

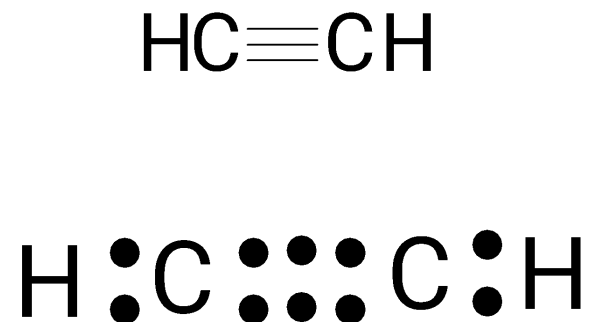
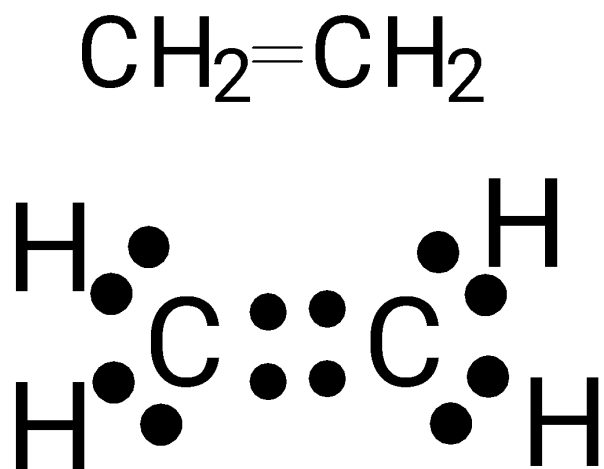
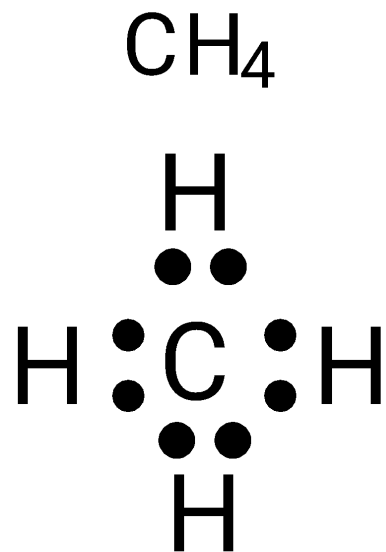
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

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:



● 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 снижение 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. По способу перекрывания АО различают:

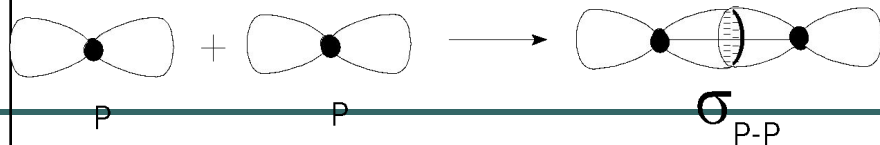
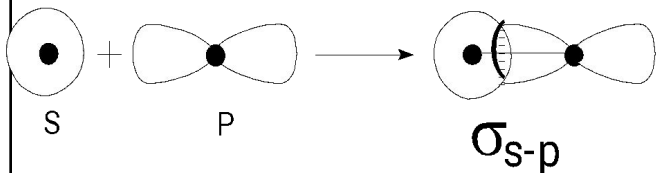
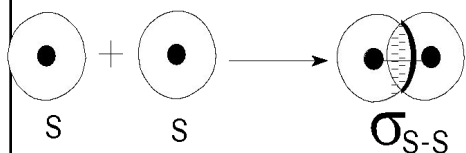
- σ – связи

- π – связи

ХАРАКТЕРИСТИКИ σ - И π -связей

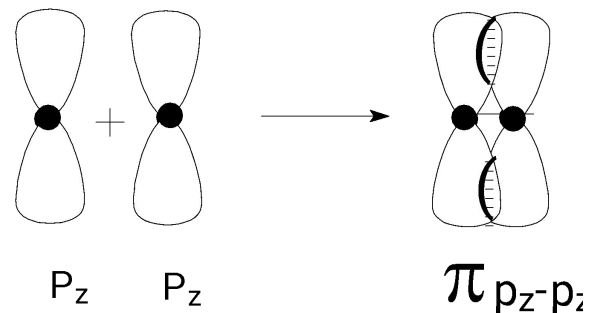
σ -МО

1 Образуются при осевом перекрывании



π -МО

Образуются при боковом перекрывании



2

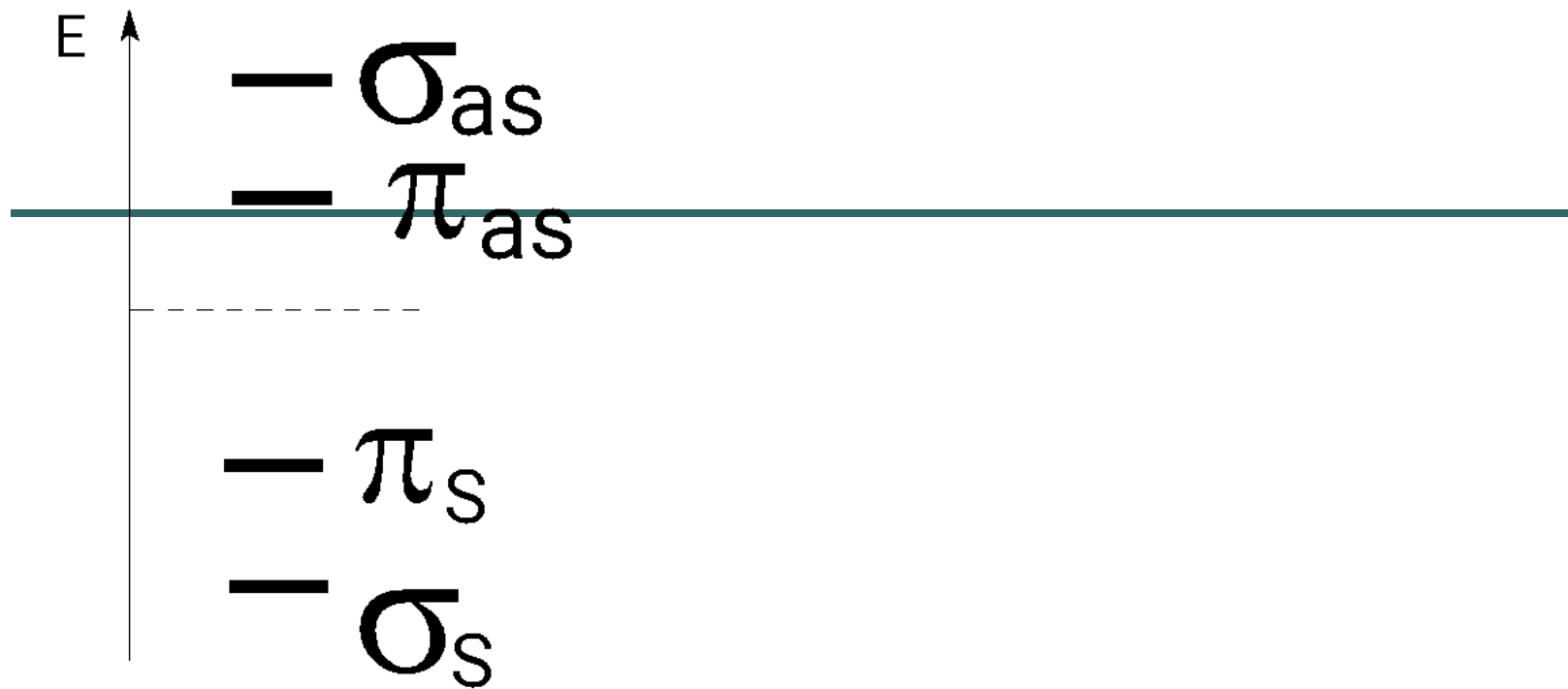
**Электронное облако
сконцентрировано
между ядрами,**

