ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

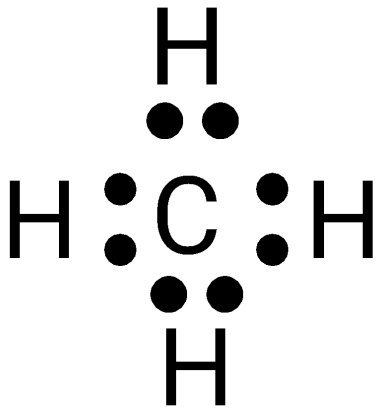
Химическая связь **– это совокупность сил, удерживающих два или более атомов в химически устойчивой многоатомной системе (молекуле)**

Г.Льюис – **образование химической связи предполагает обобществление электронов**

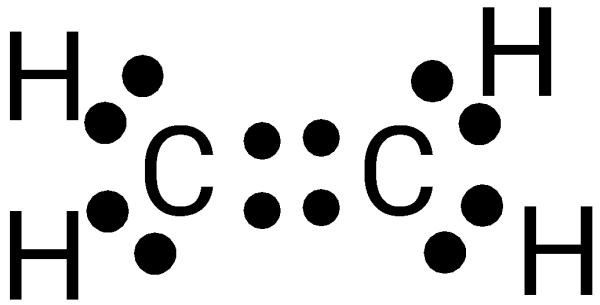
Правило октетов Льюиса **– при образовании химических связей каждый атом стремится дополнить свою электронную оболочку до оболочки инертного газа, т.е. до 2 или 8 электронов.**

По Льюису молекулы метана, этилена и ацетилена следовало изображать так:

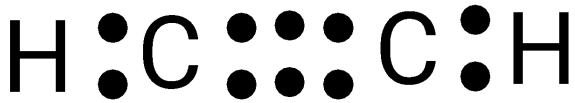
CH_4



$CH_2{=}CH_2$



$HC{\equiv}CH$



Ковалентная связь

- связь образуется не за счет электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, а в следствие появления пары (двух) электронов, общей для двух атомов

Метод МО показывает

- ***Природа*** **сил, обуславливающих** ***химическую связь,*** **носит** **электрический характер**
- **Движущей силой образования химической связи является снижении потенциальной энергии системы**
- **На возникновение химической связи влияют взаимодействия всех электронов со всеми ядрами**
- **Связь может осуществляться и одним электроном**

Для образования МО из АО необходимы следующие условия

- Близкие энергии АО
- АО должны перекрываться максимальным образом
- АО должны иметь одинаковую симметрию относительно оси образующейся связи

Классификация МО (типы химических связей)

1. **По способу комбинирования АО различают связи:**

   - связывающие МО

   - разрыхляющие МО

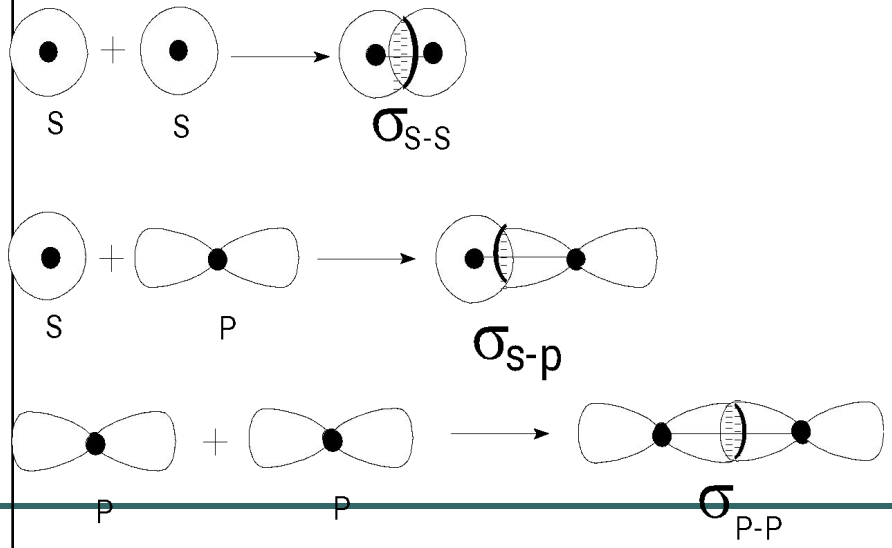
2. **<u>По способу перекрывания АО различают</u>:**

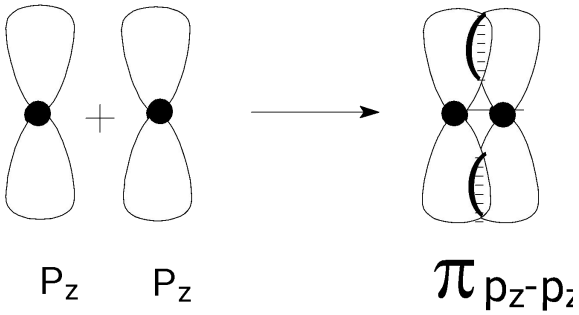
   - σ –связи

   - π – связи

ХАРАКТЕРИСТИКИ *σ*- И *π*-*связей*

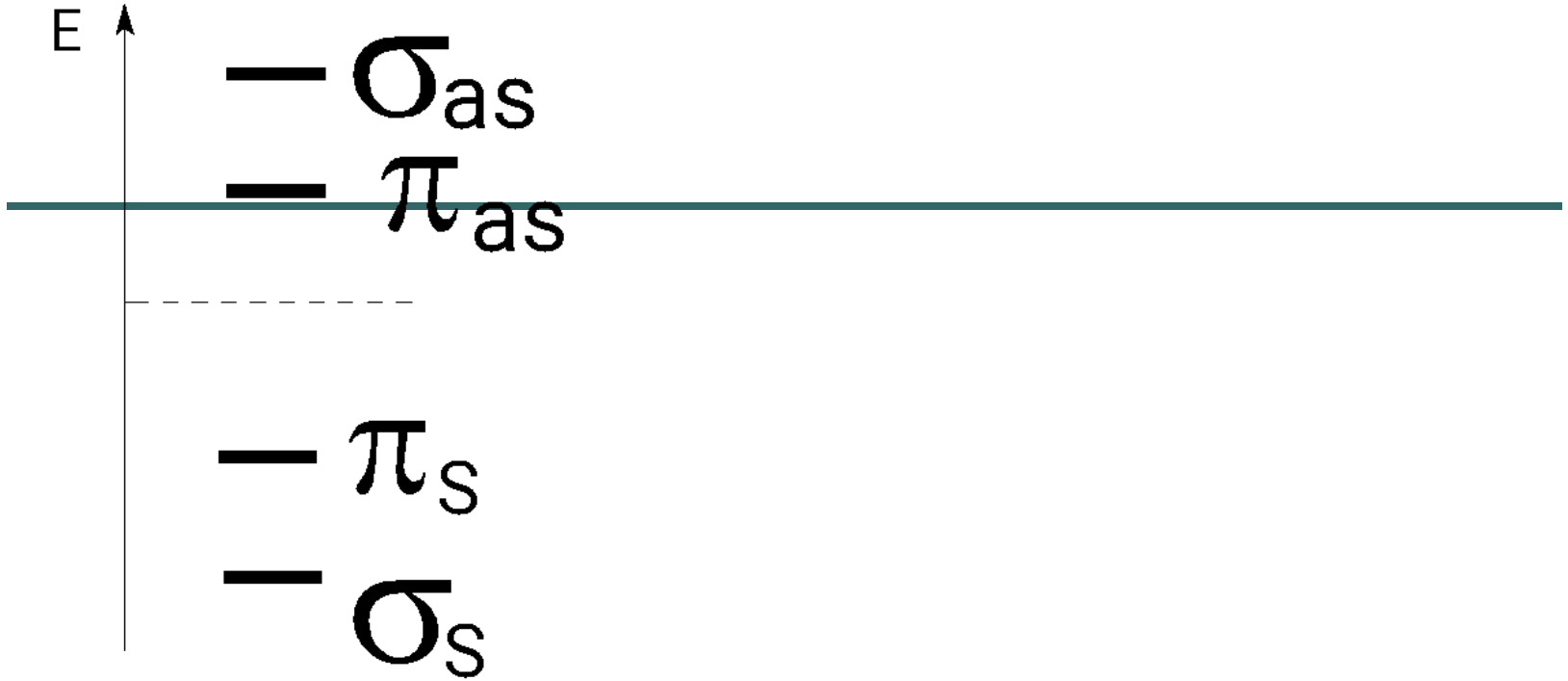
	σ-МО	*π-МО*
1	**Образуются при <u>осевом</u> перекрывании**	**Образуются при <u>боковом</u> перекрывании**





2	**Электронное облако сконцентрировано между ядрами,**	**Электронное облако расположено**
	максимум электронной плотности находится на линии, соединяющей центры атомов	**симметрично относительно узловой плоскости, проходящей через межъядерную ось**

3	**Степень осевого перекрывания АО значительно больше, чем бокового**	**Степень бокового перекрывания АО значительно больше, чем осевого**



$$\triangle \sigma_s - \sigma_{as} >> \triangle \pi_s - \pi_{as}$$

СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ТИПЫ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

- ***Ковалентная связь (КС) – связь которая образуется за счет обобществления электронной пары.***
- Два способа образования ковалентной связи:
  - **Коллигация**
  - **Координация**

Коллигация

- **При образовании КС способом коллигации каждый атом дает по *одному электрону* для образования общей пары электронов**

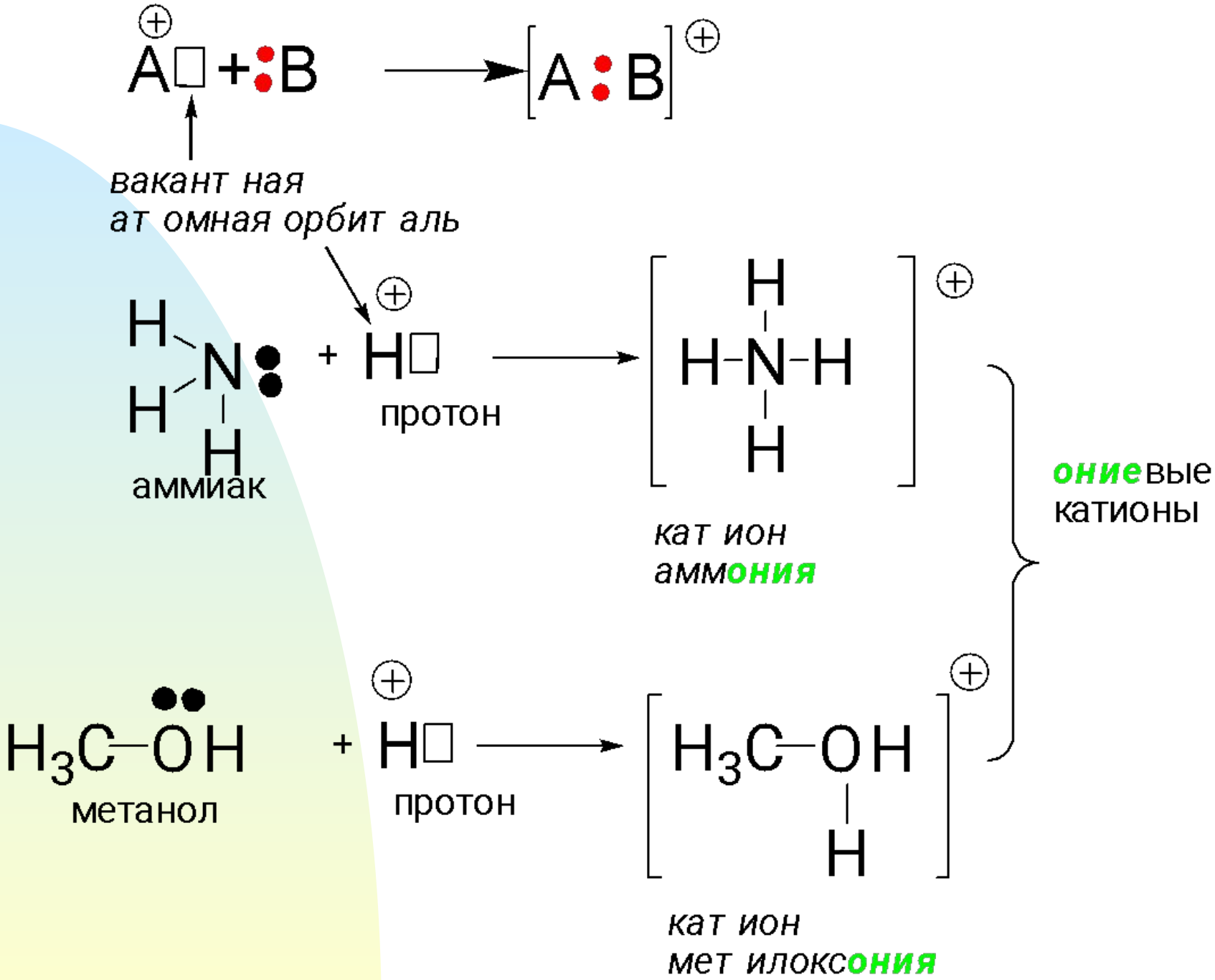
$$A^{\bullet} + B^{\bullet} \longrightarrow A{:}B$$

$$H_3C^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_3 \longrightarrow H_3C{:}CH_3$$

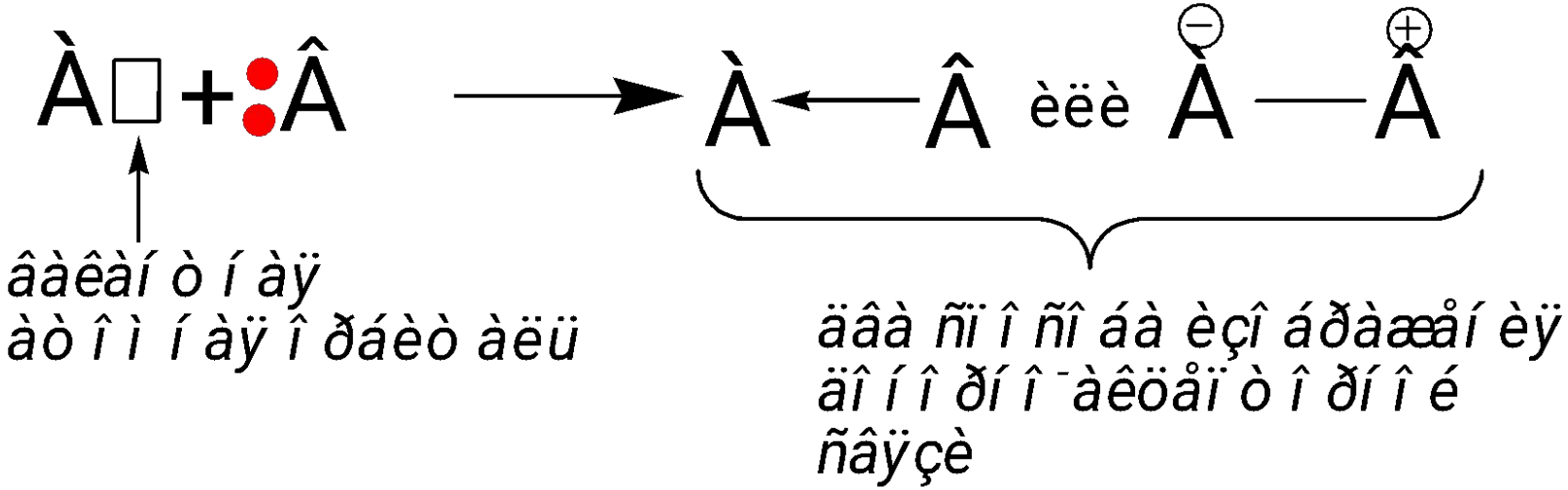
$$H^{\bullet} + {}^{\bullet}H \longrightarrow H^{\bullet}H$$

