

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)

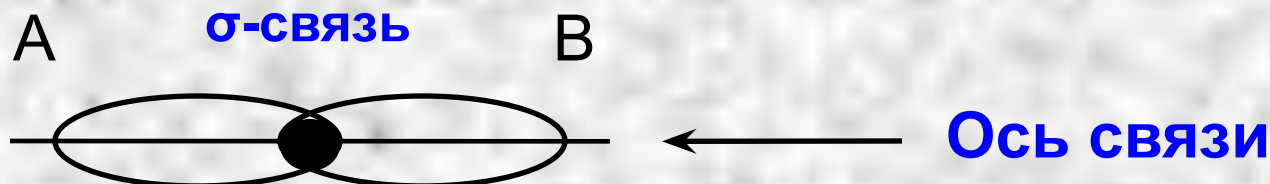
ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СОЕДИНЕНИЯХ

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ (I-эффект)

«Тот эффект, который оказывает атом или группа атомов на электронную плотность у соседнего центра и который обусловлен электроотрицательностью атома, называется индуктивным эффектом». Он действует через σ -связи.

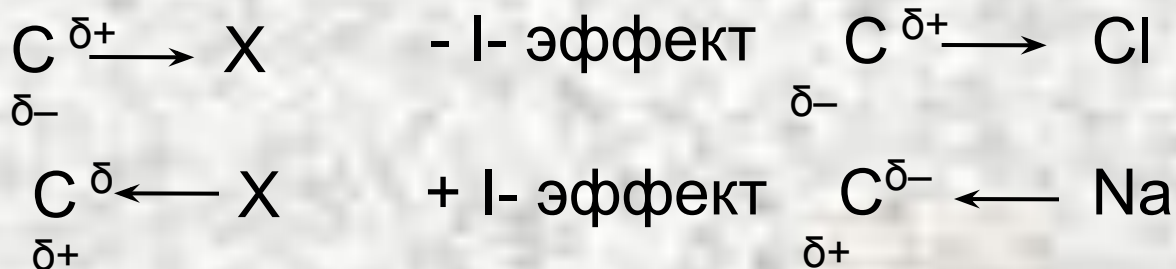
Возникновение этого эффекта связано с тем обстоятельством, что распределение электронной плотности ковалентной связи между разными атомами почти никогда не бывает равномерным (симметричным). **Обычно электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому.**

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ



Индуктивный эффект можно определить и так. «I-эффект – это смещение электронной плотности по σ -связи». Обычно точкой отсчёта служит C—H связь. Она практически не полярна ($I=0$)

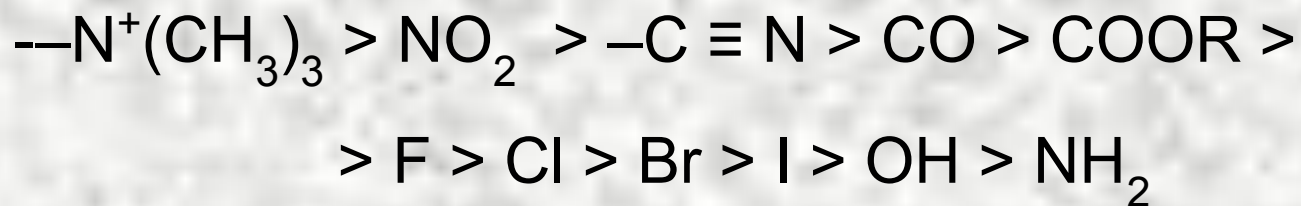
Примеры индуктивного эффекта:



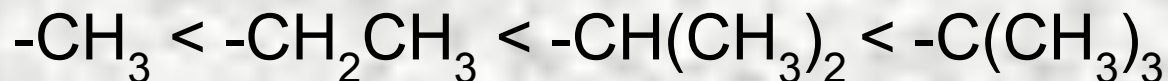
ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

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

- I-эффект:



+ I-эффект:

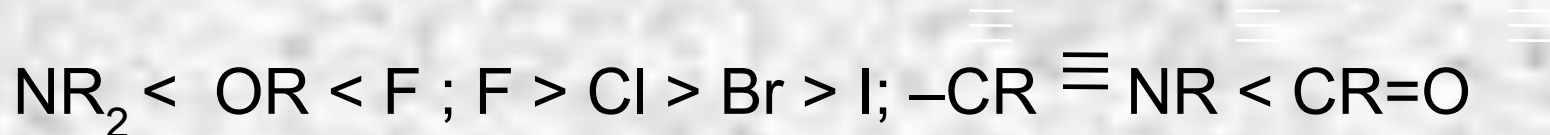


ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Существует ряд правил для определения направления величины индуктивного эффекта:

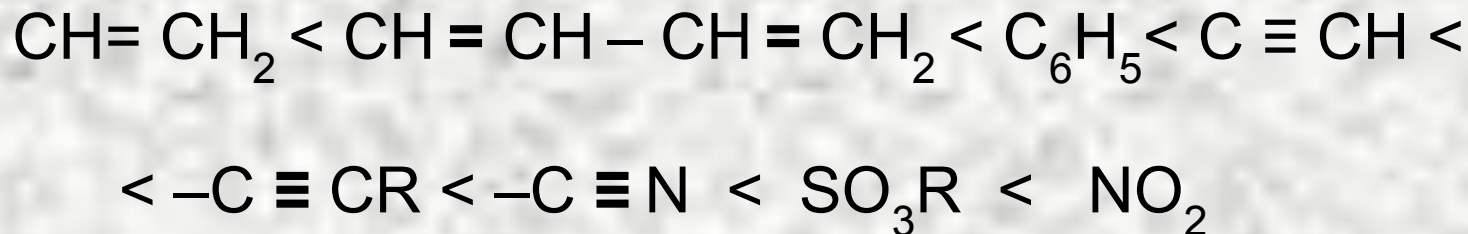
Чем больше **I-эффект**, тем больше заряд заместителя $-N^+(CH_3)_3$, $-O^+R_2$

Отрицательный индуктивный эффект тем больше, чем выше электроотрицательность, входящего в состав заместителя гетероатома:



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Отрицательный индуктивный эффект тем больше, чем больше ненасыщенность заместителей:



Положительный индуктивный эффект тем больше, чем меньше электроотрицательность заместителя:



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Мезомерный эффект. Если индуктивный эффект действует через σ -связи (в насыщенных соединениях), то мезомерный эффект проявляется в ненасыщенных соединениях, т.е. в молекулах, содержащих π -связь. Электроны π -связи обладают большей подвижностью, по сравнению с электронами σ -связи, поэтому они легче смещаются под влиянием внешнего воздействия и передаются на большие расстояния. Особенность его величины выражена в сопряженных системах (системы с чередующимися двойными и одинарными связями).

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Поскольку М-эффект действует через π -связи, а также через неподелённые электронные пары), то ему можно дать такое определение: **«М-эффект – это эффект, заключающийся в смещении π -электронов или неподелённых электронных пар»**. Направление мезомерного эффекта может совпадать, может не совпадать с направлением индуктивного эффекта.

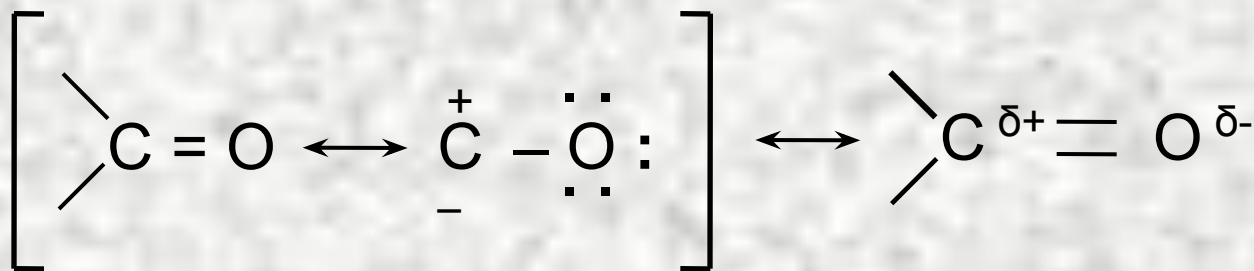
Для обозначения электронной плотности в молекуле, содержащую π -связь чаще приходится встречать не одну, а несколько **граничных** (канонических) структур, которые показывают возможное предельное распределение электронной плотности в частице, но которые могут на самом деле не реализовываться.

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

M-эффект

Граничные структуры таким образом могут быть нарисованы, но в действительности они не существуют. Истинная (реальная) молекула (частица) представляет собой резонансный гибрид вот этих граничных структур.