**максимум
электронной
плотности находится
на линии,
соединяющей центры
атомов**

**Электронное
облако
расположено**

**симметрично
относительно
узловой
плоскости,
проходящей
через
межъядерную
ось**

3	Степень <u>осевого</u> перекрывания АО значительно больше, чем бокового	Степень <u>бокового</u> перекрывания АО значительно больше, чем осевого
---	--	--



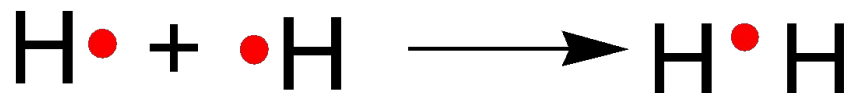
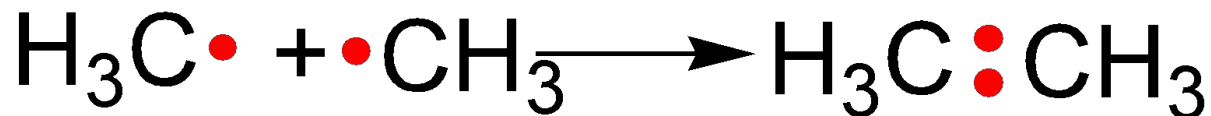
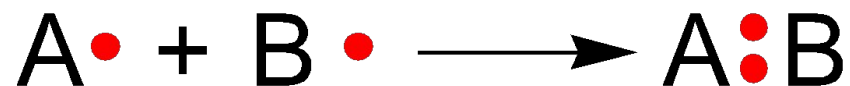
$$\triangle \sigma_s - \sigma_{as} \gg \triangle \pi_s - \pi_{as}$$

СПОСОБЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ТИПЫ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