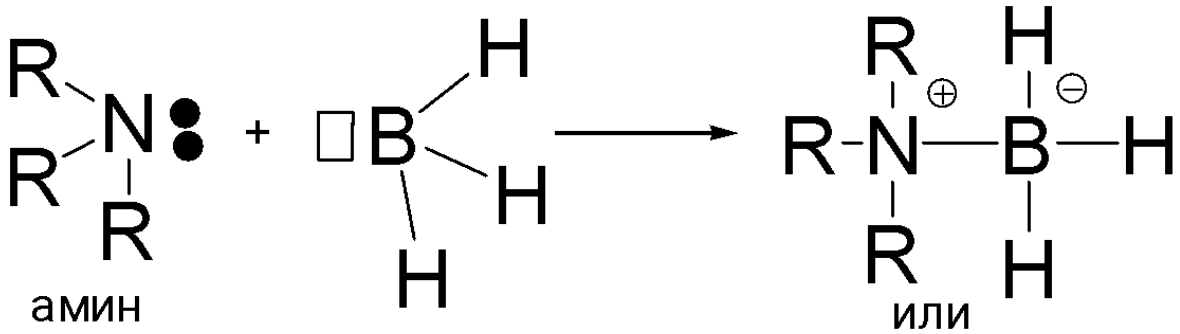
.*Координация*

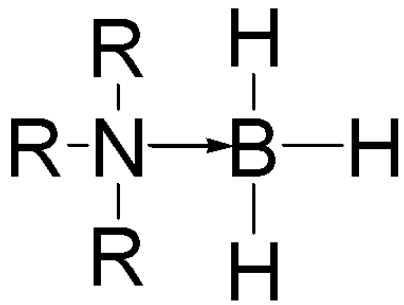
- **При образовании КС методом координации возможны 2 варианта**
  - **А) Происходит передача *электронной пары* для катиона на его вакантную орбиталь с образованием *ониевого* катиона**

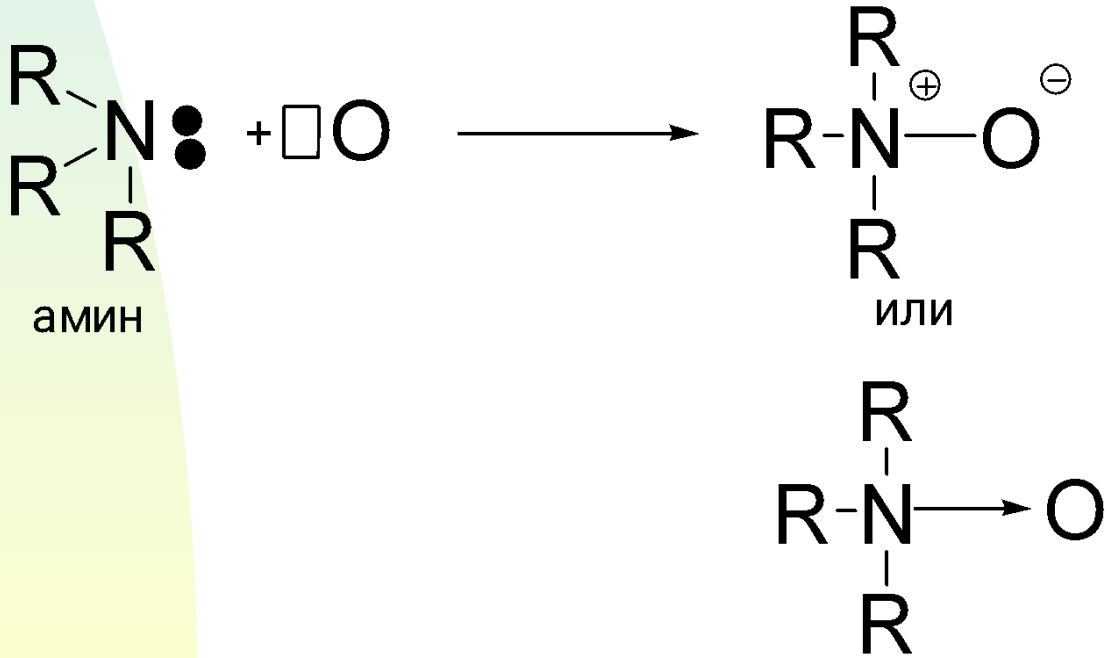

вакант ная
ат омная орбит аль
аммиак
протон
кат ион
амм**ония**
метанол
протон
кат ион
мет илокс**ония**
ониевые
катионы

Б) Атом-донор передает электронную пару атому-акцептору на его вакантную орбиталь:




амин
или




амин
или

- Донорно-акцепторную связь называют ***биполярной*** или ***семиполярной***, т.к. она образуется **из двух нейтральных частиц**

ХАРАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ

E_D

- **Это энергия, необходимая для разрыва связи с образованием атомов или радикалов**

Она равна энергии образования химической связи (ХС) из атомов при их сближении из бесконечности на достаточно близкое расстояние.

- **E_D – выражается в ккал/моль или кДж/моль**
- **E_D – является мерой прочности связи**

Например:

- **I-I - не прочная связь, E_D = 150,72 кДж/моль**
- **H-F – очень прочная, E_D = 565, 2 кДж/моль**

Прочность связи может быть рассчитана по методу МО, как сумма (Σ) энергий двух электронов на связывающей орбитали молекулы H_2 будет равна

- $E_{H_2} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$

Σ энергий двух атомных орбиталей

- $E_a = 2\alpha$
- $E_D = E_{H_2} - Ea = 2\beta$

Средняя энергия связи

Средняя энергия связи (Eср) в молекулах с одинаковыми связями А-В определяется как частное от деления теплоты образования соединения из атомов (ΔHа) на число связей А-В.

Для метана (CH_4)

ΔH_a = 1660 кДж/моль

$E_{ср}$C-H = 1660 / 4 =415 Дж/моль

$E_{ср}$ – приблизительная величина, получаемая расчетным путем, исходя из предположения, что все связи данного типа обладают одинаковой проиностью.

Для двухатомных молекул $E_{ср} = E_D$, в случае многоатомных - они могут сильно различаться

Соединение	E_D, кДж/моль	$E_{ср}$, кДж/моль	Соединение	E_D, кДж/моль	$E_{ср}$, кДж/моль
$H_3C \bullet\!\sim\!\bullet H$	427,4	415	$H_3C \bullet\!\sim\!\bullet CH_3$	347,8	338
$H_3C-CH(CH_3)\bullet\!\sim\!\bullet H$	372,9		$H_3C \bullet\!\sim\!\bullet HC(CH_3)-CH_3$	310,0	
$H_3C-C(CH_3)_2\bullet\!\sim\!\bullet H$	356,1		$(CH_3)_3C \bullet\!\sim\!\bullet C(CH_3)_3$	251,4	
$H_2C=HC-H_2C \bullet\!\sim\!\bullet H$	322,6				

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ ИЗ АТОМОВ ΔНа

- **Это энергия, выделяющаяся при образовании всех связей в молекуле.**

ΔНа – это аддитивная величина, является мерой термодинамической (*т.д.-кой*) устойчивости молекулы,

чем она больше, тем устойчивее молекула

$$\Delta Ha^{расч.} = \Sigma E_D \text{ или } \Delta Ha^{расч.} = \Sigma Eср$$

$\Delta Ha^{эксп.}$ определяют по закону Гесса из теплот сгорания ΔH_C

ДЛИНА СВЯЗИ и ПОРЯДОК СВЯЗИ

- **Длина связи** – равновесное расстояние между центрами ядер атомов, образующих связь (r_{AB}). Для связи, образованной одинаковыми атомами

$$r_{AA} = 2r_A,$$

где r_A – ковалентный радиус атома

- **В общем случае длина любой ковалентной связи равна сумме (= Σ) ковалентных радиусов, составляющих её атомов.**
- **Однако, если связь сильно полярная, то длина связи несколько < Σ ковалентных радиусов**

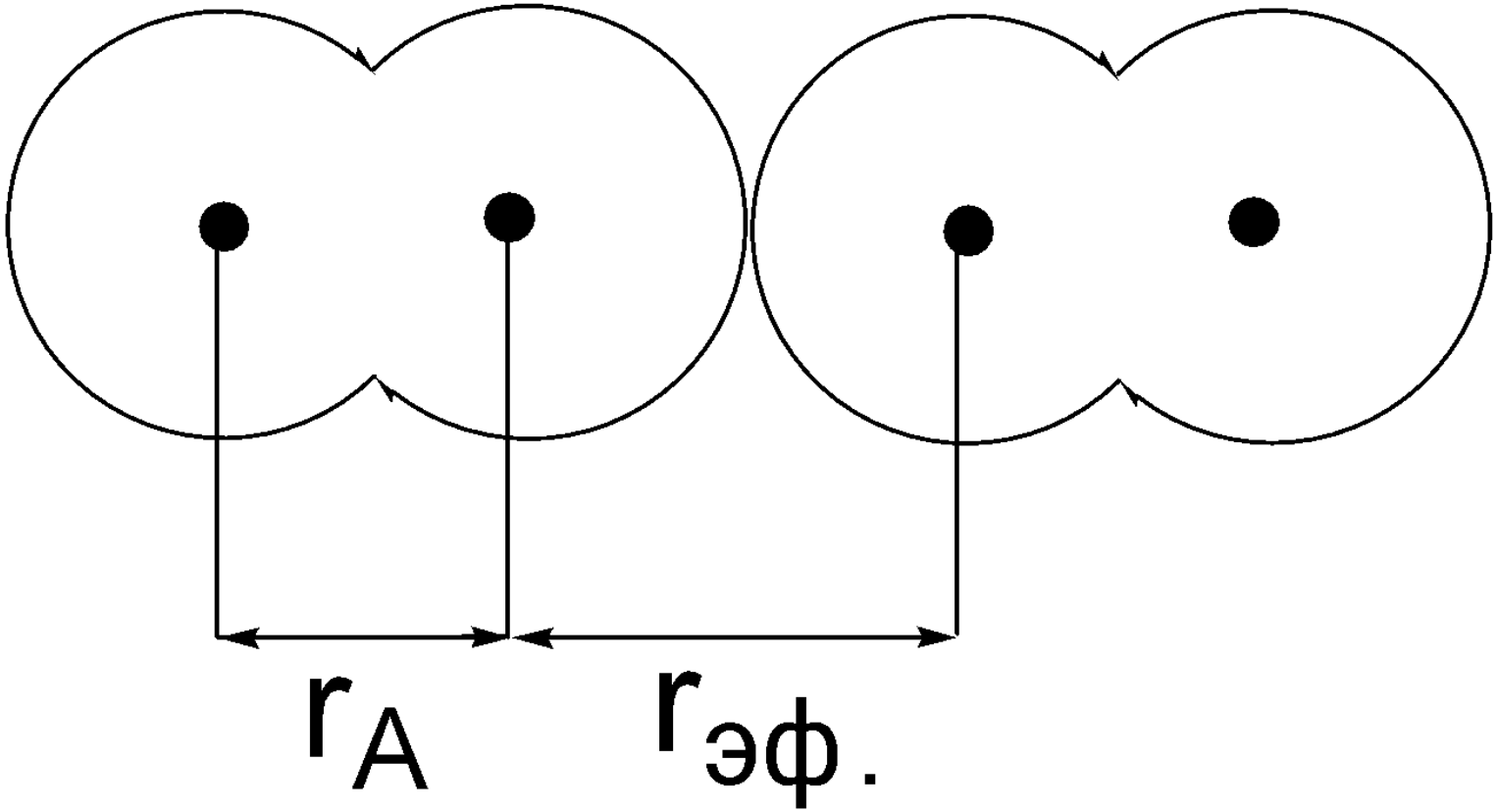
$$r_{AB} = r_A + r_B - 0{,}09(\chi_A - \chi_B),$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.

Ковалентные радиусы являются *функциями от состояния гибридизации атомов и типа АО*, участвующей в образовании связи.
С увеличением *S*-характера АО ковалентный радиус уменьшается.

Связь	*Гибридное состояние атома*	*Длина связи, нм*
C—C	sp^3	0,154
	sp^2	0,134
	sp	0,120
C=C	sp^3	0,109

- ***Радиус эффективного действия*** **(эффективный радиус или радиус Ван-Дер-Ваальса – это наименьшее расстояние , на которое могут при данной температуре (*t*) сблизиться непосредственно не связанные атомы или группы. Для двухатомных молекул он приближается или несколько > двух ковалентных радиусов.**



Для Cl_2 r_A = 0,198 нм

$r_{эф}$ = 0,36 нм

- **Метод МО позволяет оценить кратность связи с помощью такой характеристики как *порядок связи*, который равен сумме вкладов в данную связь каждой занятой МО.**

Величина порядка связи определяется как сумма произведений коэффициентов C_i в уравнении волновой функции на число электронов на данной орбитали.

Суммирование производится по всем занятым МО. Суммарный порядок С-С связи в этилене – 2, ацетилене – 3. Возможен и дробный порядок связи.

- ***Полярность связи*** – ***характеристика связи, описывающая распределение электронной плотности относительно середины расстояния между ядрами связанных атомов. Полярность связи - степень асимметричности ковалентной связи.***

Распределение электронной плотности между ядрами связанных атомов может быть ***симметричным***, если связаны между собой ***однородные атомы*** (Cl-Cl, H-H, H_3C-CH_3 и т.д.).

- **Если связь образована *разными атомами (атомами с разной электроотрицательностью (ЭО)*– распределение электронной плотности становится *асимметричным* относительно центра расстояния между этими атомами. Например: C-O, N-Cl, H-F и т.д.**

Шкала электроотрицательности

Table 1.5 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A
							H 2.1									
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

<1.0 | 1.0 – 1.4 | 1.5 – 1.9 | 2.0 – 2.4 | 2.5 – 2.9 | 3.0 – 4.0

Учебник Щербина А.Э. и др. стр 38

- Мерой полярности связи является разность ЭО (РЭО):

РЭО>2 – ионная связь

РЭО<2 – ковалентная полярная связь

Изображают ковалетную полярную ковалентную связь при помощи символов (дельта)

δ+ и δ-

обозначающих частичный положительный и частичный отрицательный заряды, которые получают атомы в результате связывания с неоднородными атомами ковалентной полярной связью

$$\overset{\delta^+}{C}-\overset{\delta^-}{Cl}$$

- Атом с **<u>большей</u> ЭО** получает знак **<u>δ-</u>**, а атом с **<u>меньшей</u> ЭО** получает знак **<u>δ+</u>**, что показывает,

<u>как смести</u>лась

<u>электронная плотность относительно центра расстояния между атомами.</u>

Ñ→F

Другой способ – вместо линии, обозначающей КС, изображают стрелку, направленную от менее элктроотрицательного атома к более электроотрицательному:

C→F

Характеристикой полярности связи является дипольный момент μ (мю)

$$\vec{\mu} = \overrightarrow{q \cdot r}$$

μ -дипольный момент

q –заряд

r – расстояние между центрами тяжести связанных атомов

μ -векторная величина, единица измерения D (Дебай)

$1D=10^{-18}$ (эл.ст.ед. / см) (СГСЕ)

Для характеристики степени асимметричности электронного облака используется степень ионности связи *i* (%)

$$i = \frac{\mu_{\text{ýêñï.}}}{\mu_{\text{ðàñ÷.}}}$$

$\mu_{\text{ðàñ÷.}}$ **предполагает полное разделение заряда**

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СВЯЗИ

- ***Поляризуемость связи*** **– способность связи изменять свою полярность под воздействием внешнего электрического или магнитного поля.**

Такое поле может возникать в ходе реакции под воздействием реагента, растворителя, катализатора.