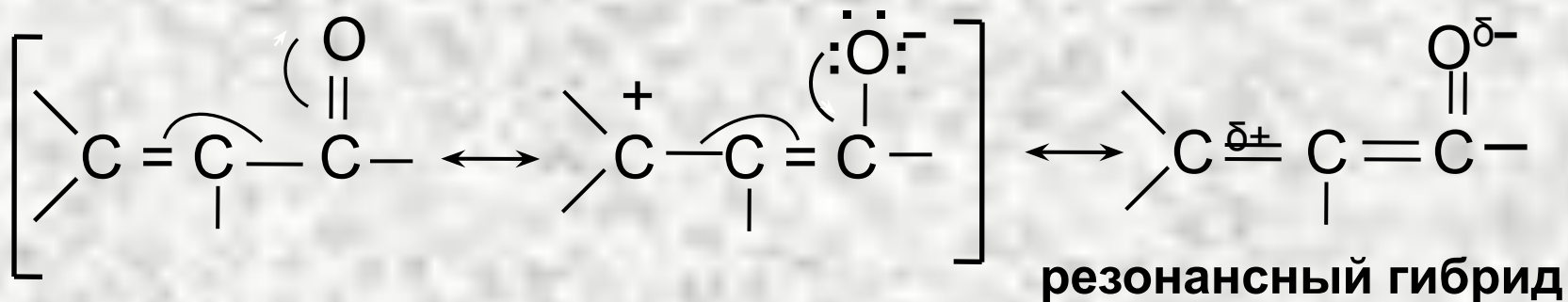
Например, распределение электронной плотности в карбонильной группе (СО-группе) можно представить двумя граничными структурами:



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

M-эффект

Другой пример — распределение электронной плотности в сопряженной системе:



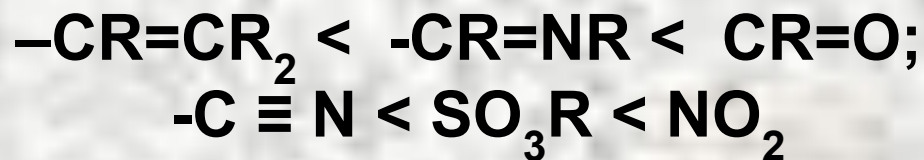
ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Для определения величины и знака мезомерного эффекта существует ряд правил:

1. **Величина М-эффекта** растет с увеличением заряда заместителя. Ионы проявляют поэтому очень сильный **М-эффект**:



2. – **М эффект** заместителей будет тем сильнее, чем больше Э.О. имеющихся в заместителе гетероатомов:



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

3. + М-эффект будет тем больше, чем меньше э.о. соответствующего гетероэлемента:



исключением являются галогены:



Для –М эффекта:

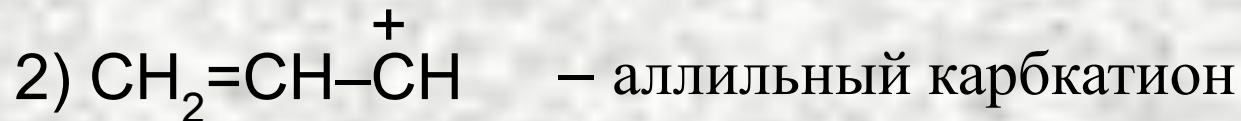


ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

М-эффект

Мезомерный эффект играет очень важную роль в реакционной способности частиц. Наличие протяжённого М-эффекта может приводить к повышению устойчивости промежуточной реакционноспособной частицы (карбокатионов, карбанионов, радикалов).

Пример:



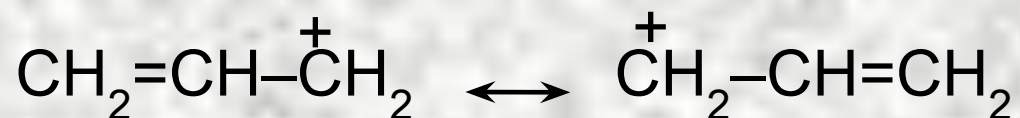
Какой карбкатион устойчивее?