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

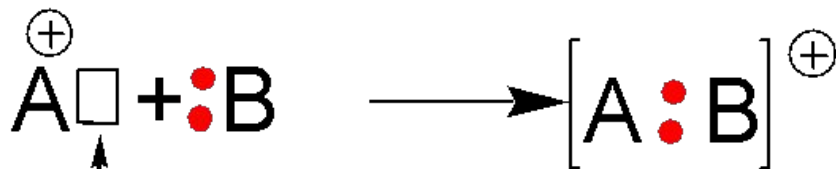
Коллигация

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

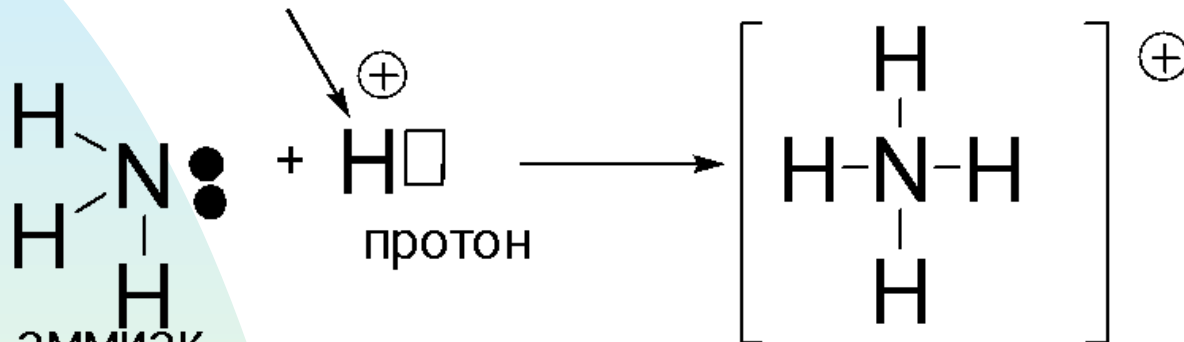


.Координация

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



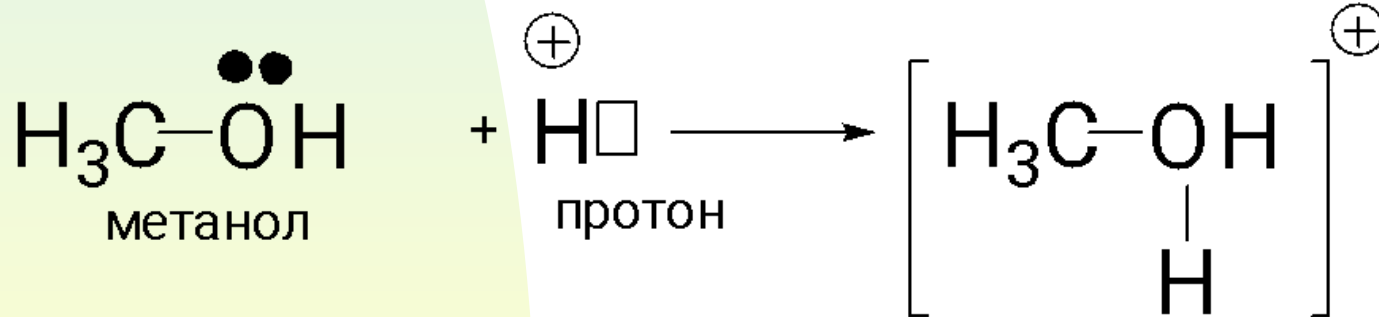
вакантная
атомная орбиталь



протон

катион
аммония

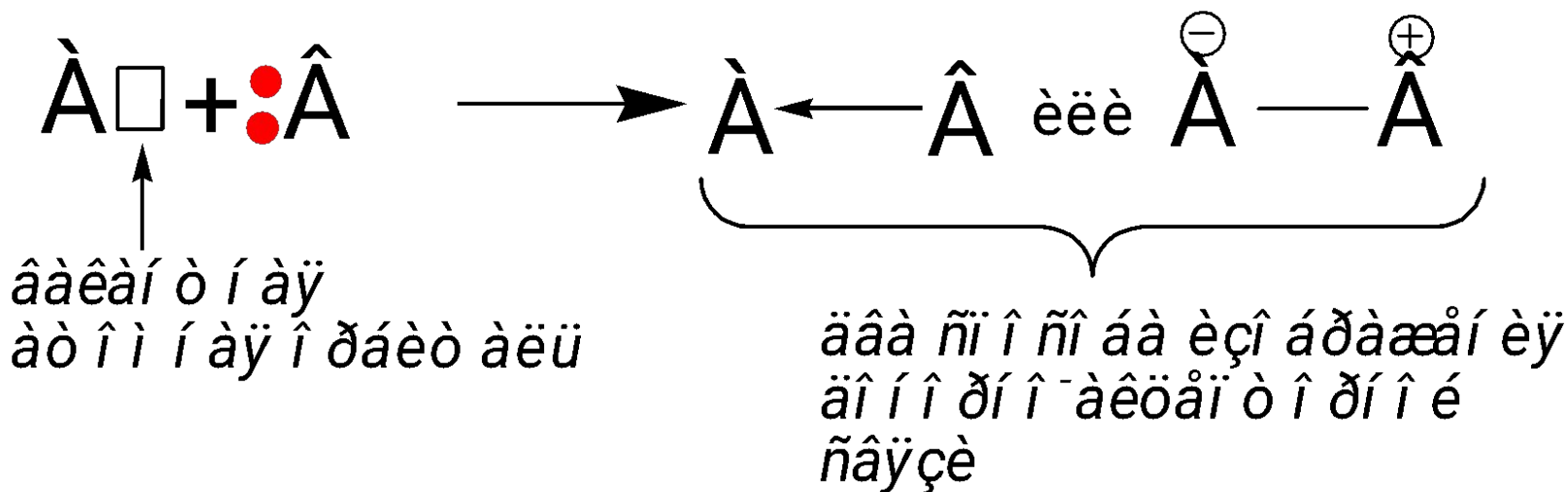
ониевые
катионы

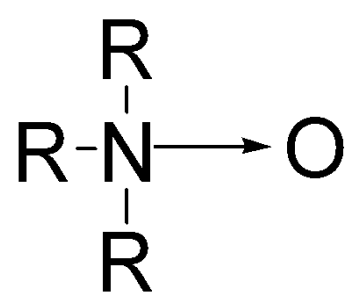
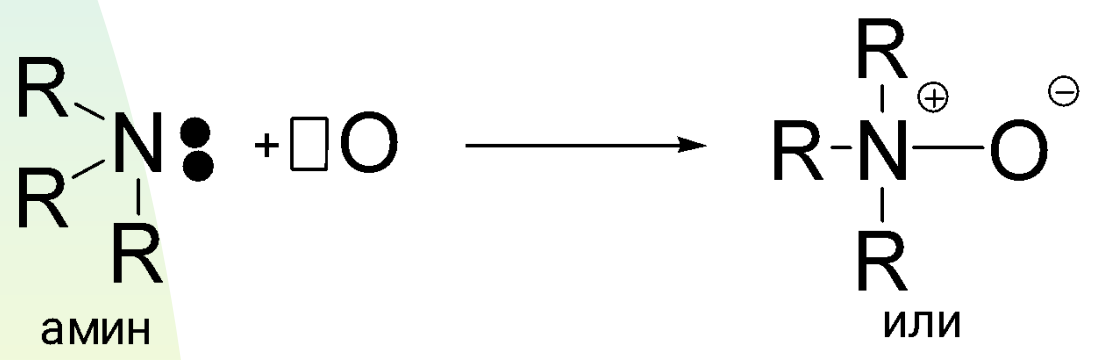
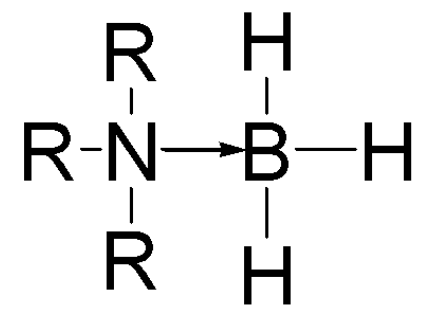
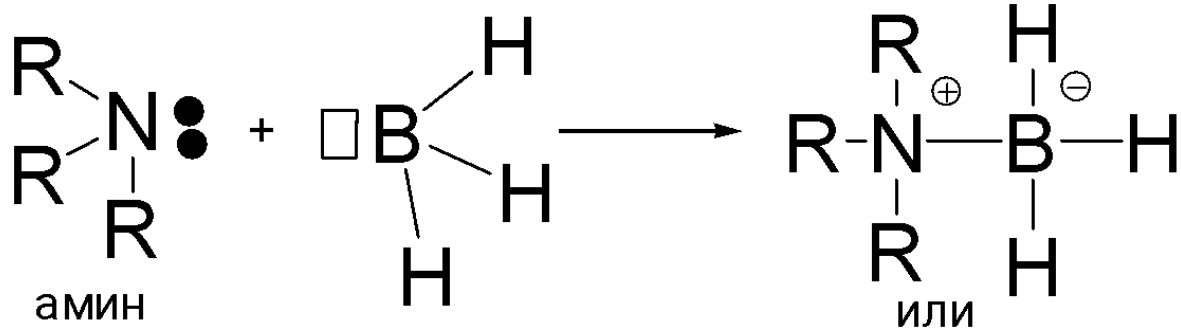




протон

катион
метилоксиония

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





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



ХАРАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗИ



- 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

- $E_a = 2\alpha$

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

Средняя энергия связи



Средняя энергия связи ($E_{ср}$) в молекулах с одинаковыми связями А-В определяется как частное от деления теплоты образования соединения из атомов (ΔH_a) на число связей А-В.



Для метана (CH_4)

$$\Delta H_a = 1660 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{ср}} \text{C-H} = 1660 / 4 = 415 \text{ Дж/моль}$$

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

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

Соединение	$E_D,$ кДж/ МОЛЬ	$E_{cp},$ кДж/ МОЛЬ	Соединение	$E_D,$ кДж/ МОЛЬ	$E_{cp},$ кДж/ МОЛЬ
$H_3C \cdot \cdot H$	427,4	415	$H_3C \cdot \cdot CH_3$	347,8	338
$H_3C-CH \cdot \cdot H$ CH_3	372,9		$H_3C \cdot \cdot HC-CH_3$ CH_3	310,0	
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C \cdot \cdot H \\ \\ CH_3 \end{array}$	356,1		$(CH_3)_3C \cdot \cdot C(CH_3)_3$	251,4	
$H_2C=HC-H_2C \cdot \cdot H$	322,6				

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗИ ИЗ АТОМОВ ΔH_a



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

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

чем она больше, тем устойчивее молекула

$\Delta H_a^{\text{расч.}} = \sum E_D$ или $\Delta H_a^{\text{расч.}} = \sum E_{\text{ср}}$
 $\Delta H_a^{\text{эксп.}}$ 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 ($= \Sigma$) ковалентных радиусов, составляющих её атомов.
- Однако, если связь сильно полярная, то длина связи несколько $< \Sigma$ ковалентных радиусов