- ***<u>Поляризуемость</u>*** **характеризует <u>подвижность</u> электронного облака, что более важно, чем исходное распределение электронной плотности в статическом состоянии (полярность связи).**

Следует отметить, что

- поляризуемость **растет**

1) с увеличением длины связи (увеличением радиусов связанных атомов);

2) кратные связи характеризуются повышенной поляризуемостью по сравнению с простой связью

Мерой поляризуемости является молекулярная рефракция *Rm*

$$R_m = \frac{4\pi}{3} \cdot N_A \cdot \alpha$$

где N_A – число Авогадро,
α - поляризуемость

- R_m является аддитивной величиной и её можно рассчитать как сумму рефракций всех связей, атомов и групп. Существуют таблицы молекулярных рефракций.
- В некоторых случаях наблюдается значительное увеличение наблюдаемой рефракции по сравнению с расчетной (*экзальтация рефракции*)

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СВЯЗИ (σ- и π-связи). ГИБРИДИЗАЦИЯ

- ***ЛОКАЛИЗОВАННАЯ СВЯЗЬ*** **означает, что валентная пара электронов находится в поле притяжения ядер только двух связанных между собой атомов в молекуле, т.е. локализована в небольшой области пространства.**
- **Электронная конфигурация внешнего электронного уровня атома углерода** $2s^2 2p^2$. **Т.к. на *p*- орбитали присутсвует 2 электрона, то валентность углерода могла быть равна двум.**
- ***Валентность атома углерода равна 4***

- **Допускается, что атом углерода при образовании химических связей переходит в возбуждённое состояние:**
- **Затраты энергии компенсируются образованием дополнительно двух связей.**

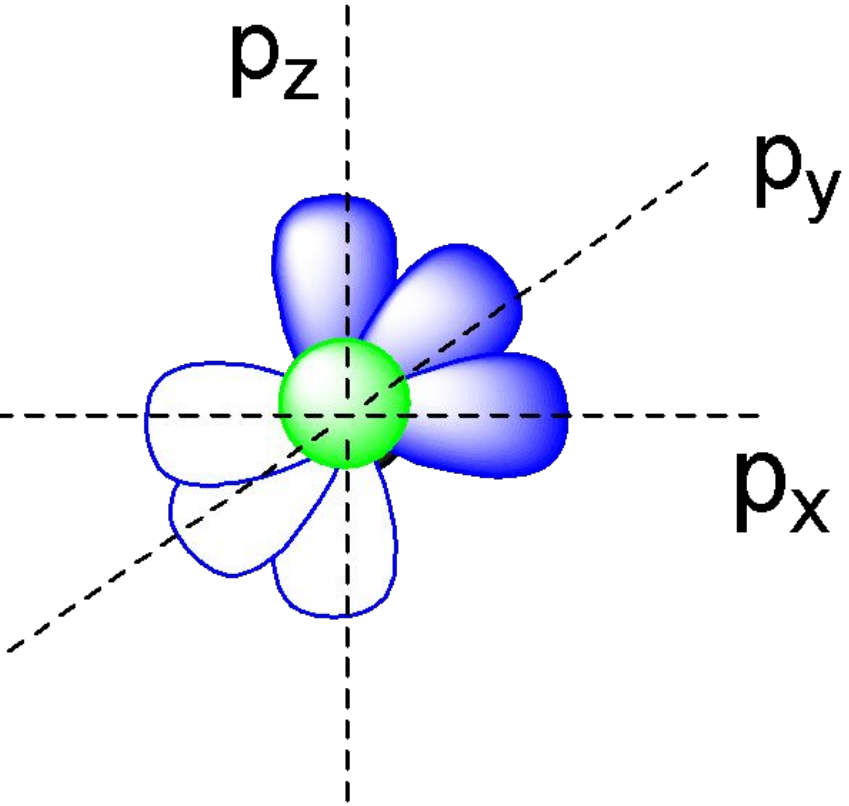
$$C \longrightarrow C^{*}$$

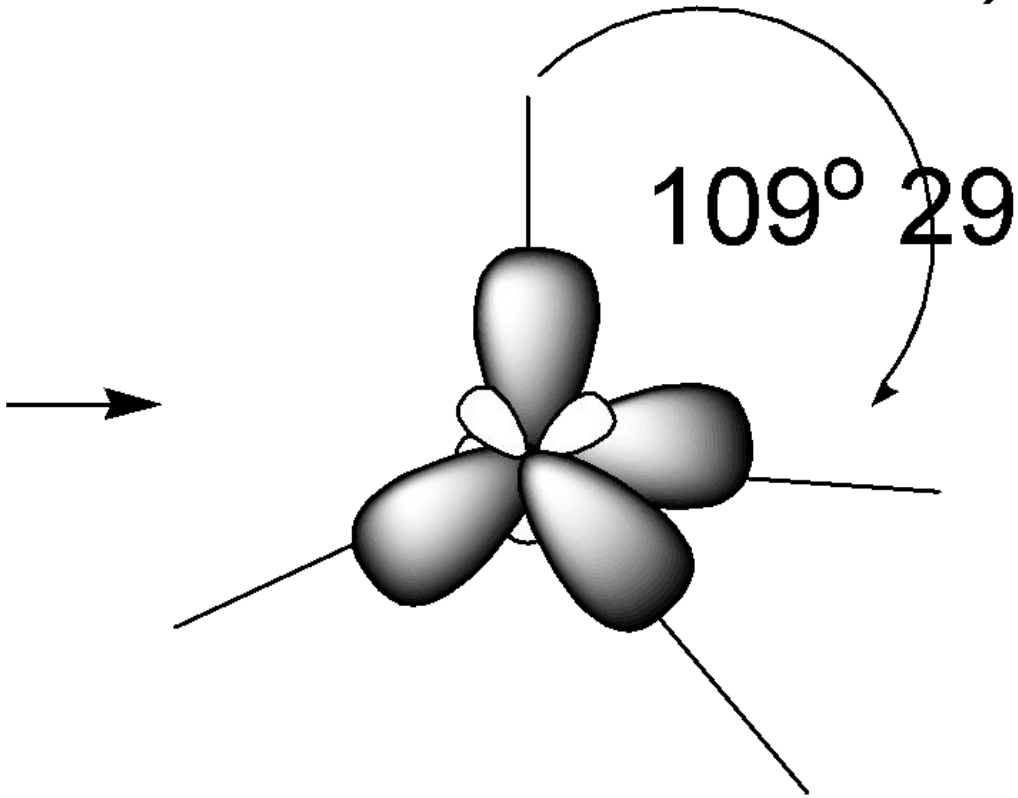
$$1s^2\,\underbrace{2s^2\,2p^2}_{\text{основное состояние}} \longrightarrow 1s^2\,\underbrace{2s^1\,2p^3}_{\text{возбуждённое состояние}}$$

- КАКИЕ ОРБИТАЛИ (S ИЛИ P) ПРИНИМАЮТ УЧАСТИЕ В ОБРАЗОВАНИИ СВЯЗЕЙ АТОМА УГЛЕРОДА?

- РАВНОЦЕННЫ ЛИ ВСЕ ЧЕТЫРЕ СВЯЗИ С-Н В МОЛЕКУЛЕ CH_4?

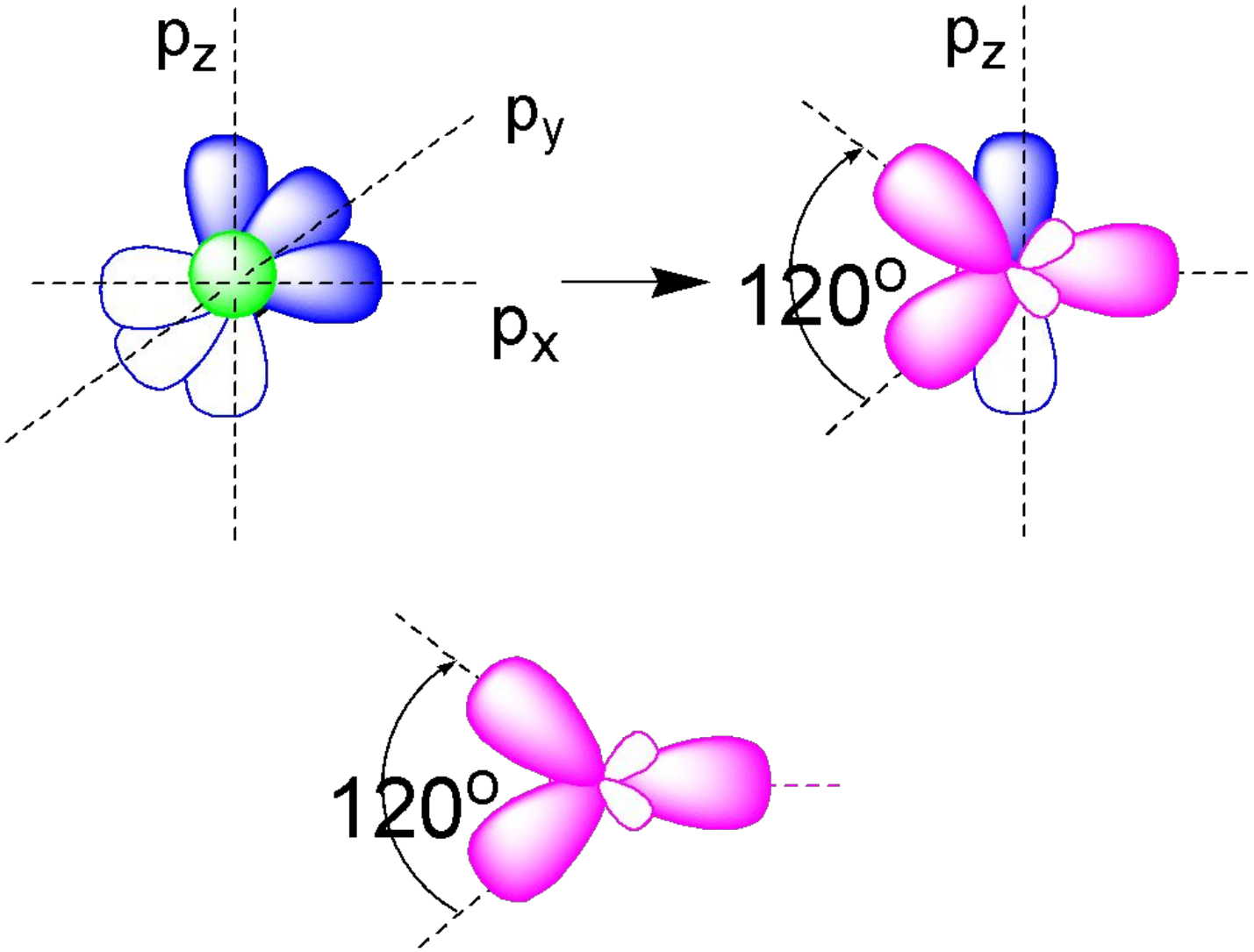
q $_{sp3}$ (т ет рагональное сост ояние)



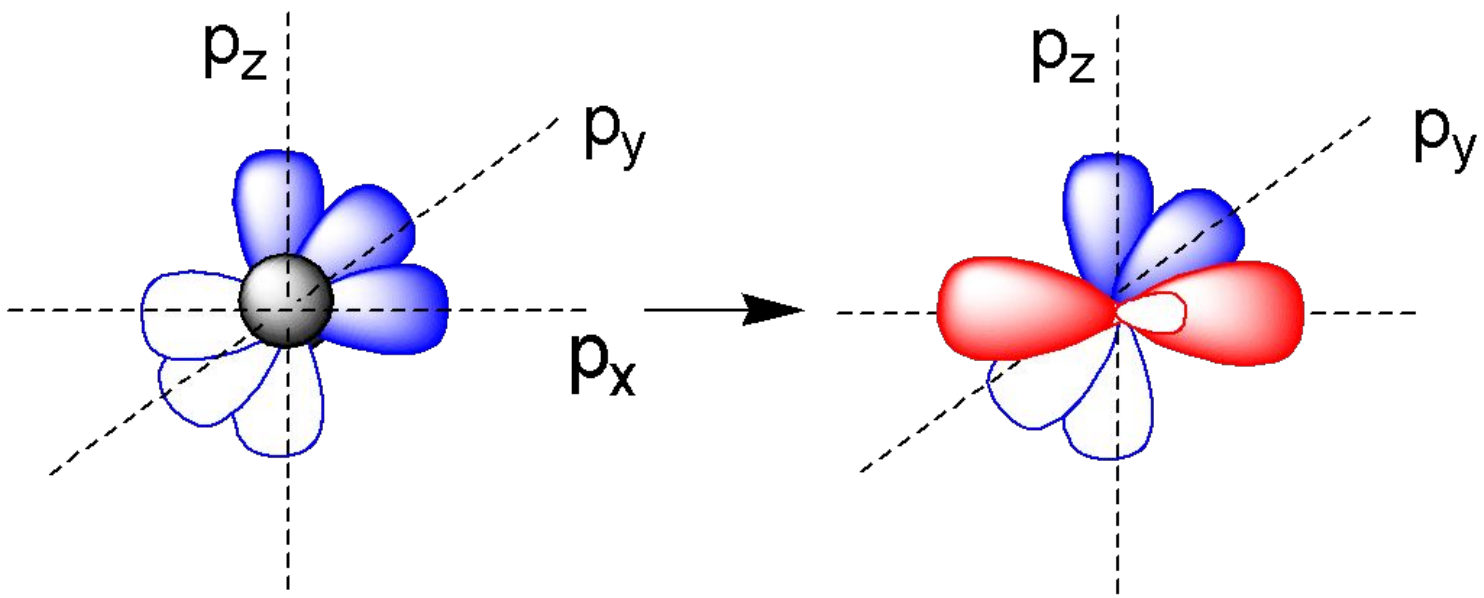


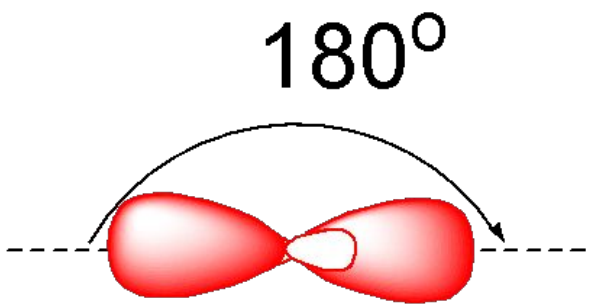
ВКЛАД S- ОРБИТАЛИ 1/4
ВКЛАД P- ОРБИТАЛИ 3/4

sp2 (*т ригональное сост ояние*)

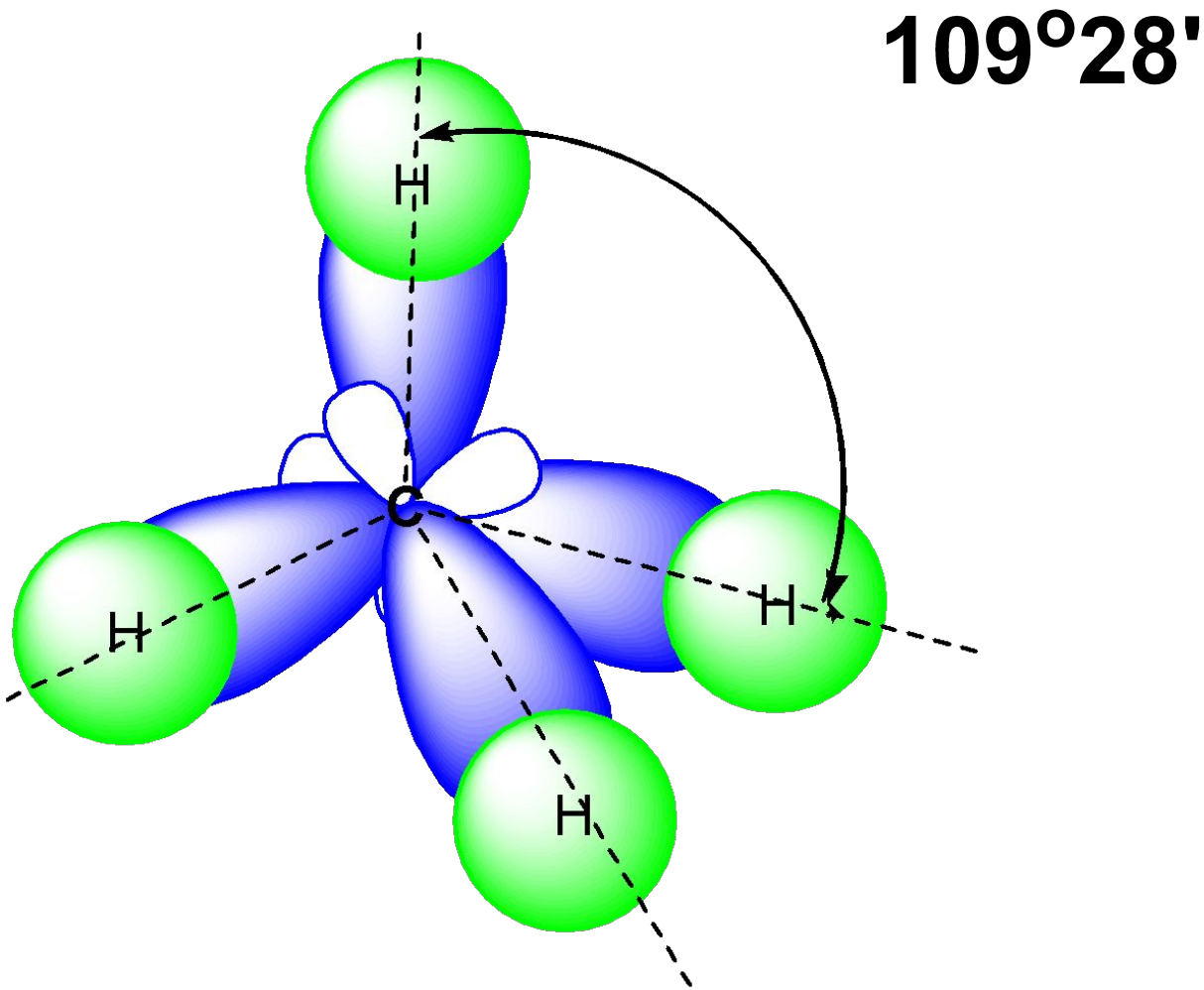


sp (линейное состояние)