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Ответ на

пример:

У аллильного карбкатиона стабильность больше, так как его заряд рассредоточен между атомами углерода. У пропильного катиона такой возможности нет:

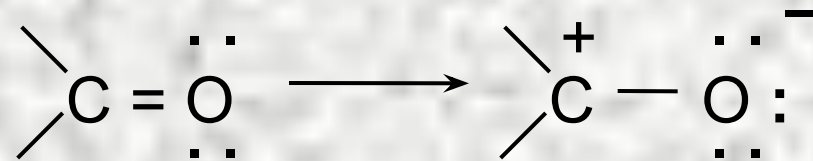


аллильный карбкатион

дольше существует, больше возможности вступить в реакцию

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Один из физических законов гласит, что устойчивость заряженной частицы повышается при рассредоточении заряда.



Чтобы разделить заряды нужно сообщить энергию.

КОНЦЕПЦИЯ РЕЗОНАНСА

Рассмотренные выше представления о распределении электронной плотности в молекуле с π -связями составляют основу теории Резонанса. Коротко суть теории Резонанса заключается в следующих положениях:

1) Если молекула может быть представлена 2-мя или более граничными структурами, отличающимися лишь распределением электронов (ядра остаются на месте), то возможен резонанс (реальная молекула в этом случае представима в виде гибрида нескольких граничных структур).

2) Резонанс будет тем существенней, чем ближе по энергии участвующие в резонансе граничные структуры. Вклад граничной структуры в резонансный гибрид зависит от её устойчивости:

3) *Резонансный гибрид стабильнее чем любая из участвующих в резонансе структур.* Такое увеличение устойчивости называют **энергией резонанса**. Чем ближе по устойчивости резонирующие структуры тем больше энергия резонанса.

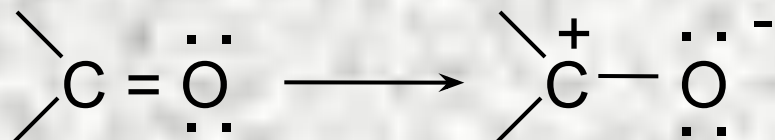
КОНЦЕПЦИЯ РЕЗОНАНСА

Критерии устойчивости граничных (канонических) структур:

- Наличие в молекуле минимального числа неспаренных электронов
- Локализация заряда (более устойчивой является структура, в которой «+» заряд локализован на менее электроотрицательном атоме, а «-» заряд на более электроотрицательном атоме)

Критерии устойчивости граничных (канонических) структур:

- Степень разделения заряда (структура с разделёнными зарядами менее устойчива, чем структура с неразделёнными зарядами)



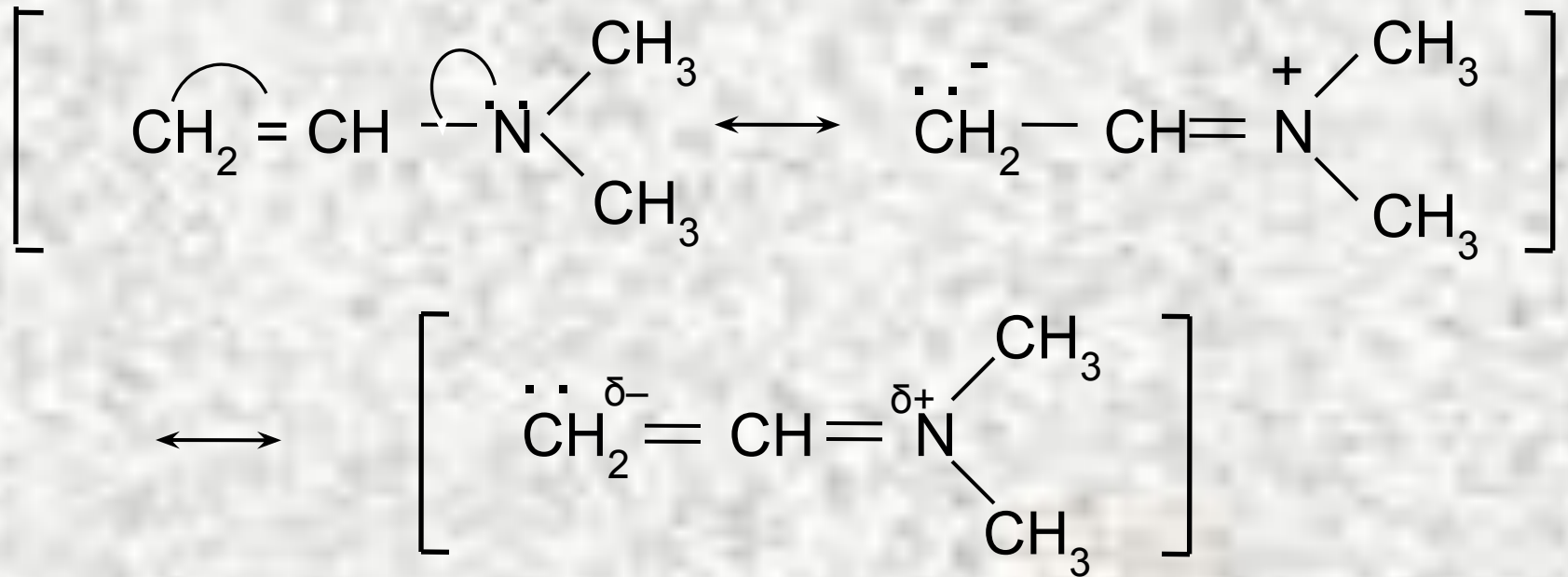
Вклад первой структуры больше, чем вклад второй структуры в резонансный гибрид