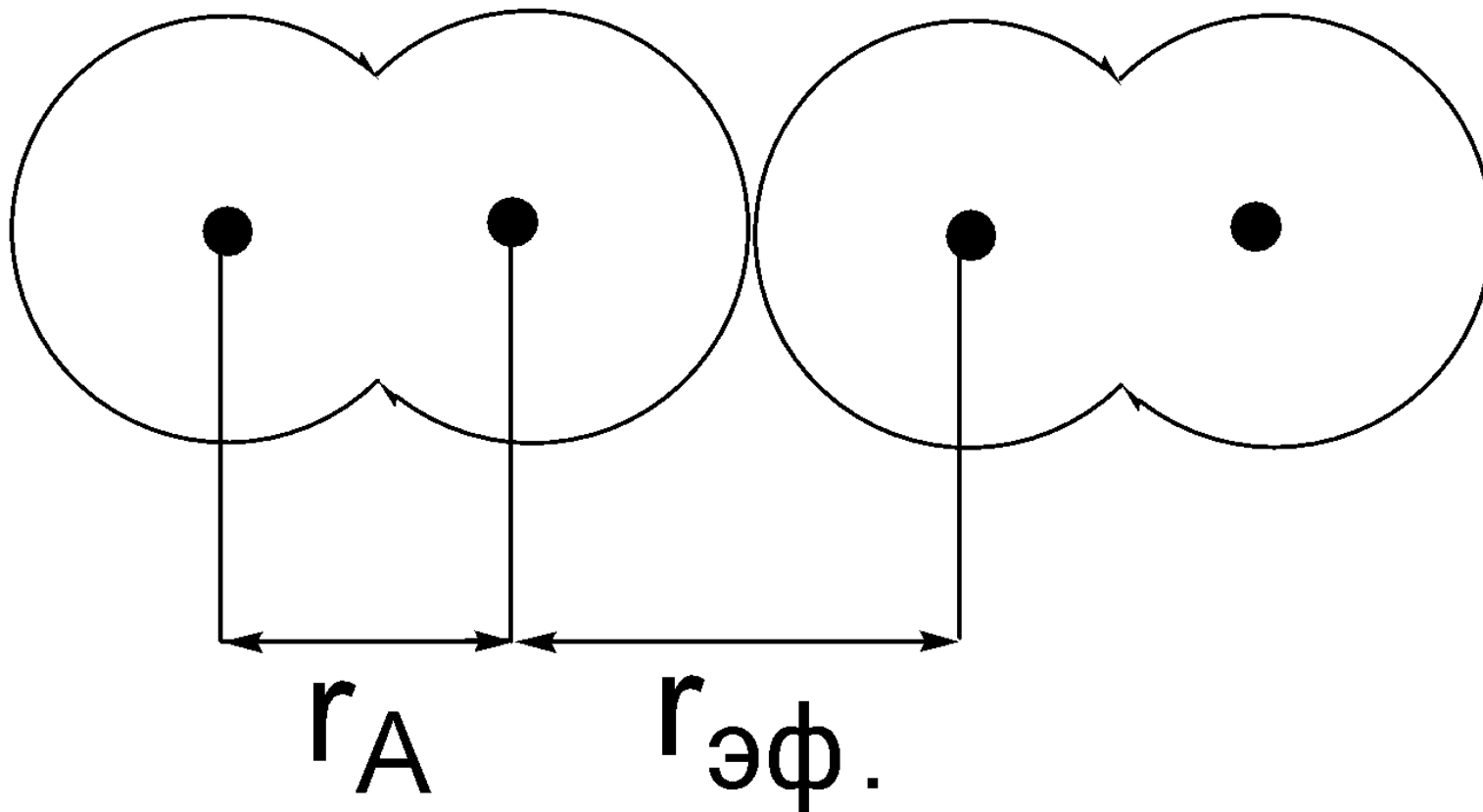
$$r_{AB} = r_A + r_B - 0,09(\chi_A - \chi_B),$$

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^2	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
 $r_{\text{эф}} = 0,36$ 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 асимметрии** ковалентной связи.

■ Распределение электронной плотности между ядрами связанных атомов может быть **симметричным**, если связаны между собой **однородные атомы** (Cl-Cl, H-H, $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 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											3A	4A	5A	6A	7A
Li 1.0	Be 1.5	H 2.1										B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	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	 1.5 – 1.9	 2.5 – 2.9
 1.0 – 1.4	 2.0 – 2.4	 3.0 – 4.0

© Вильямс, 2010

- Мерой полярности связи является разность ЭО (РЭО):

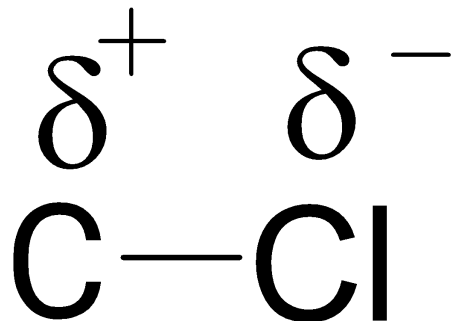
РЭО > 2 – ионная связь

**РЭО < 2 – ковалентная полярная
связь**

Изображают ковалентную полярную
ковалентную связь при помощи символов
(дельта)

$\delta+$ и $\delta-$

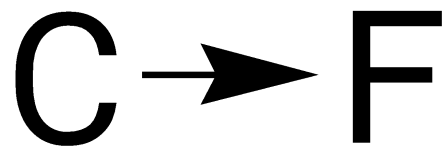
**обозначающих частичный
положительный и частичный
отрицательный заряды, которые
получают атомы в результате
связывания с неоднородными атомами
ковалентной полярной связью**



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

как сместилась
электронная плотность
относительно центра
расстояния между атомами.

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



Характеристикой
связи является

полярности
ДИПОЛЬНЫЙ

момент μ (мю)

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

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 (%)

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

$\mu_{\text{ðàñ÷.}}$ 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.

- Поляризуемость характеризует подвижность 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 R_m

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

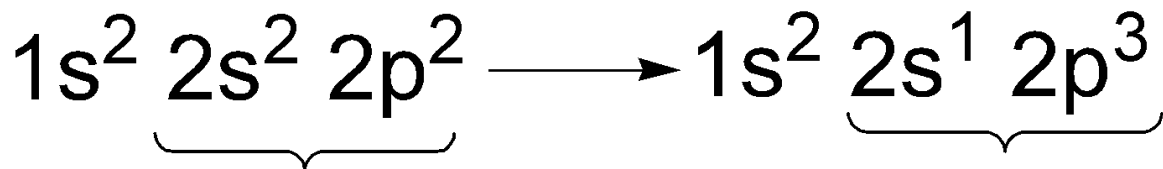
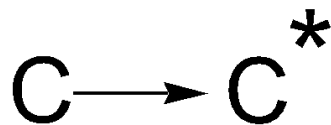
где N_A – число Авогадро,
 α - поляризуемость

- 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 присутствует 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.