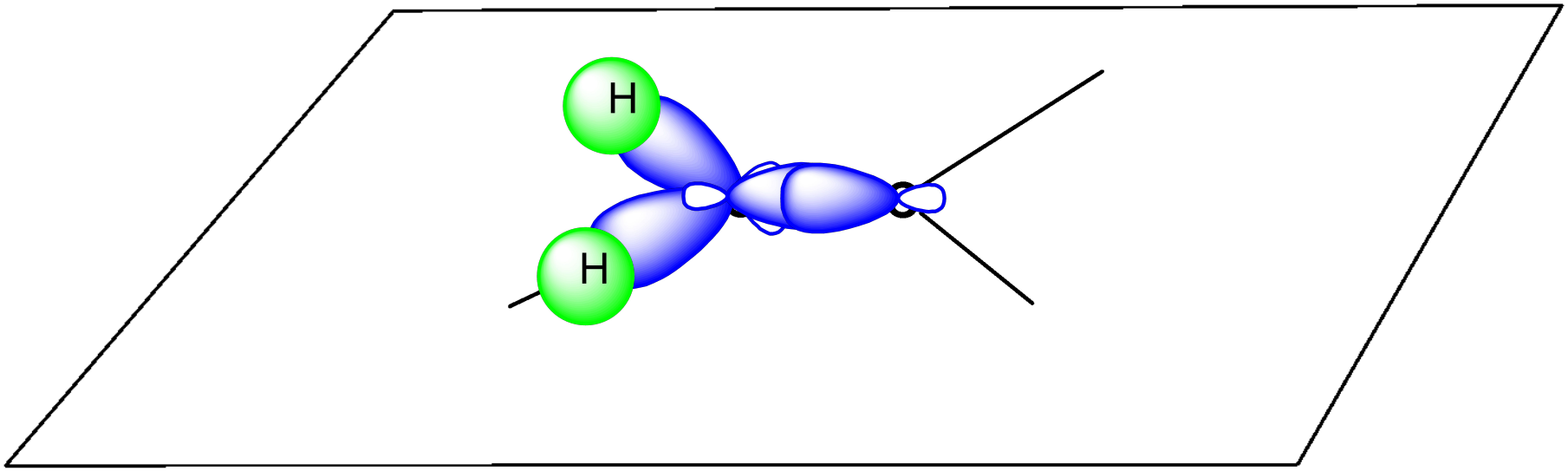


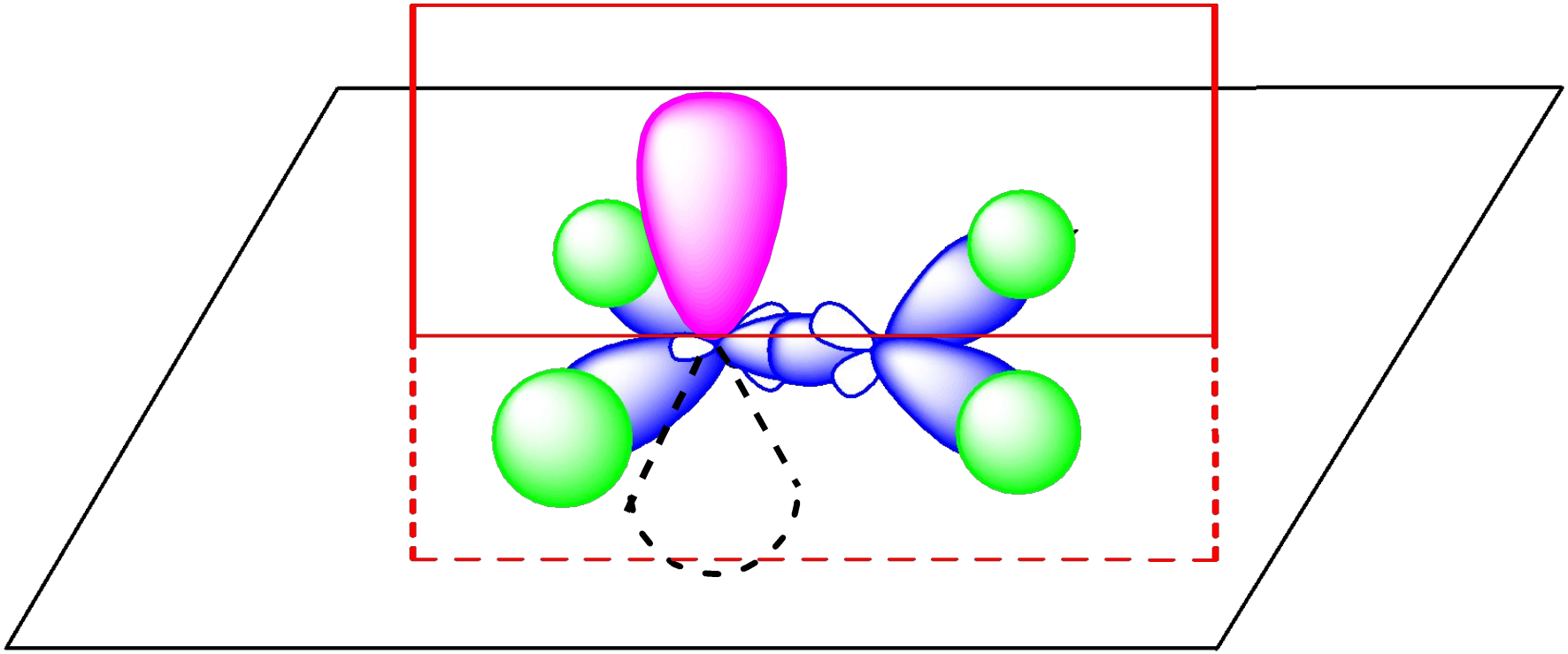


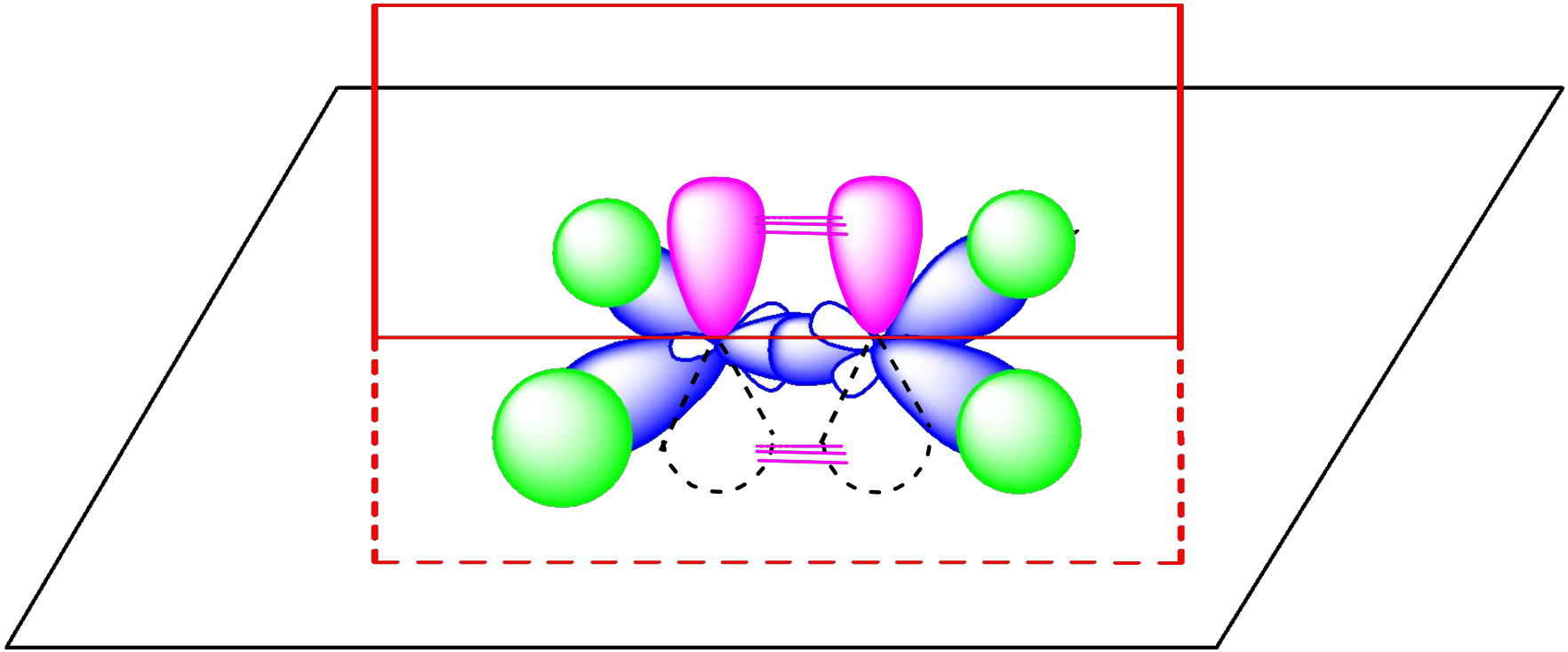
Пространственная структурная формула метана



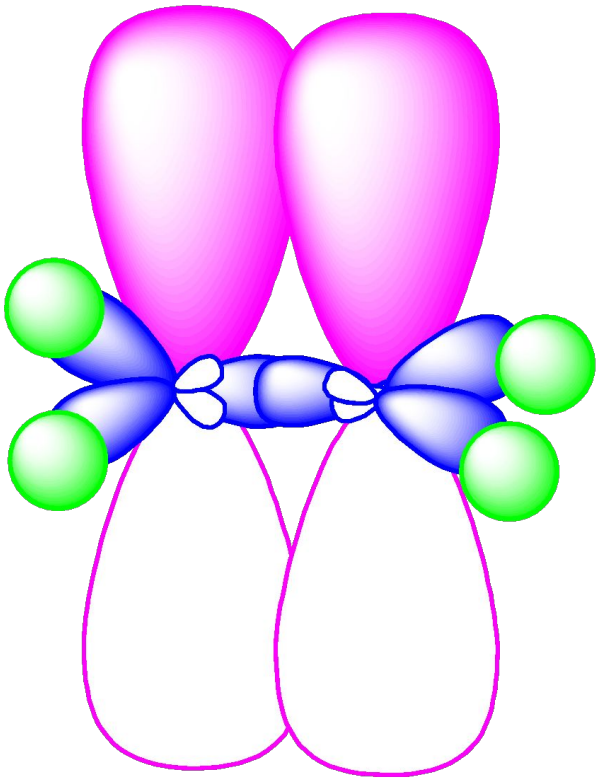
Пространственная структурная формула этена



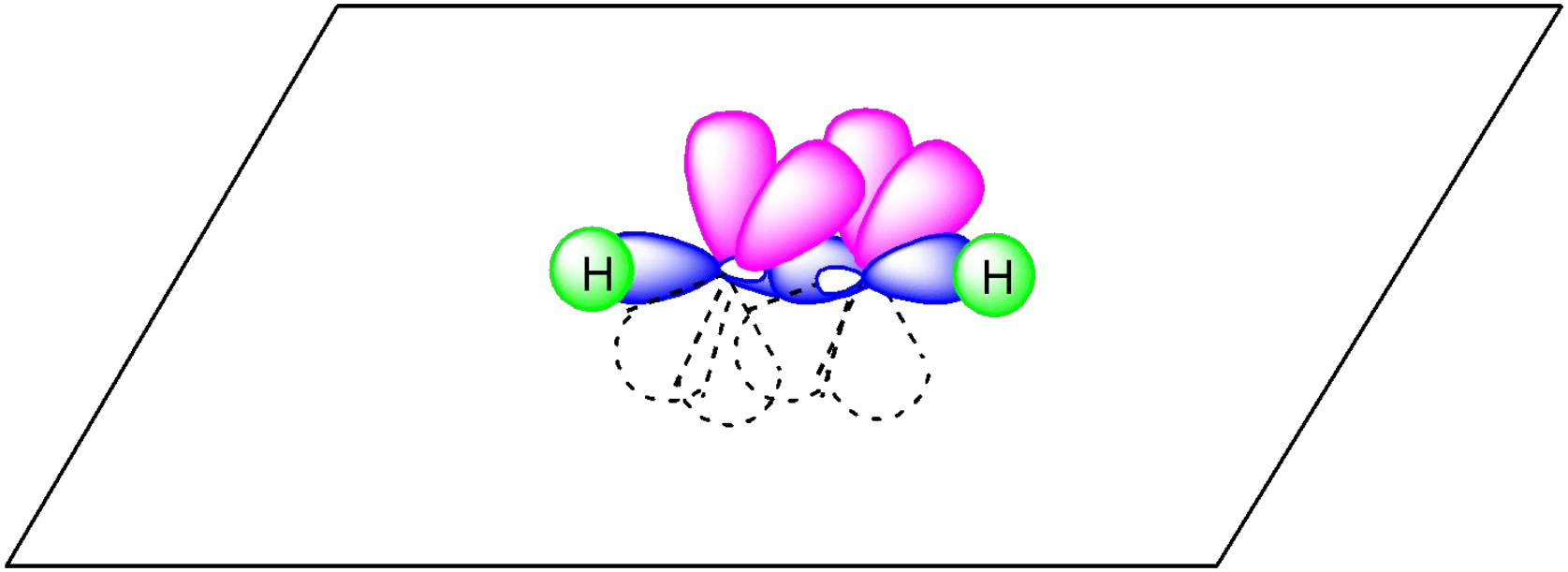




Пространственная структурная формула этилена

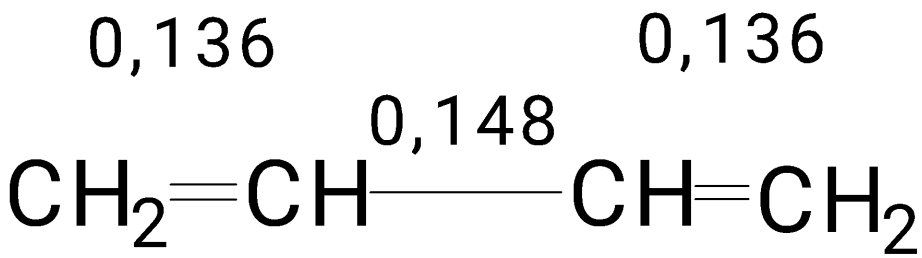


Пространственная структурная формула ацетилена



Сопряженные (делокализованные, многоцентровые) связи

- **При образовании сопряженных связей происходит <u>распределение</u> <u>электронов</u> <u>по нескольким связям</u> – делокализация связи.**
- **Простейший пример – бутадиен-1,3**