- Полнота или неполнота заполнения октета (структура, в которой все атомы имеют октетную электронную оболочку, более устойчива по сравнению с структурой, в которой правило октета не выполняется)

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Пример

1. Написать все возможные граничные структуры, находящиеся в резонансном состоянии
2. Изобразить структуру гибридного резонанса в соединении



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Теория резонанса

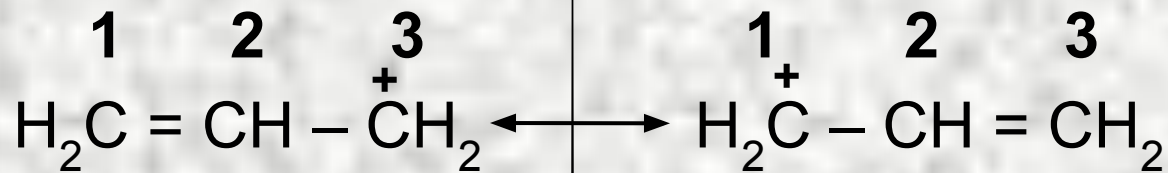
Под термином "РЕЗОНАНС" следует понимать способ изображения молекулы, который применяется в том случае, когда для адекватного (точного) описания данного соединения не может быть использовано единственное электронное распределение.

В теории резонанса реальную молекулу представляют как гибрид структур, которые могут быть нарисованы, но сами по себе в действительности не существуют.

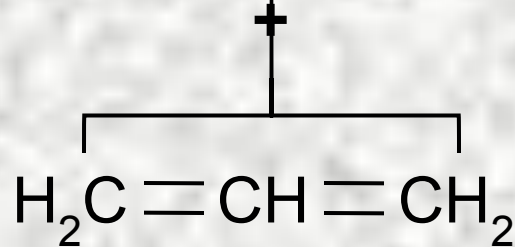
Эти гипотетические структуры называют **резонансными** (каноническими, граничными) структурами.

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Например: аллил-катион можно представить двумя резонансными структурами:



Положительный заряд «размазан»:



ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Положения теории резонанса

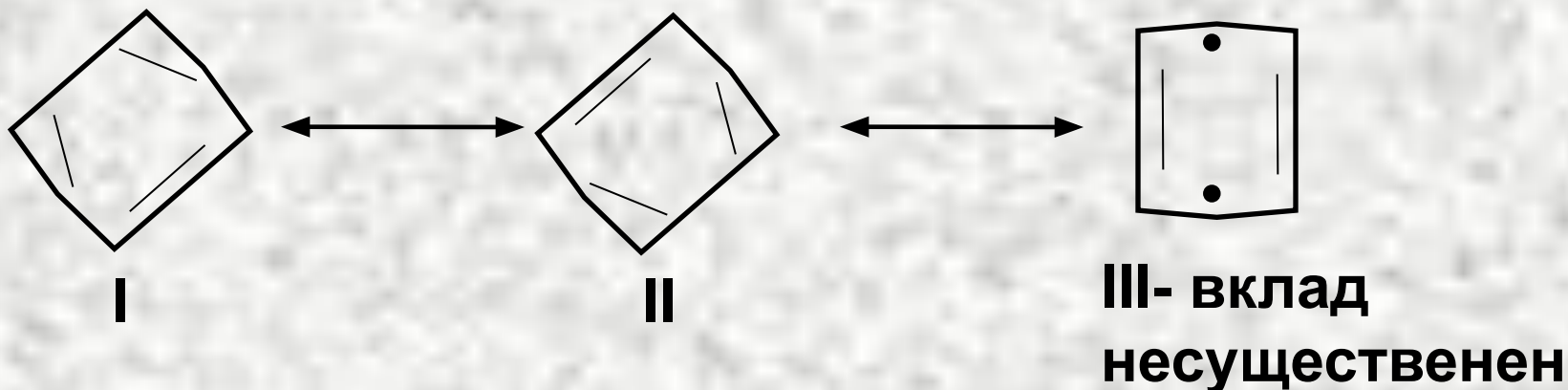
1) Если молекула может быть представлена двумя или более структурами, отличающимся только распределением электронов, т.е. структурами, в которых расположение атомных ядер одинаково, то становится возможным резонанс. Реальная молекула представляет собой гибрид этих структур и не может быть удовлетворительно представлена ни одной из них.

