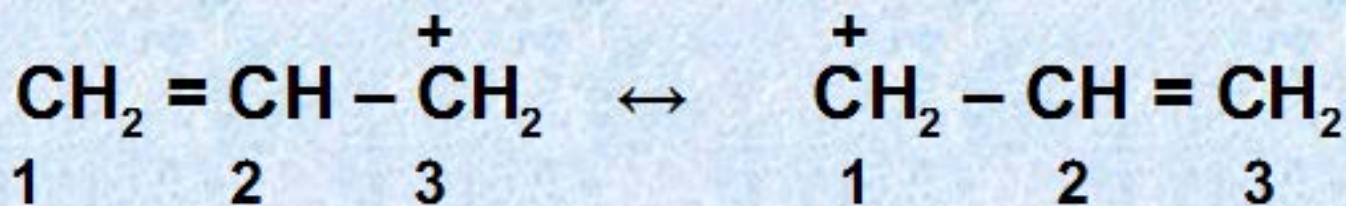


пропил-катион



аллил-катион

Какой катион устойчивее? В аллил-катионе за счет мезомерного эффекта (сдвиг π -электронов) делокализация положительного заряда выше: его можно представить в виде двух мезомерных структур:



III. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ ПО МЕХАНИЗМУ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

Это наиболее сложный тип, классифицирующий реакции. Он соответствует двум предыдущим.

По результату:

1. Замещение (**S**)
2. Присоединение (**A**)
3. Отщипление

По электронной природе реагента:

1. Электрофильные (**E⁺**)
2. Нуклеофильные (**:Nu⁻**)
3. Радикальные (**R**)

IV. Классификация реакций по частным признакам.

- Гидратация (реакция присоединения воды);

- Гидрогалогенирование (реакция присоединения галогеноводорода);

- Дегидратация (реакция отщепления воды);

- Дегидрогалогенирование (реакция отщепления галогеноводорода) и др.