$$CH_2{=}CH{-}{-}{-}CH{=}CH_2$$

- Содержит 6σ C-H, 3σ C-C, 2π C-C

	Расч.	Эксп.
Rm, cm^3	**8,34**	**10,00**

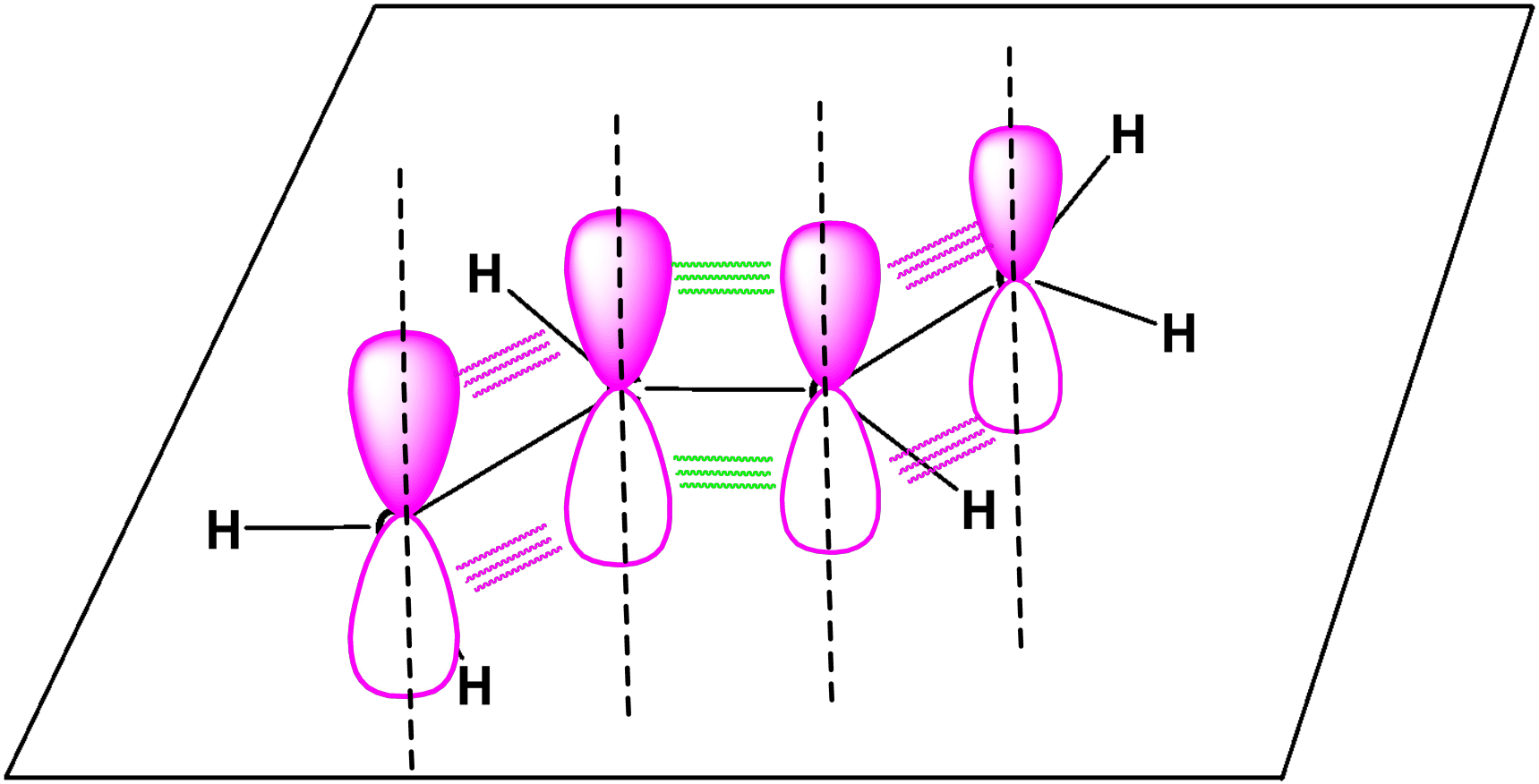
$$\Delta Hc^{эксп} < \Delta Hc^{расч}$$

$$\Delta Ha^{эксп} > \Delta Ha^{расч}$$

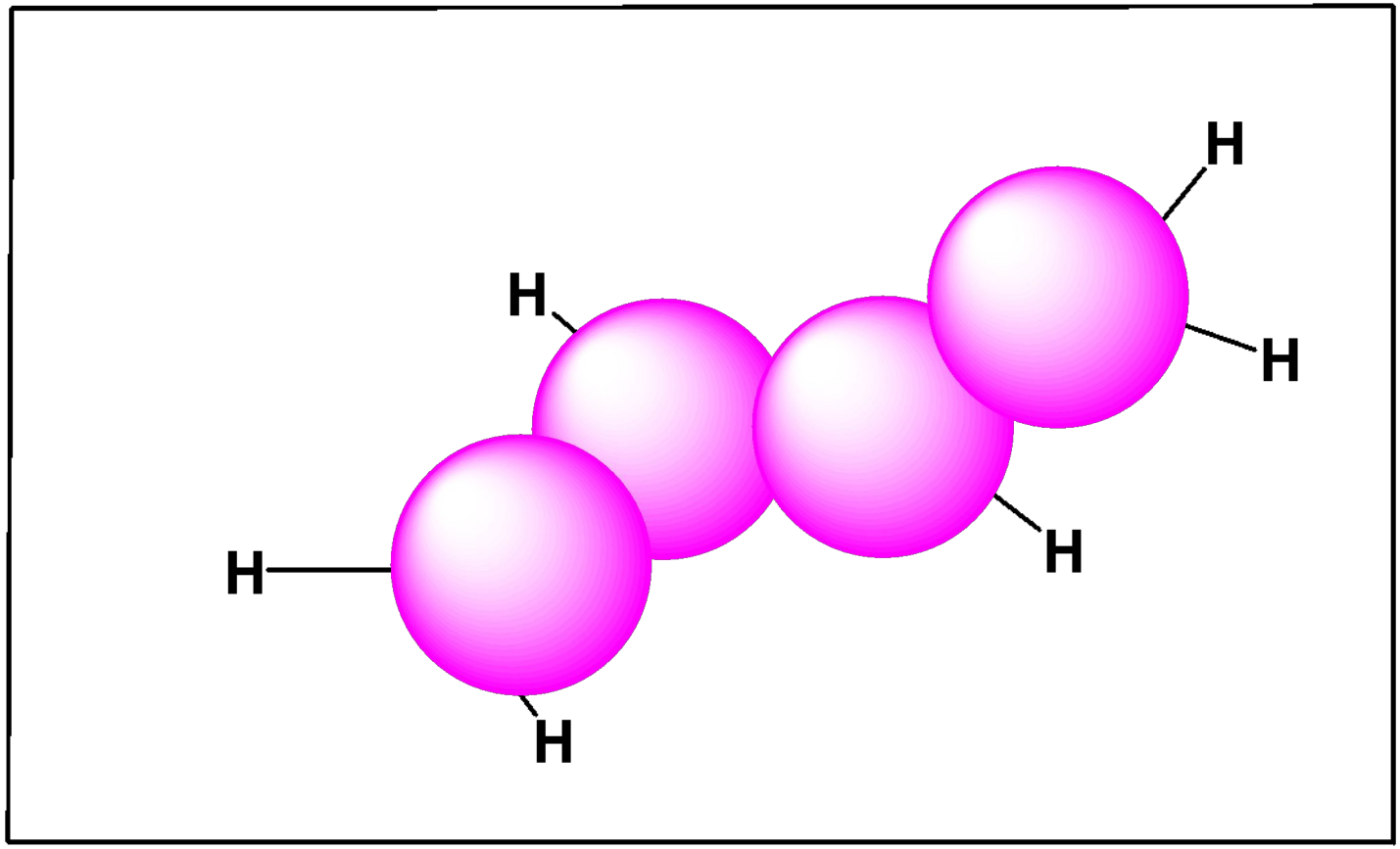
Естаб. = $\Delta Ha^{эксп} - \Delta Ha^{расч}$ = 16,8 кДж/моль

Естаб. = $\Delta Hc^{расч} - \Delta Hc^{эксп}$ = 12,6 кДж/моль

- **Энергия стабилизации** (Естаб.)– это **понижение энергии** за счет образования делокализованных (сопряженных) связей по сравнению с локализованными связями

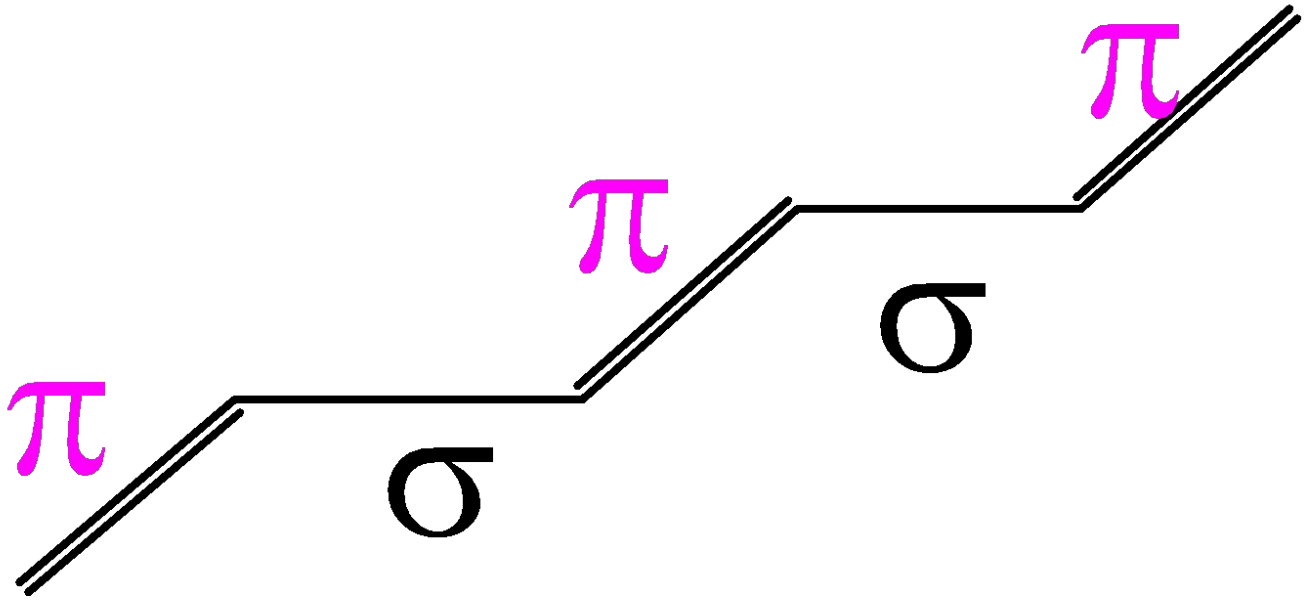

H
H
H
H
H
H

Вид сверху



Что нужно для образования сопряженной системы π-связей?

Это становится возможным когда имеет место чередование кратных связей в молекуле (через одну σ-связь)



Необходимо, чтобы

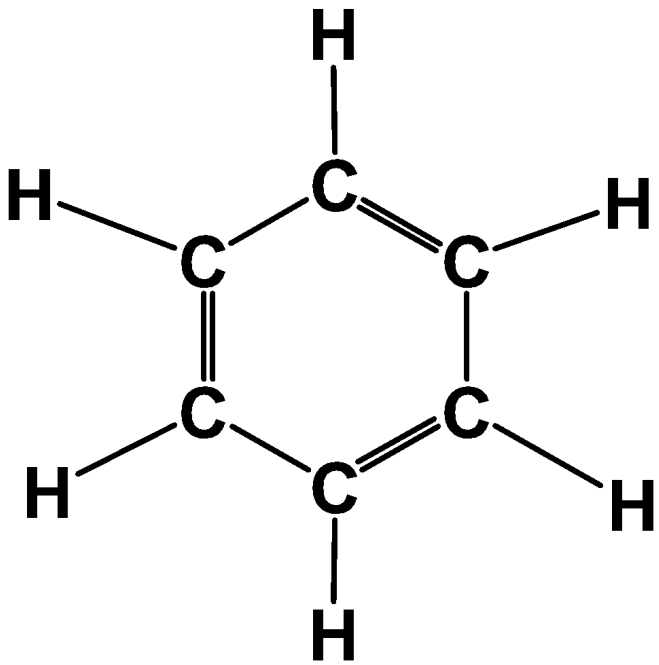
оси атомных орбиталей, линейная комбинация которых используется для образования многоцентровой МО, были параллельны, что

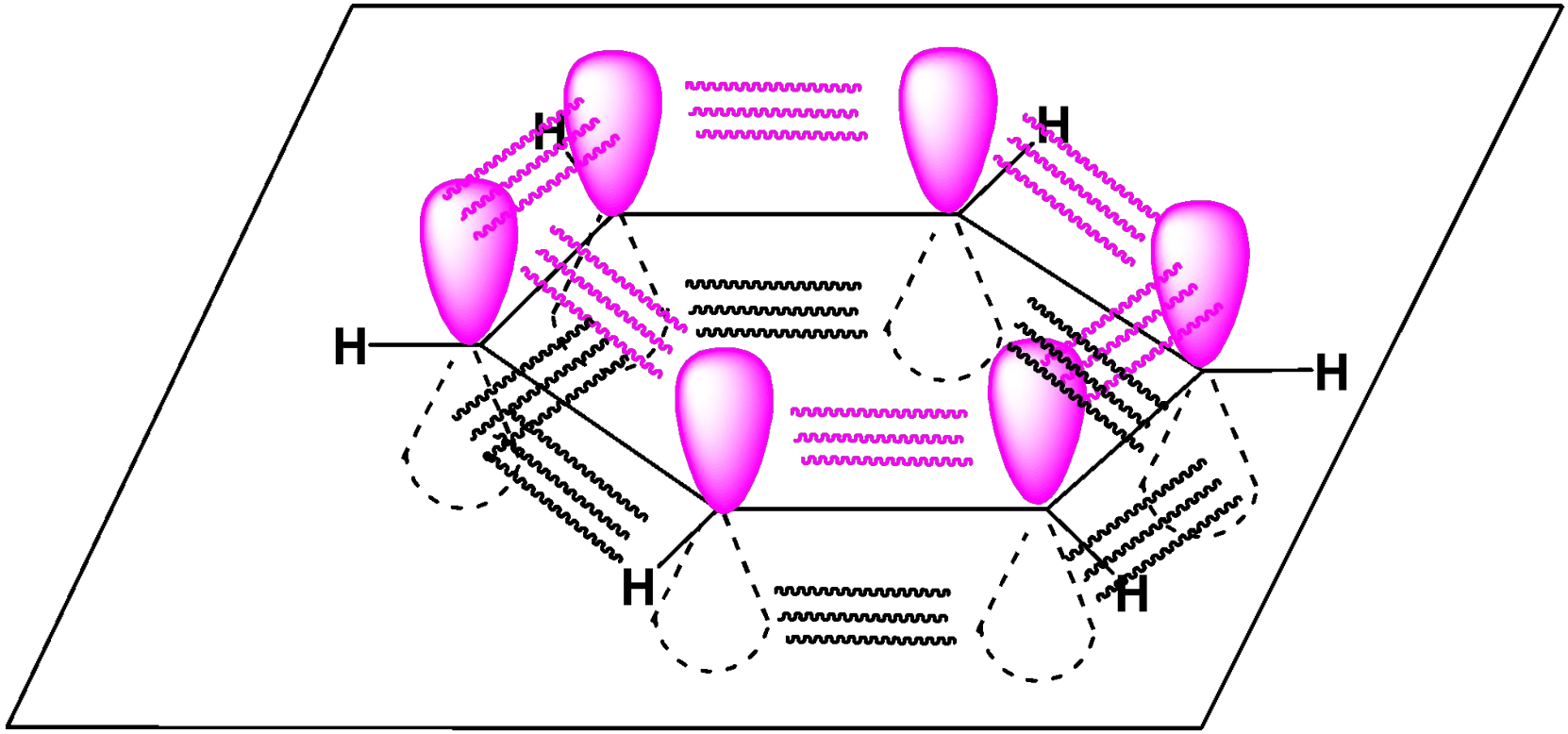
реализуется только при плоском (копланарном) строении сопряженной системы.