2) Хотя каждая из структур вносит свой вклад в гибрид наилучшее приближение к гибриду дают структуры с наименьшей энергией: чем устойчивее структура (с меньшей энергией), тем значительнее её вклад.

ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА (продолжение)

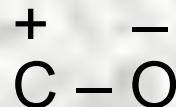
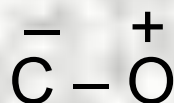
Из этих положений следует:

2.1. Все структуры, вклады которых существенны, должны располагать одинаковым (наименьшим) числом неспаренных электронов



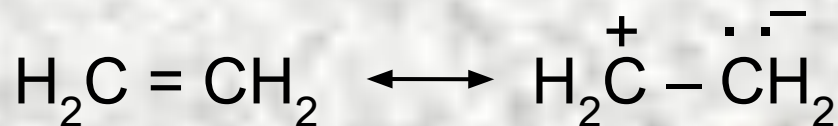
ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА (продолжение)

2.2. Локализация заряда: из двух структур с разделёнными зарядами более устойчивой будет та структура, у которой "-" заряд будет расположен на более э.о. атоме:



более устойчива

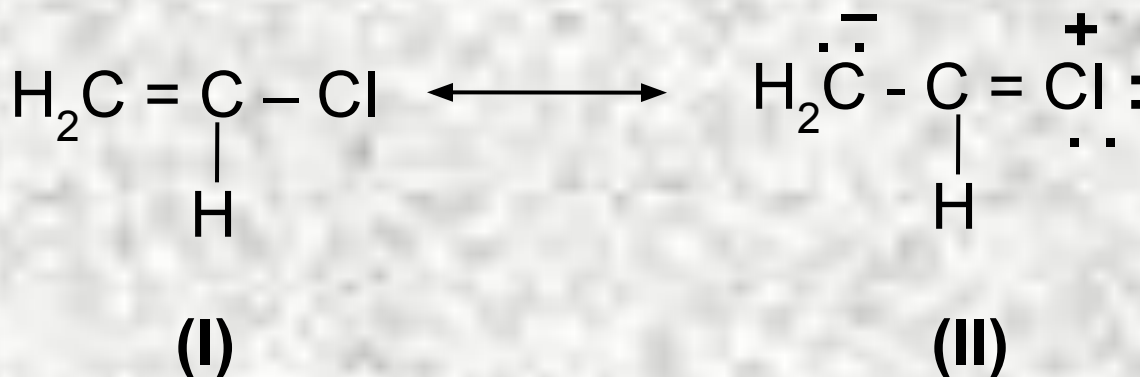
2.3. Чем больше степень разделения зарядов в граничной структуре, тем меньше значение этой структуры для описания резонансного гибрида:



более устойчива

ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА (продолжение)

2.4. Соблюдение правила октета (полнота или неполнота заполнения октета):



Несмотря на то, что в структуре II «+» заряд расположен на более э.о. атоме, вклад этой структуры будет более существенным, так как соблюдается правило октета: в валентной оболочке атома Cl находится четыре пары электронов (две неподелённые и две связывающие).

Иногда реальный гибрид изображают наиболее устойчивой структурой.

ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ РЕЗОНАНСА

(продолжение)

ПОЛОЖЕНИЕ 3.

*Резонансный гибрид стабильнее чем любая из участвующих в резонансе структур. Такое увеличение устойчивости называют **энергией резонанса**. Чем ближе по устойчивости резонирующие структуры тем больше энергия резонанса.*

ПОЛЯРНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

РЕЗОНАНС (задания)