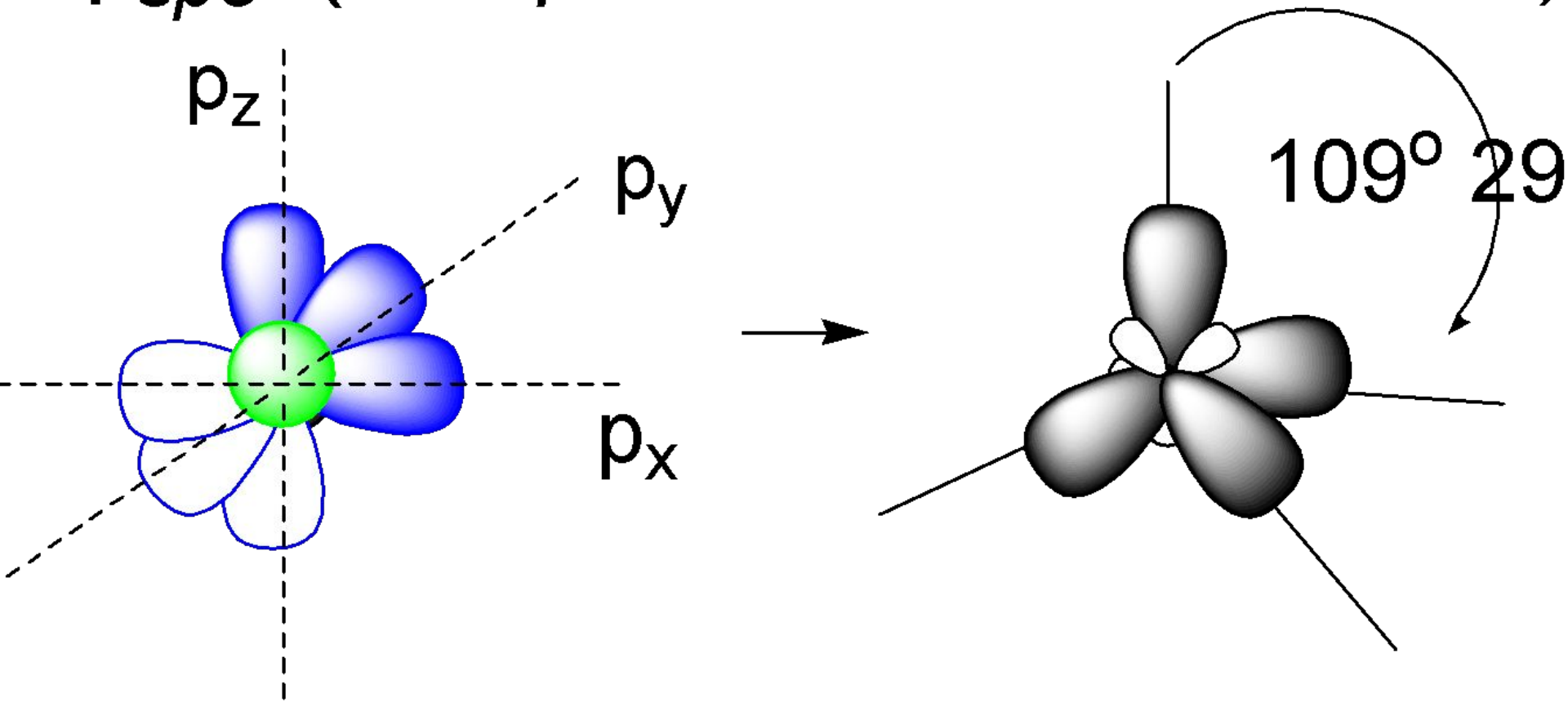
основное состояние

возбуждённое состояние

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

- **РАВНОЦЕННЫ ЛИ ВСЕ ЧЕТЫРЕ СВЯЗИС-Н В МОЛЕКУЛЕ CH_4 ?**

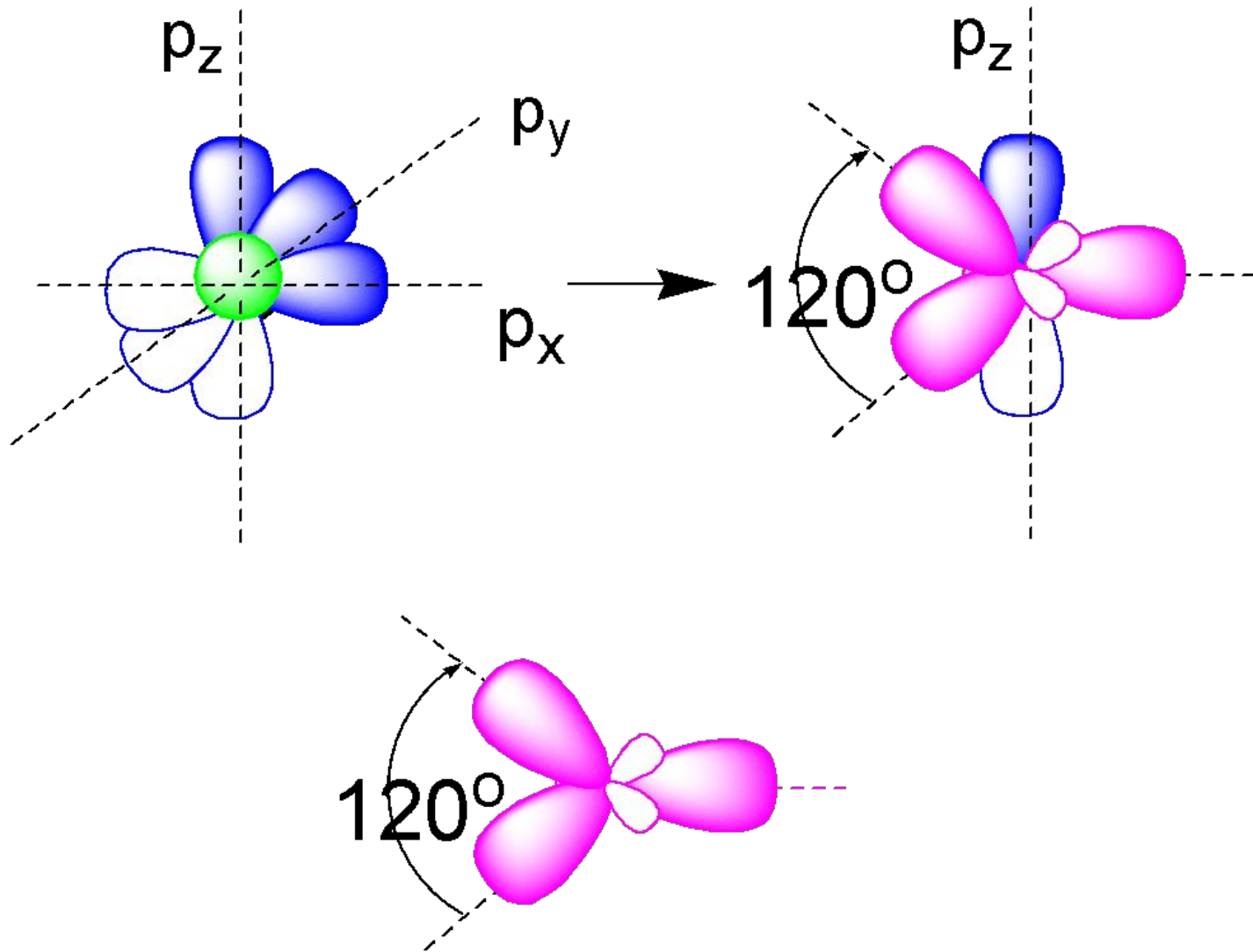
sp^3 (тетрагональное соотношение)



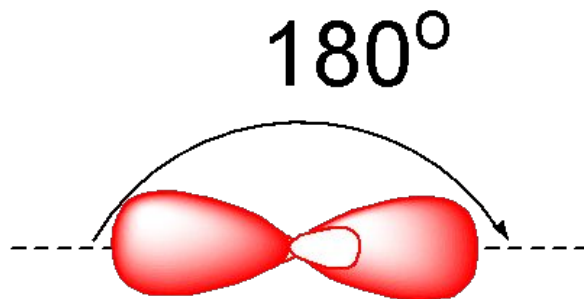
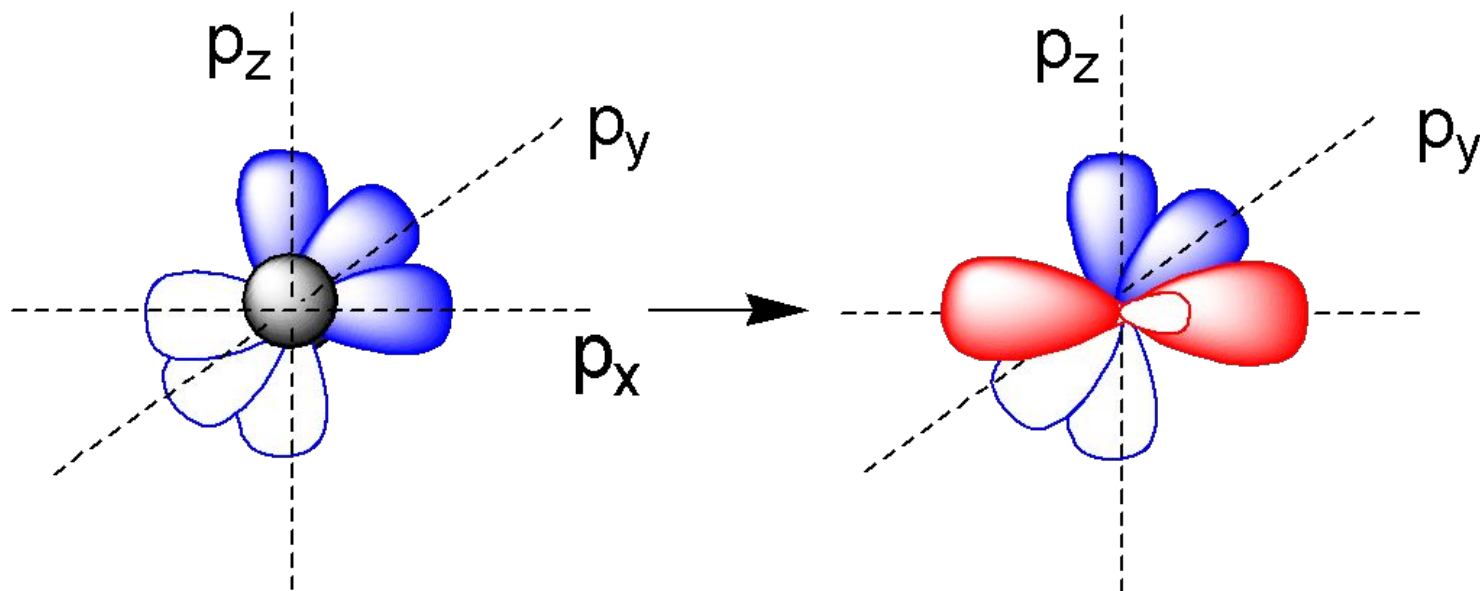
ВКЛАД S-ОРБИТАЛИ 1/4
ВКЛАД P-ОРБИТАЛИ 3/4