Если имеют место отклонения от копланарности и параллельности осей атомных орбиталей, то снижается степень перекрывания электронных облаков и их вклад в образование многоцентровой МО

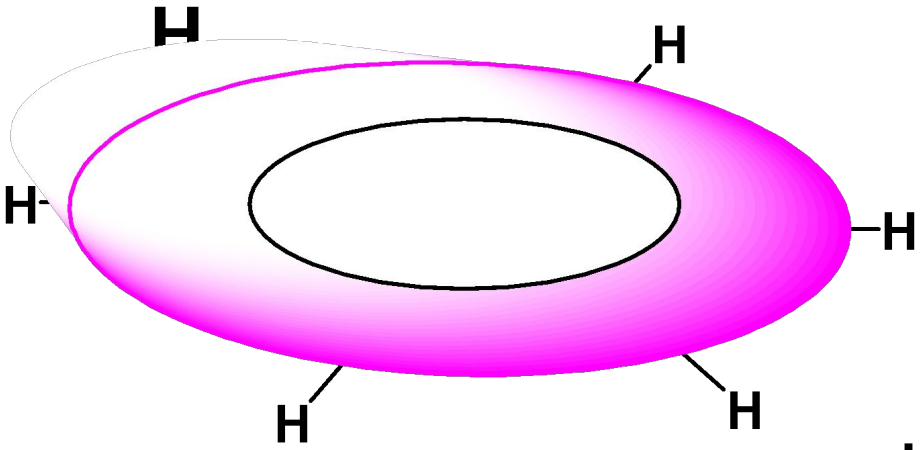
- **Молекула бутадиена не является системой с полностью делокализованными связями.**

Примером молекулы, содержащей полностью сопряженные π-связи является бензол, в молекуле которого содержится 6 σC-H, 6σC-C и исходя из структурной формулы Кекуле 3πC-C

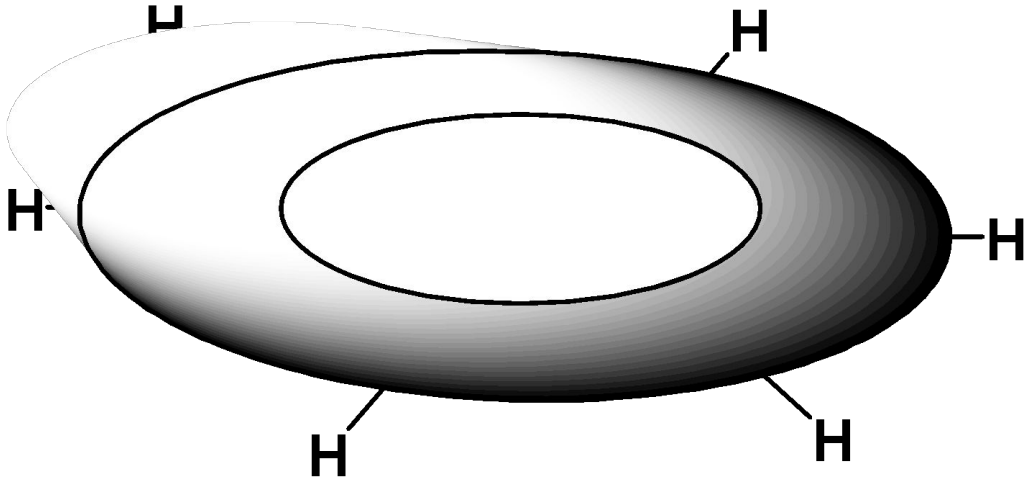



H
H
H
H
H
H

Вид сверху



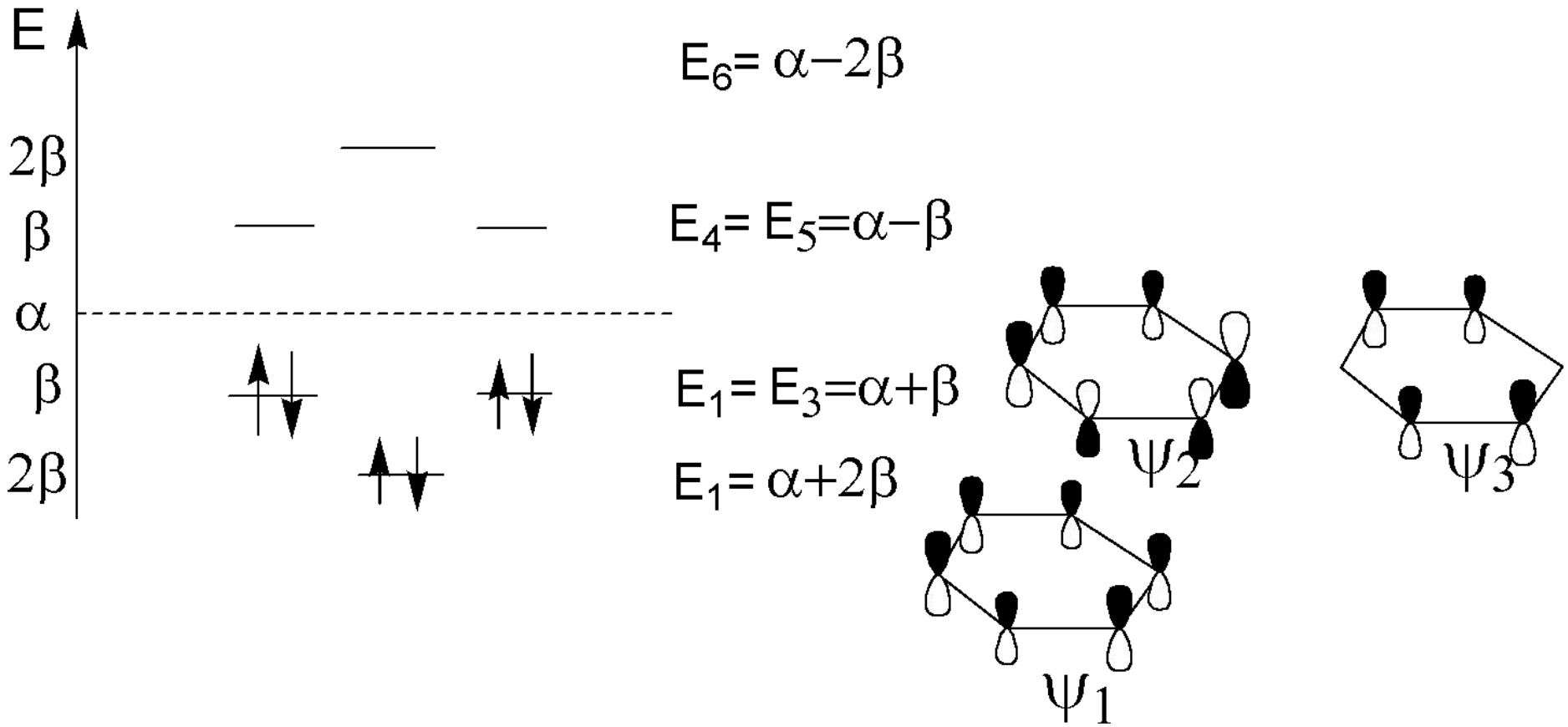
Вид снизу



- ***Молекула бензола совершенно симметрична***

<u>Естаб. =150,1 кДж/моль</u>

- ***Для описания систем с делокализованными (сопряженными) системами связей используют метод МО***


E
2β
β
α
β
2β
E6= α−2β
E4= E5=α−β
E1= E3=α+β
E1= α+2β
ψ2
ψ3
ψ1

Типы сопряженных систем

- а) **π-π**
- б) ***n*-π (*p*-π)**
- в) **сверхсопряжение (гиперконьюгация)**

См. учебник Щербина и др. стр. 43

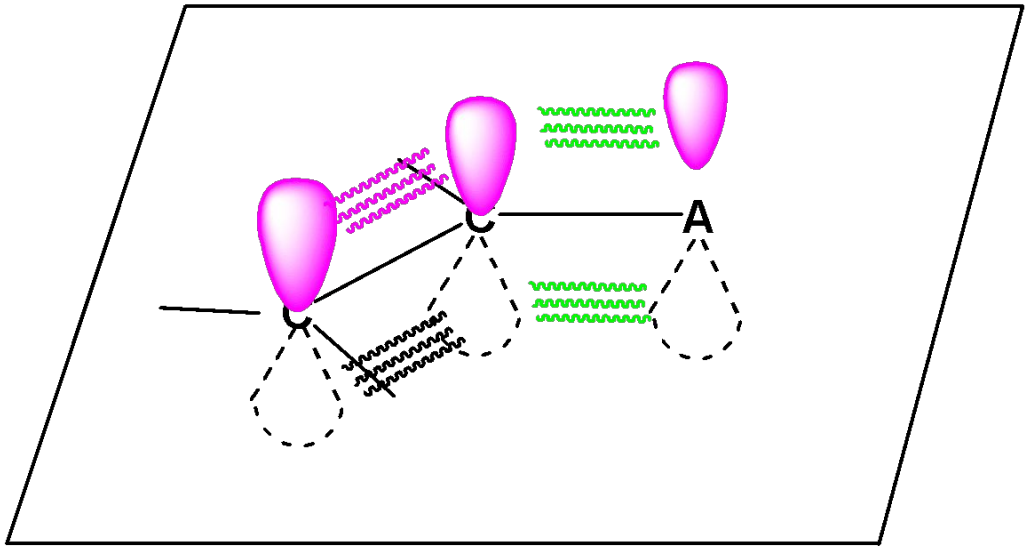
- а) В молекулах бутадиена и бензола имеет место образование

сопряженной системы π-π-типа, которая образуется

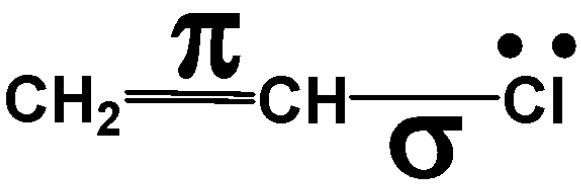
при чередовании кратных связей в молекуле (через одну σ-связь)

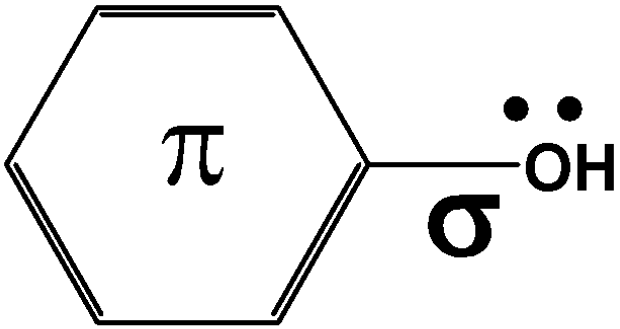
б) Сопряженные системы *n*-π-типа

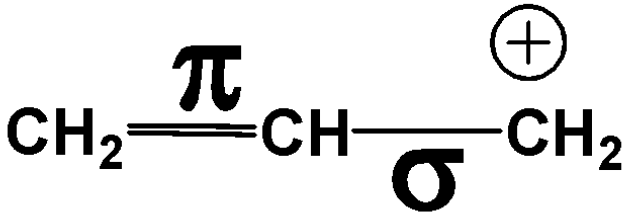
- **π-связь находится рядом (на расстоянии одной σ-связи**) с атомом, имеющим ***неподеленную пару p-электронов или вакантную p-орбиталь***



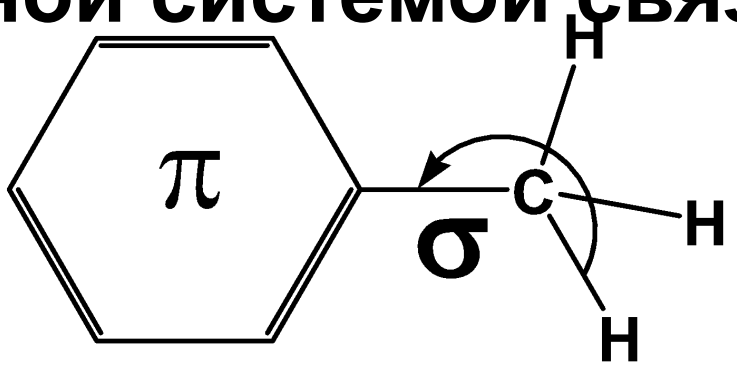
Примеры сопряженных систем n-π-типа

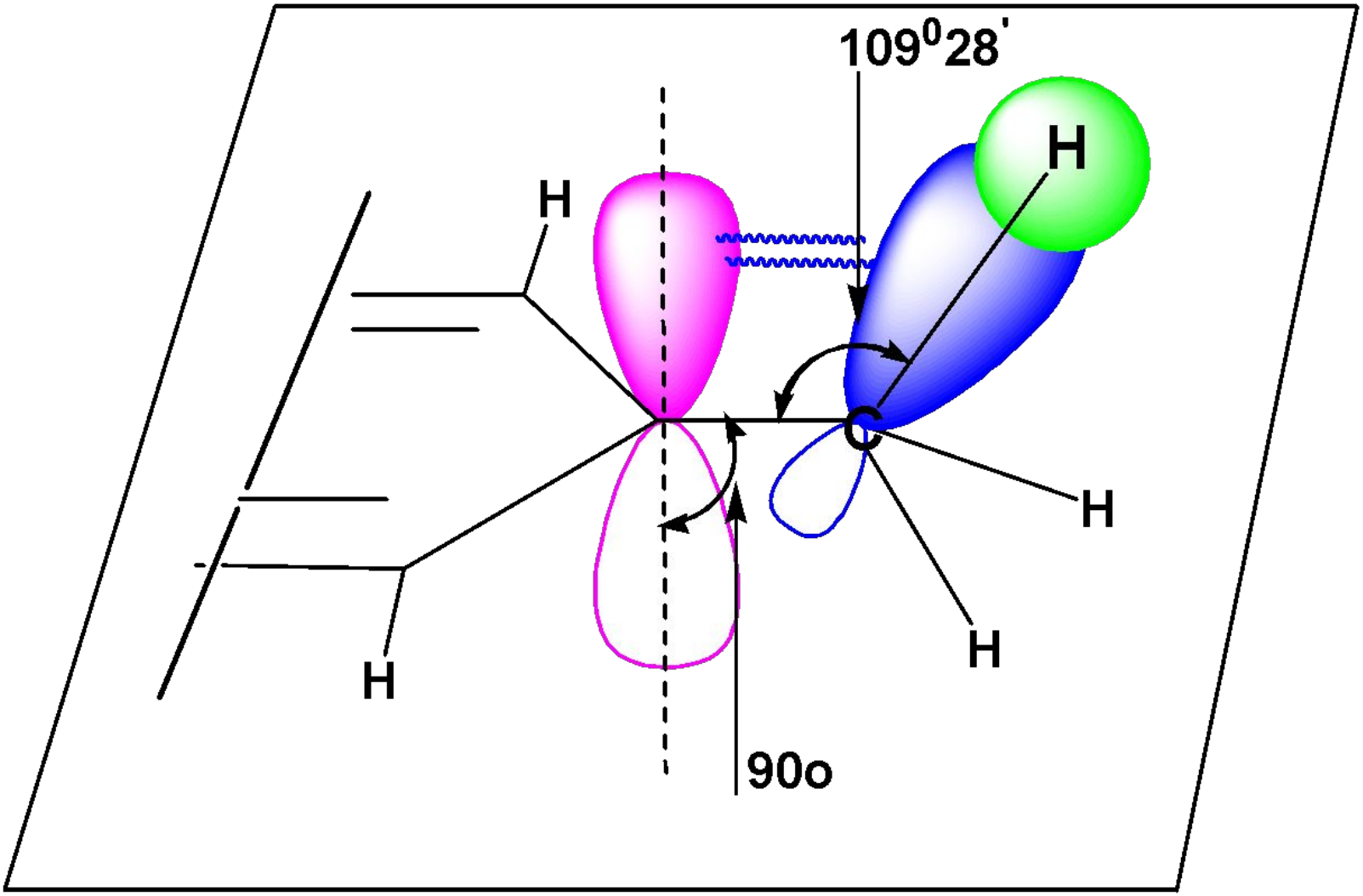






- в) <u>Гиперконьюгация</u> предполагает взаимодействие σ_{C-H}-связи с соседней π-связью или π-сопряженной системой связей



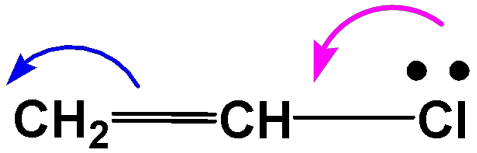

109⁰28'
H
H
C
H
H
H
90o

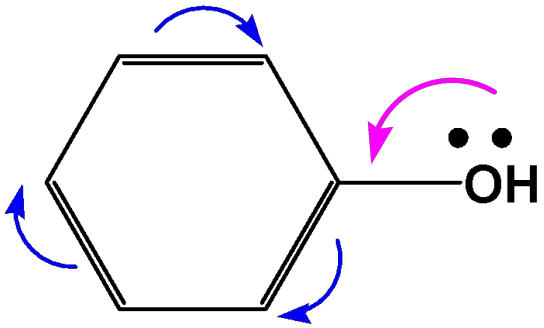
Способы изображения сопряженных систем

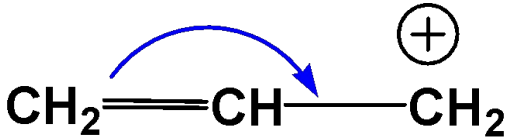
- **Присуствие сопряженной ситемы в молекуле может быть показано**

1) с использование *изогнутых стрелок*, показывающих направление преимущественного сдвига электронной плотности в сопряженной системе

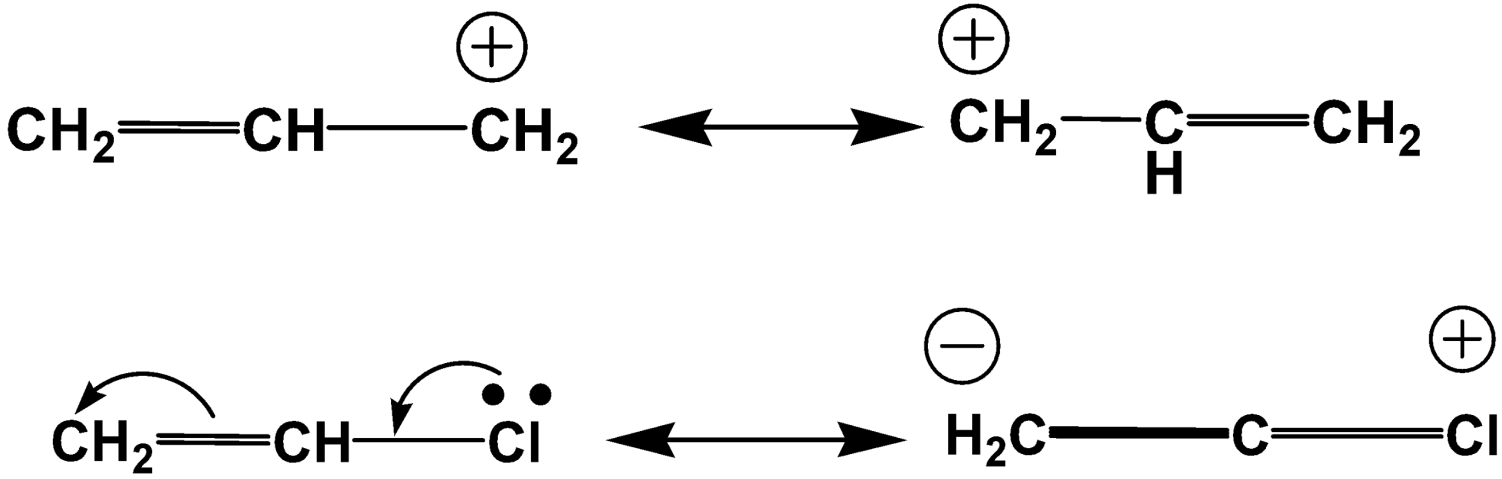
- **А именно: с *атома* на середину σ-связи**
- **или с *середины кратной* связи на середину σ-связи или на атом**







- **2.** С использованием резонансных структур, предполагающих изменение положения кратных связей в молекулах и появление в них зарядов



ЭЛЕКТРОНННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Вследствие полярности и поляризуемости ковалентных связей в молекулах органических соединений имеет место *неравномерное распределение электронной плотности* ковалентных связей относительно центра расстояния между ядрами связанных атомов.

Данное явление характеризует как σ-, так и π-связи, а также сопряженные системы связей в молекулах и частицах (радикалах и ионах).

Такое смещение электронной плотности связей является следствием *взаимного влияния атомов и групп атомов* в одной и той же молекуле и *называется электронным смещением и электронным эффектом* (от латинского *effectus* – действие).

Следует различать

– индуктивный эффект (I-эффект);

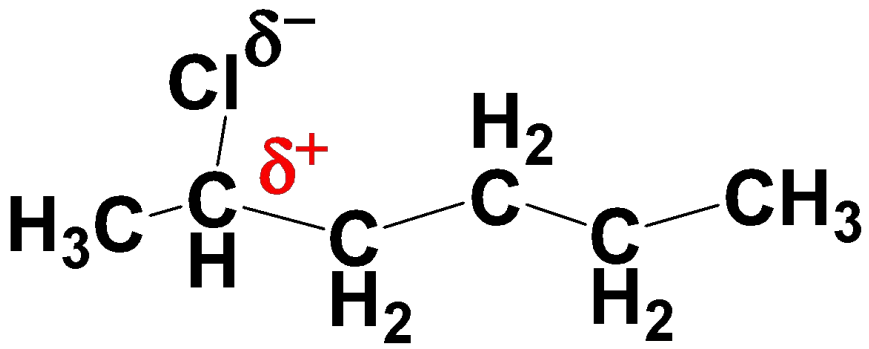
– мезомерный эффект (M-эффект)

– эффект сверхсопряжения (гиперконьюгация, σ,π-сопряжение).

Индукционный эффект (I-эффект)

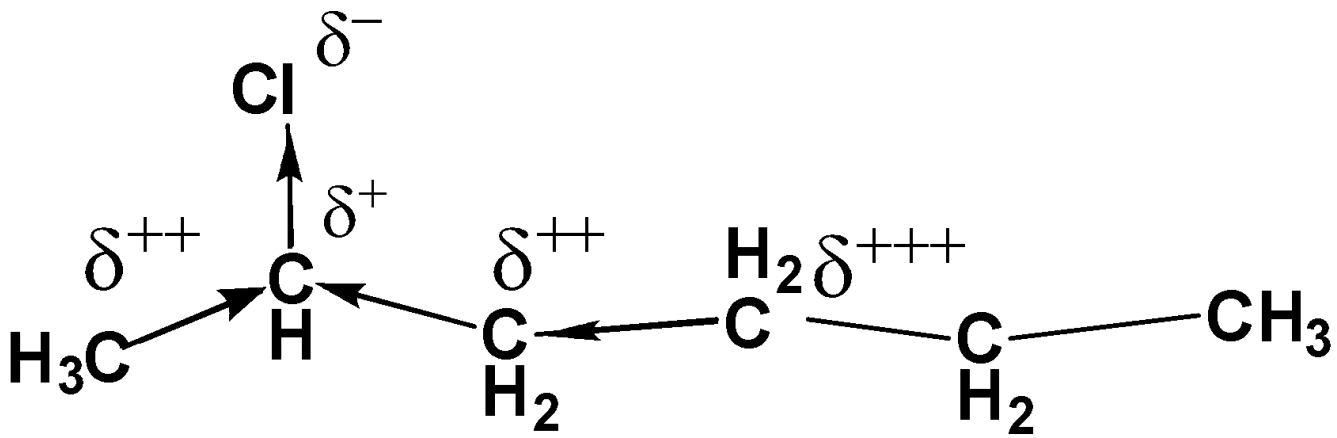
- ***Индукционный (индуктивный) эффект*** **- *это смещение электронной плотности σ-связей* в молекуле под влиянием внутримолекулярного диполя, вызванного присутствием полярной связи, которая индуцирует поляризацию соседних с ней σ-связей (от лат. *inductio* - наведение, побуждение).**
-

- **Чтобы определить *наличие, направление и знак индуктивного* электронного эффекта рассмотрим, например, распределение электронной плотности σ-связей в молекуле 2-хлоргексана. В данной молекуле *присутствует наиболее полярная связь C-Cl*, которая представляет собой диполь (от греческого δύο πόλους – два полюса), положительным концом которого является атом углерода (менее электроотрицательный, δ+), отрицательным – атом Cl (более электроотрицательный, δ-)**



- **Это означает, что <u>электронная плотность σ-связи C-Cl распределена между этими атомами неравномерно</u>, а смещена к атому Cl. Диполь этой связи вызывает (индуцирует) смещение электронной плотности соседних σ-связей в <u>направлении, заданном смещением по связи C-Cl</u>, а именно к более отрицательному атому.**

- ***Индукционный эффект принято изображать прямой стрелкой по линии σ-связи*** **и для рассматриваемой молекулы можно показать общее изменение распределения электронной плотности σ-связей этой молекулы следующим образом:**



- **I-эффект *<u>распространяется на соседние σ-связи с затуханием</u>*, что отражено с помощью символов δ^{+}, δ^{++} и δ^{+++}. А именно, частичный положительный заряд убывает в ряду:**

$$\delta^{+} > \delta^{++} > \delta^{+++}.$$

- **Иными словами наиболее сильно смещается электронная плотность ближайших к полярной связи σ-связей.**
- **Считается, что <u>далее третьей σ-связи</u> индуцирующее влияние диполя полярной связи <u>практически не сказывается</u> на распределении электронной плотности.**

- **I-эффект считается *<u>универсальным</u>*, т.к. он имеет место в молекулах практически всех классов органических соединений, поскольку более или менее полярные σ-связи присутствуют в молекулах всегда. Даже молекулы алканов построены с участием малополярных связей**
- **С-Н, хотя I-эффект атома Н приравнивается к нулю и рассматривается в качестве эталона при определении знака I-эффекта.**

I-эффект имеет знак и бывает +I и –I эффектом соответственно.

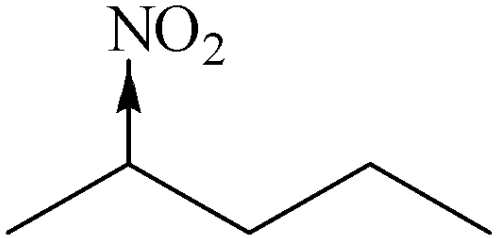
-
- ***Для определения знака*** **индуктивного эффекта, атом или группу, связанную с конкретным атомом в молекуле** ***сравнивают с атомом или группой атомов, принятыми за эталон*** **(C-H)**
-

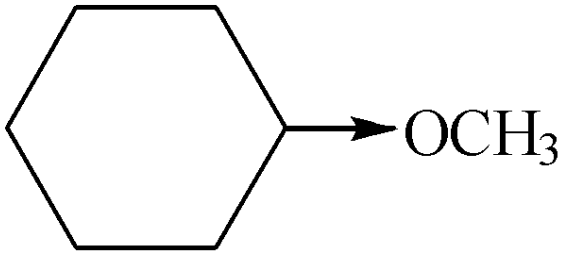
•-I эффект

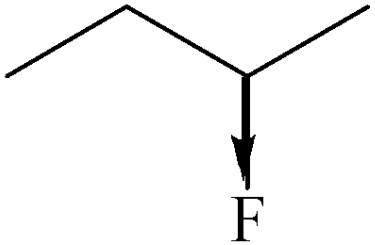
•Атомы или группы атомов (заместители), *притягивающие к себе* электронную плотность σ-связи сильнее, чем атом H, считаются *электроно-акцепторными (ЭА)* и их I-эффект имеет знак «-». Это *более электроотри-цательные* чем углерод атомы (например, галогены), а также группы атомов, включающие такие атомы в нейтральном состоянии (-OH, $-NH_2$, -COOH, $-NO_2$, -CN, -COH, $-OCH_3$ и др.) и группы, в которых перечисленные атомы положительно заряжены, такие как

$(-\overset{\oplus}{N}H_3,\ -\overset{\oplus}{O}H_2$, и др.)

- **«Оттягивающее» (ЭА) влияние таких заместителей изображается прямой стрелкой по линии связи, направленной в сторону данного электроноакцепторного атома или группы. Например:**



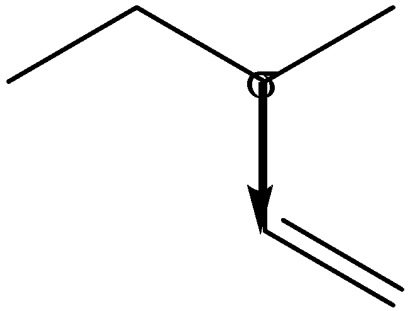


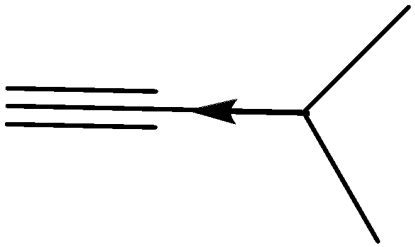


- **Электроотрицательность (ЭО) атомов увеличивается при уменьшении вклада атомной *s*-орбитали в гибридную орбиталь. В соответствии с этим <u>ЭО атомов углерода</u> в зависимости от гибридного состояния атома изменяется в ряду:**

$$\boxed{ЭО_{C_{sp3}} < ЭО_{C_{sp2}} < ЭО_{C_{sp}}}$$

- **Заместители, в состав которых входят атомы углерода в различном гибридном состоянии оказывают друг на друга влияние, соответствующее своему состоянию:**

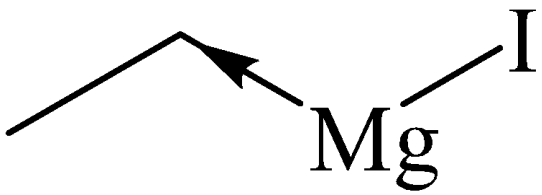


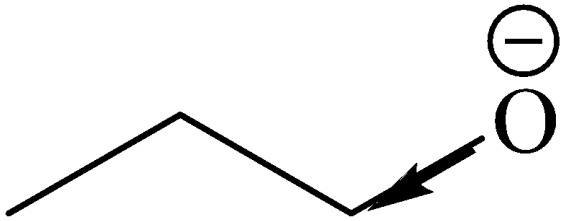


•+*I* –эффект

•Если заместитель (по сравнению с водородом) *отталкивает от себя* электронную плотность связи (увеличивает электронную плотность на связанном с ним атоме и далее в углеродной цепи атомов), эффект называют положительным и обозначают +*I* (электроно-донорный (ЭД) заместитель). Относительно атома углерода таким эффектом обладает ограниченный круг атомов и групп, которые являются менее электроотрицательными, чем сам углерод, в частности атомы металлов, отрицательно заряженные атомы и группы (например, $-\overset{\ominus}{N}H$, $-\overset{\ominus}{O}H$, и др.)

- **При изображении влияния таких атомов и заместителей направление стрелки, в отличие от ЭА заместителей, изменяется в сторону атома углерода. Например:**





Заместитель	Знак I-эффекта
$-CH_3$; $-C_2H_5$; $-C_3H_7$ и другие алкилы	**+I**
Анионные: $-\overset{\ominus}{N}H$, $-\overset{\ominus}{O}H$, и др.	**+I**
$-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-NO_2$, $-CN$, $-COH$, $-OCH_3$ и др.	**–I**
Катионные: ($-\overset{\oplus}{N}H_3$, $-\overset{\oplus}{O}H_2$, и др.)	**–I**

Мезомерный эффект (*М*-эффект, эффект сопряжения, эффект коньюгации)

- **Мезомерный эффект это неравномерное распределение (смещение) электронной плотности в *несимметричных сопряженных системах связей* π,π или p(n),π-типа, образованных атомами с различной ЭО.**

- ***М*-эффект** **<u>касается не σ-связей</u>** **атомов в молекуле, а имеет место только в молекулах органических соединений, в которых присутствуют сопряженные π-связи различных типов.**
- **В результате этого смещения <u>на противоположных концах</u> сопряжённой системы <u>появляются одинаковые по величине, но разные по знаку частичные заряды</u>.**

- **В отличие от *I*-эффекта, когда происходит лишь изменение полярности σ-связи, *М-эффект не является универсальным*, а затрагивает электронную плотность только в несимметричной сопряженной системе связей и *распространяется в ней без затухания*.**

•*М*-эффект также имеет знак «+» или «-». Он обозначает, что атом или заместитель являются электронодонорными

•(ЭД)(+*М*-эффект) или электроноакцепторными

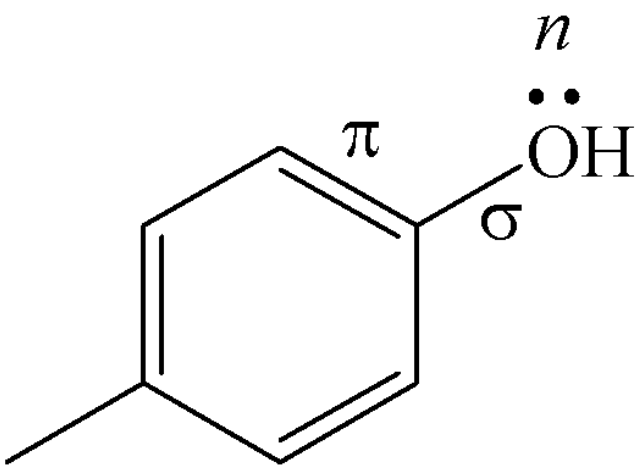
•(ЭА) (-*М*-эффект)

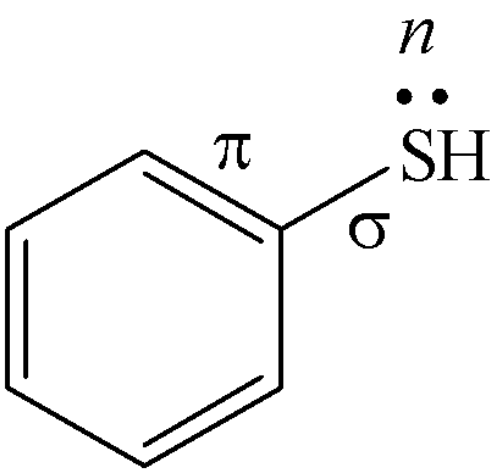
•по отношению к системам связей атомов С. ЭД заместители и атомы повышают электронную плотность на связях атомов С, а АЭ заместители оттягивают её на себя, вызывая понижение электронной плотности в системах связей атомов С.