sp^2

(тригональное соотношение)

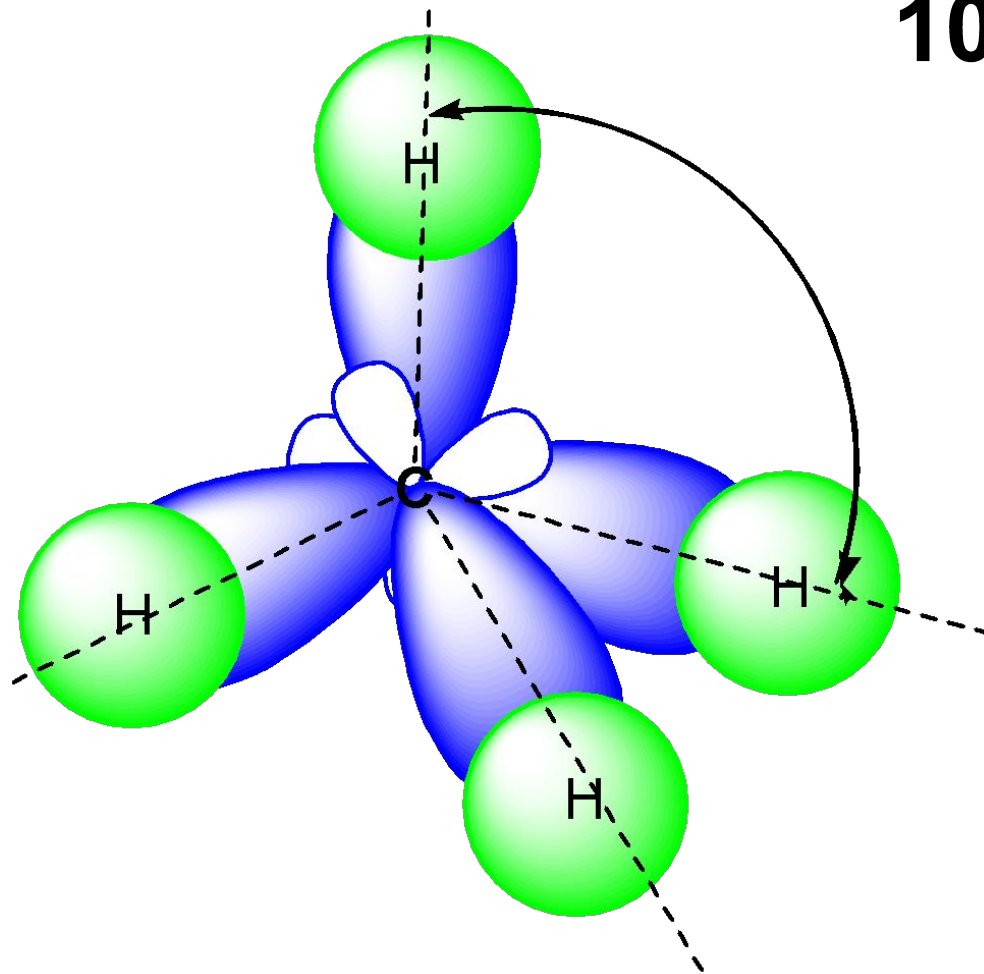


sp (линейное состояние)

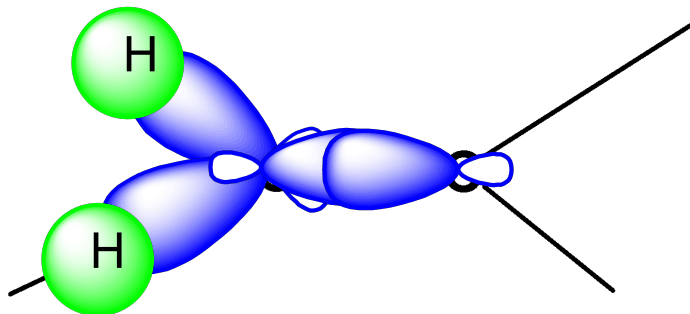


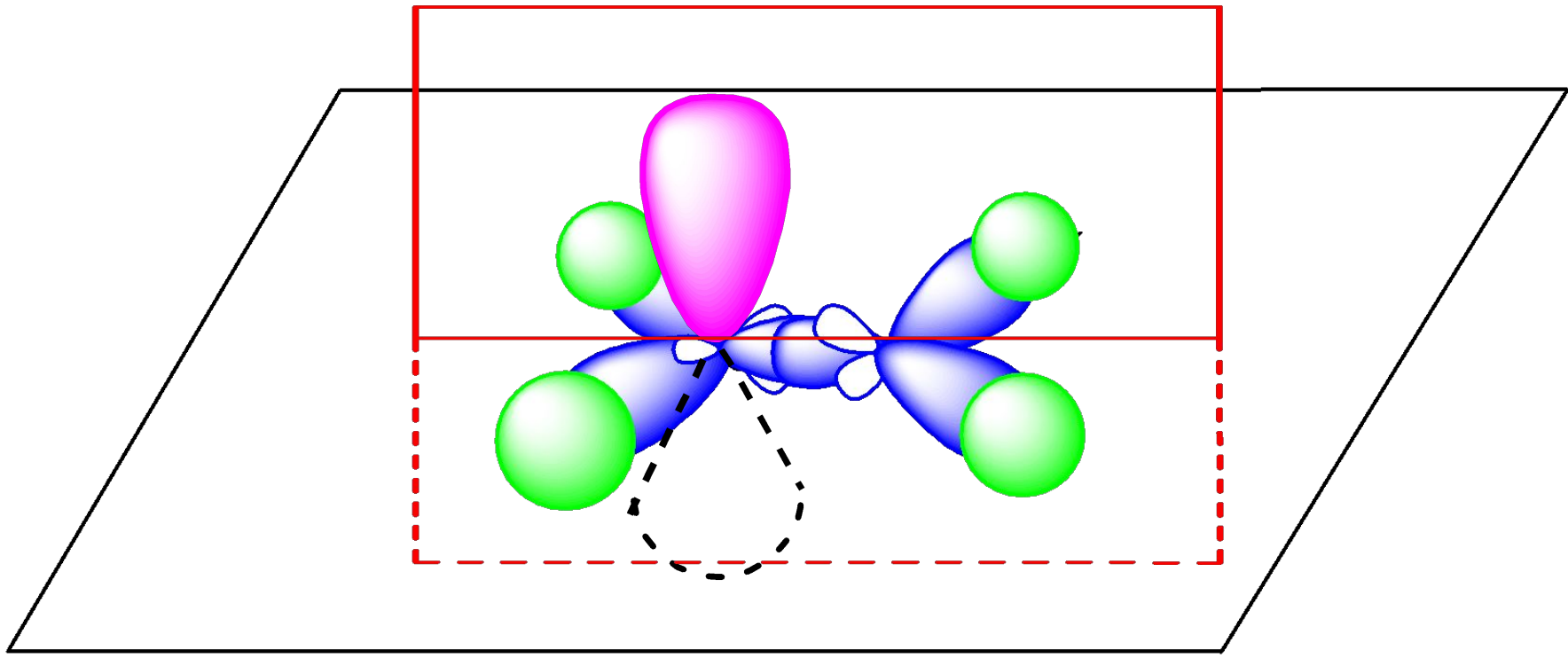
*Пространственная структурная
формула метана*