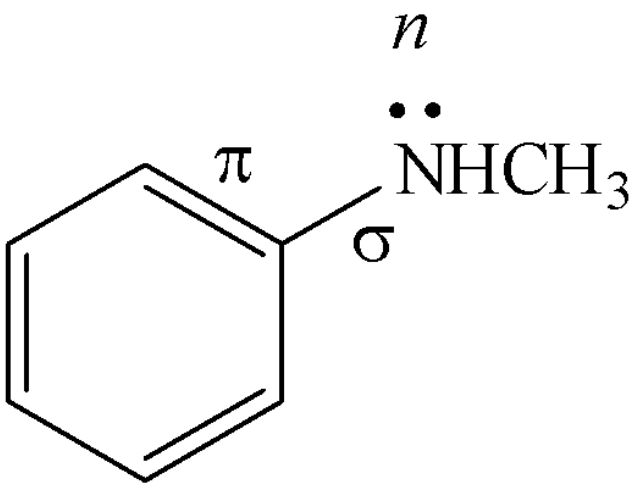
- ***Чтобы определить имеется ли в молекуле мезомерный эффект* и каков его знак**, **необходимо:**
- ***1) Определить наличие*** **в молекуле** ***несимметричной сопряженной*** **системы связей;**
- **2) В зависимости от типа сопряженной системы приписать знак.**

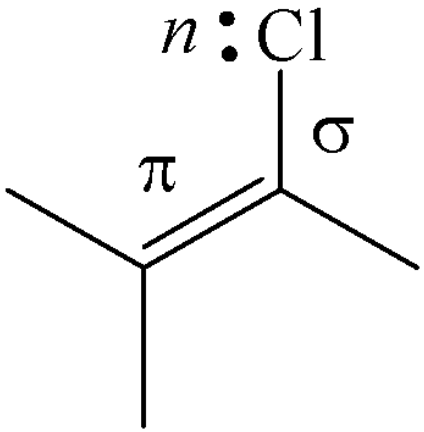
•+*М-эффект*

•**М-эффект имеет *знак «+»* в том случае, если *несимметричная* сопряженная система относится к типу n(p),π, а на *p*-орбитали атома, участвующего в образовании сопряженной системы такого типа имеется неподеленная пара электронов. Такими атомами являются, очевидно, атомы O, N, S, галогены в нейтральном состоянии или в анионной форме. Заместители такого типа являются донорами электронной плотности (ЭД) - повышают электронную плотность в системах связей атомов углерода. Например:**





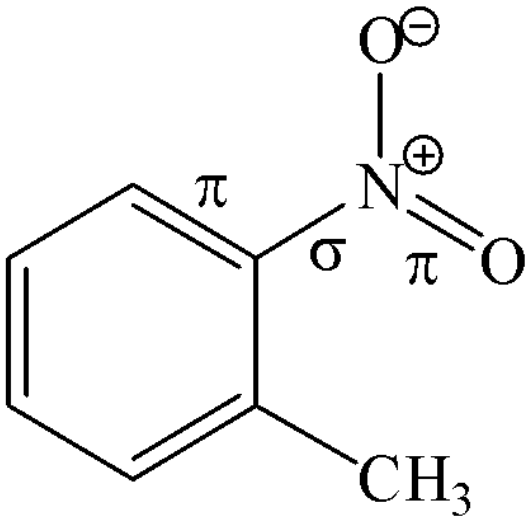


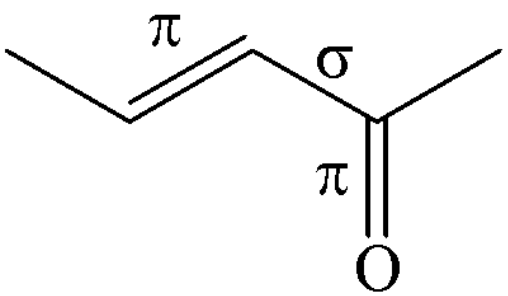


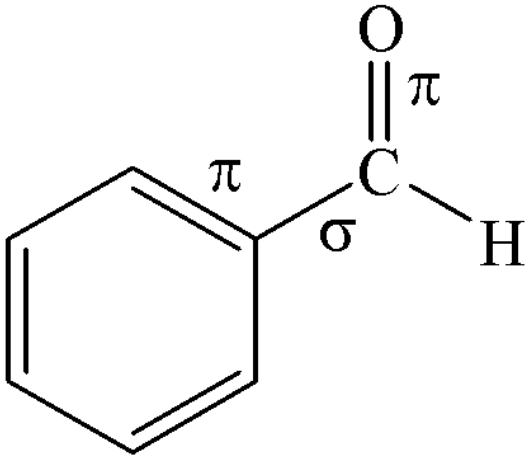
Если атомная p-орбиталь вакантна знак M-эффекта меняется на противоположный.

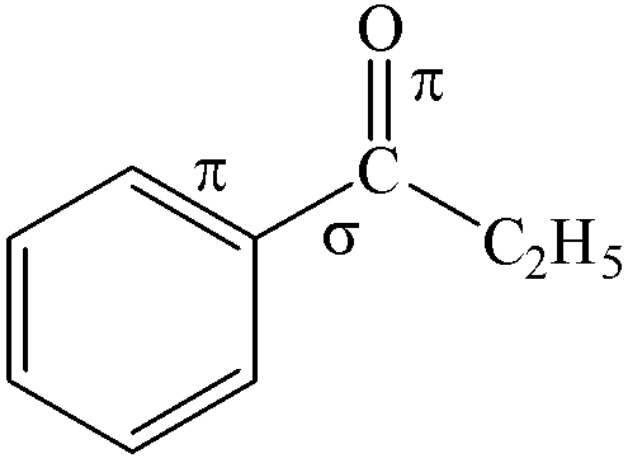
• *– М-эффект*

- **М-эффект имеет знак «-», если несимметричная сопряженная система относится к π,π типу, Заместитель в такой молекуле (обычно это функциональная группа) является ЭА, т.к. электронная плотность «стягивается» с атомов углерода в сторону такого заместителя**
- **Например, –М эффект реализуется в следующих молекулах:**


O⊖
N⊕
π
σ
π
O
CH3

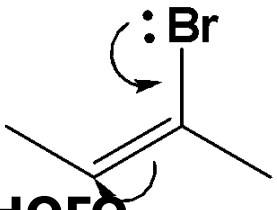

π
σ
π
O

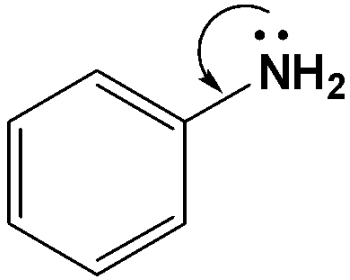

O
π
C
π
σ
H


O
π
C
π
σ
C2H5

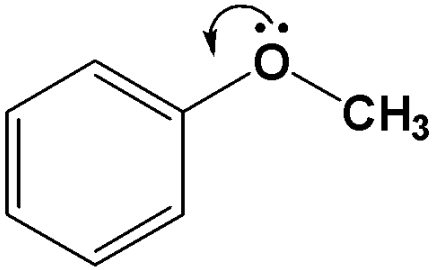
- **Одним из *способов изображения* смещения электронной плотности сопряженных систем в соответствии с М-эффектом являются *изогнутые стрелки*, направленные в сторону преимущественного сдвига электронов. Корректное изображение таких стрелок возможно следующими способами:**

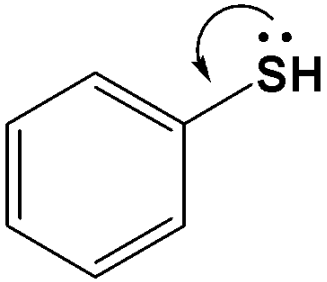
- **n(p),π сопряжение (+M) – от атома с неподеленной электронной парой на середину соседней σ-связи и далее с середины сопряженной π-связи на концевой атом сопряженной системы:**



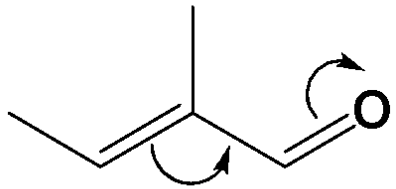


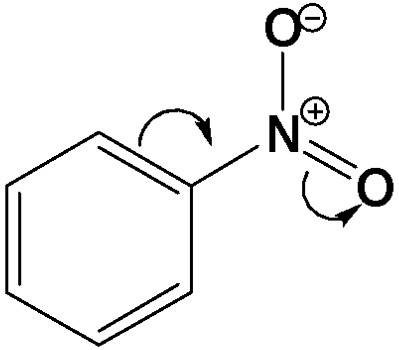
В качестве упрощенного варианта изображения М-эффектом часто применяют только одну первую) изогнутую стрелку.

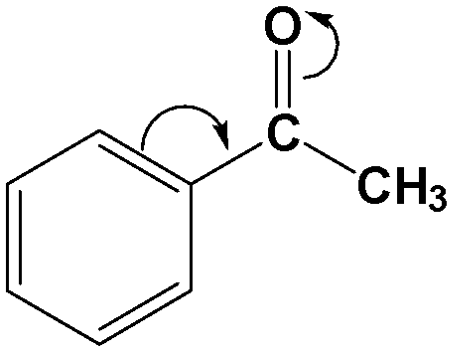


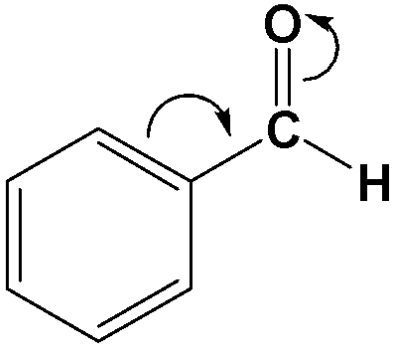


- **π,π сопряжение (-*M*) – с середины π-связи на середину соседней σ-связи, и далее с середины π-связи на концевой гетероатом сопряженной системы:**

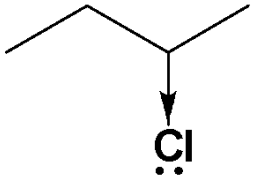




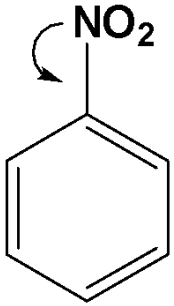




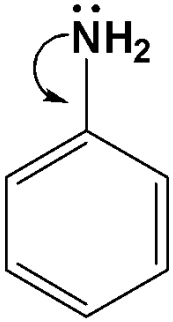
- **Например, требуется определить в каком случае правильно указан *+M* электронный эффект соответствующих функциональных групп:**



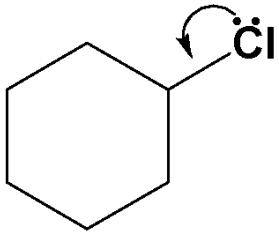
a)



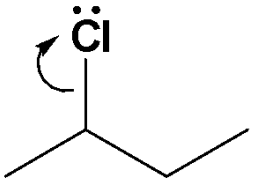
b)



c)



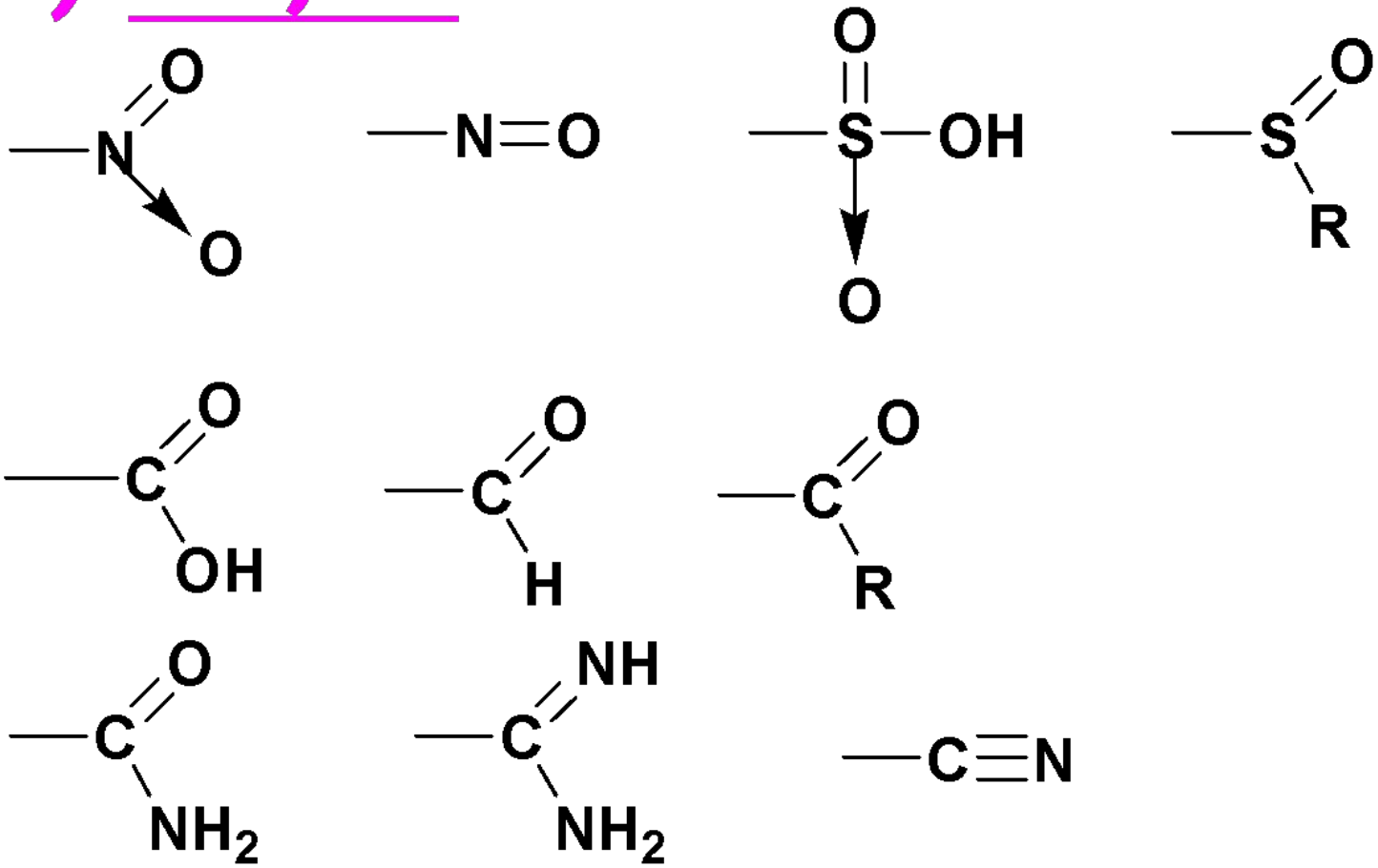
d)



e)

Если объединить функциональные группы и другие заместители по совокупности I и M эффекта, то можно выделить следующие группы:

A) -M, -I



Б) *+M, -I*

$-\ddot{N}H_2$ $-\ddot{N}R_2$ $-\ddot{O}H$ $-\ddot{O}R$ $-\ddot{S}H$

$-\ddot{X}$ (X = F, Cl, Br, I)

В) *+M, +I*

$-CH_3$ $-CH_2R$ $-CHR_2$ $-O^{\ominus}$ $-S^{\ominus}$