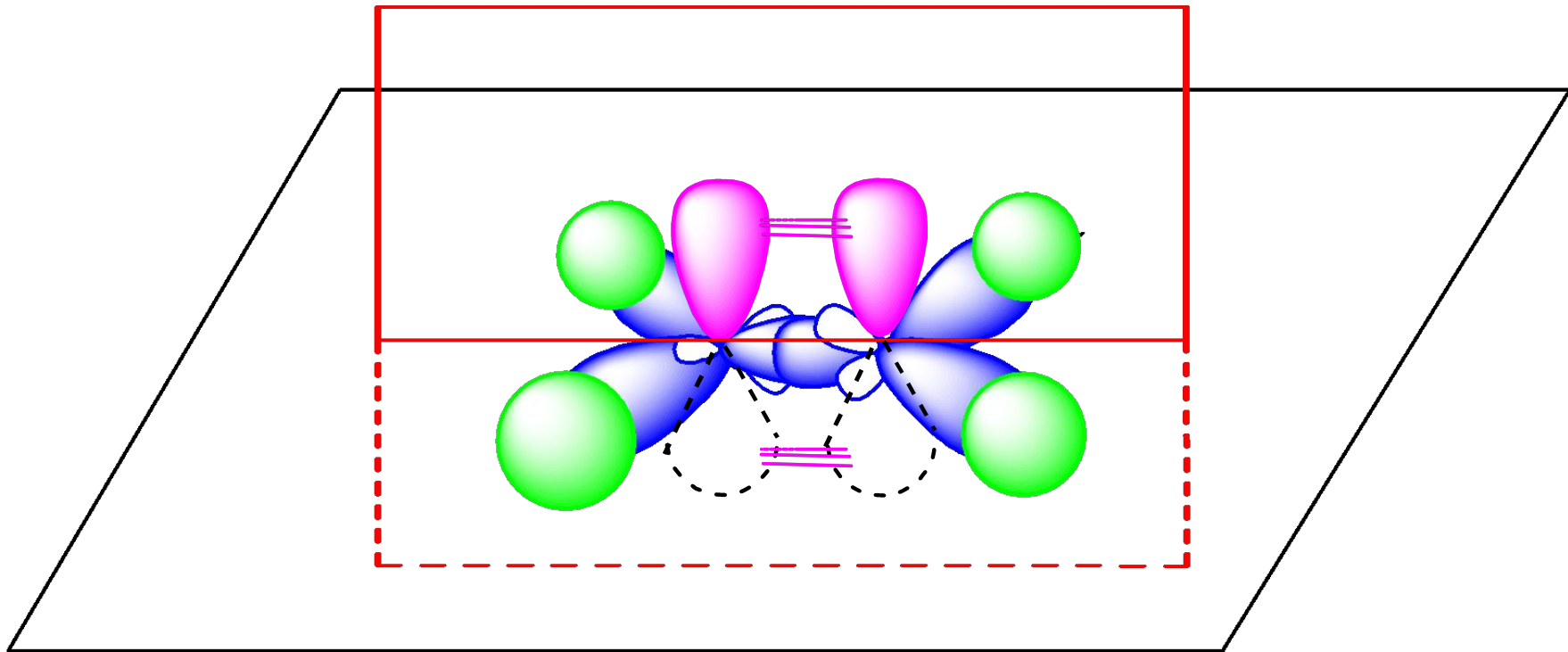
109°28'



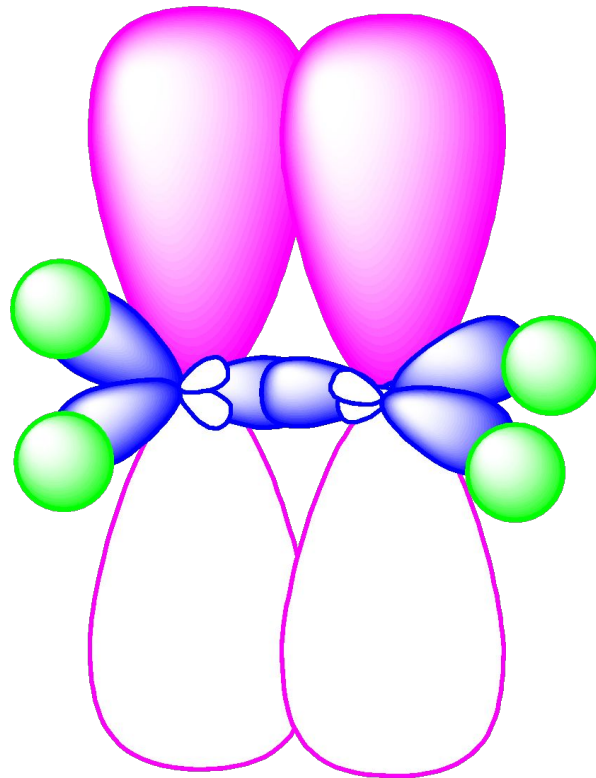
Пространственная структурная формула этена



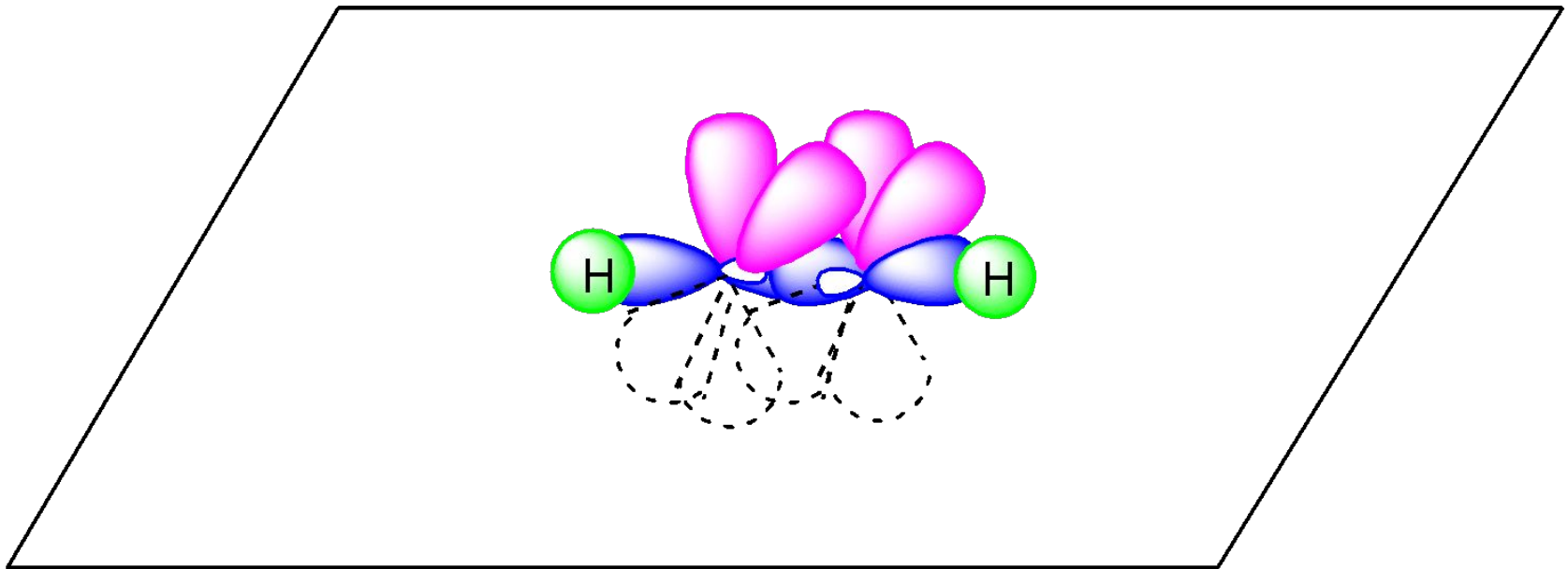




*Пространственная структурная
формула этилена*

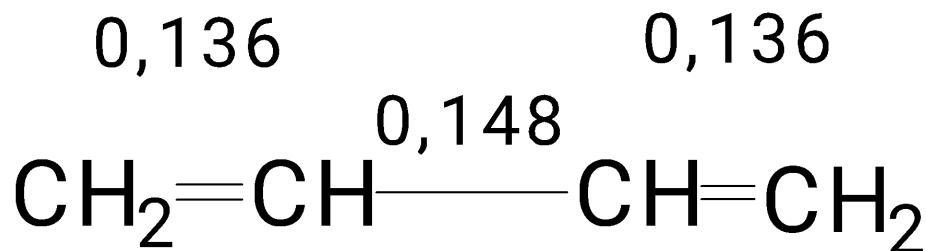


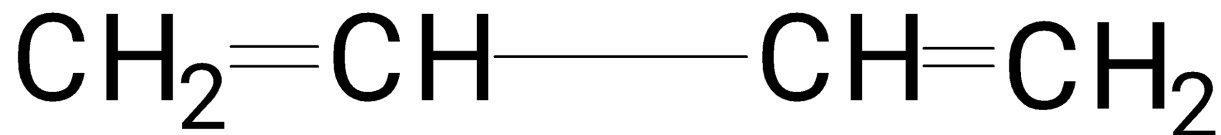
Пространственная структурная формула ацетилена



Сопряженные (делокализованные, многоцентровые) связи

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





- Содержит 6 $\sigma_{\text{C-H}}$, 3 $\sigma_{\text{C-C}}$, 2 $\pi_{\text{C-C}}$

	Расч.	Эксп.
R_m, cm^3	8,34	10,00

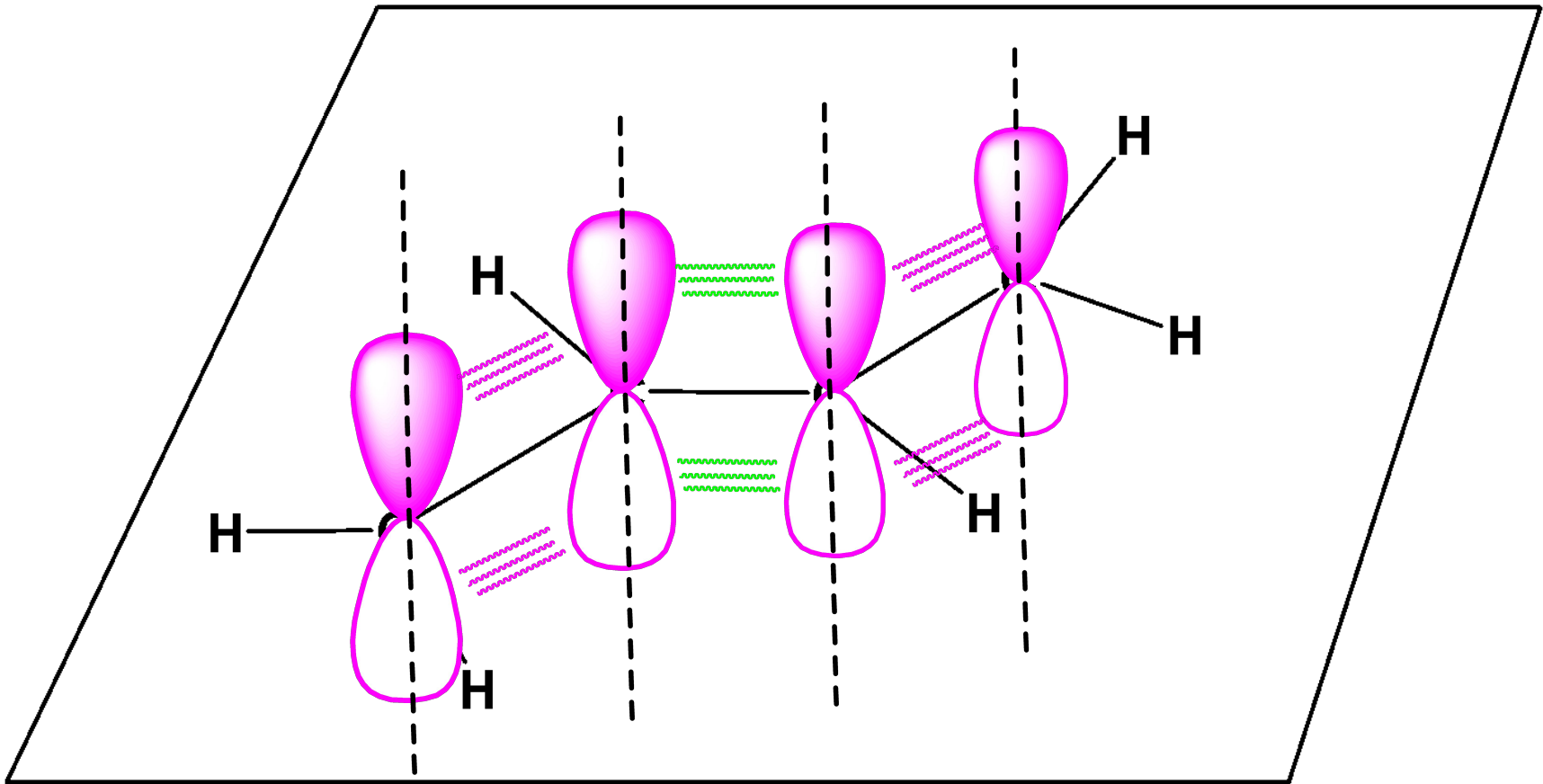
$$\Delta H_c^{\text{эксп}} < \Delta H_c^{\text{расч}}$$

$$\Delta H_a^{\text{эксп}} > \Delta H_a^{\text{расч}}$$

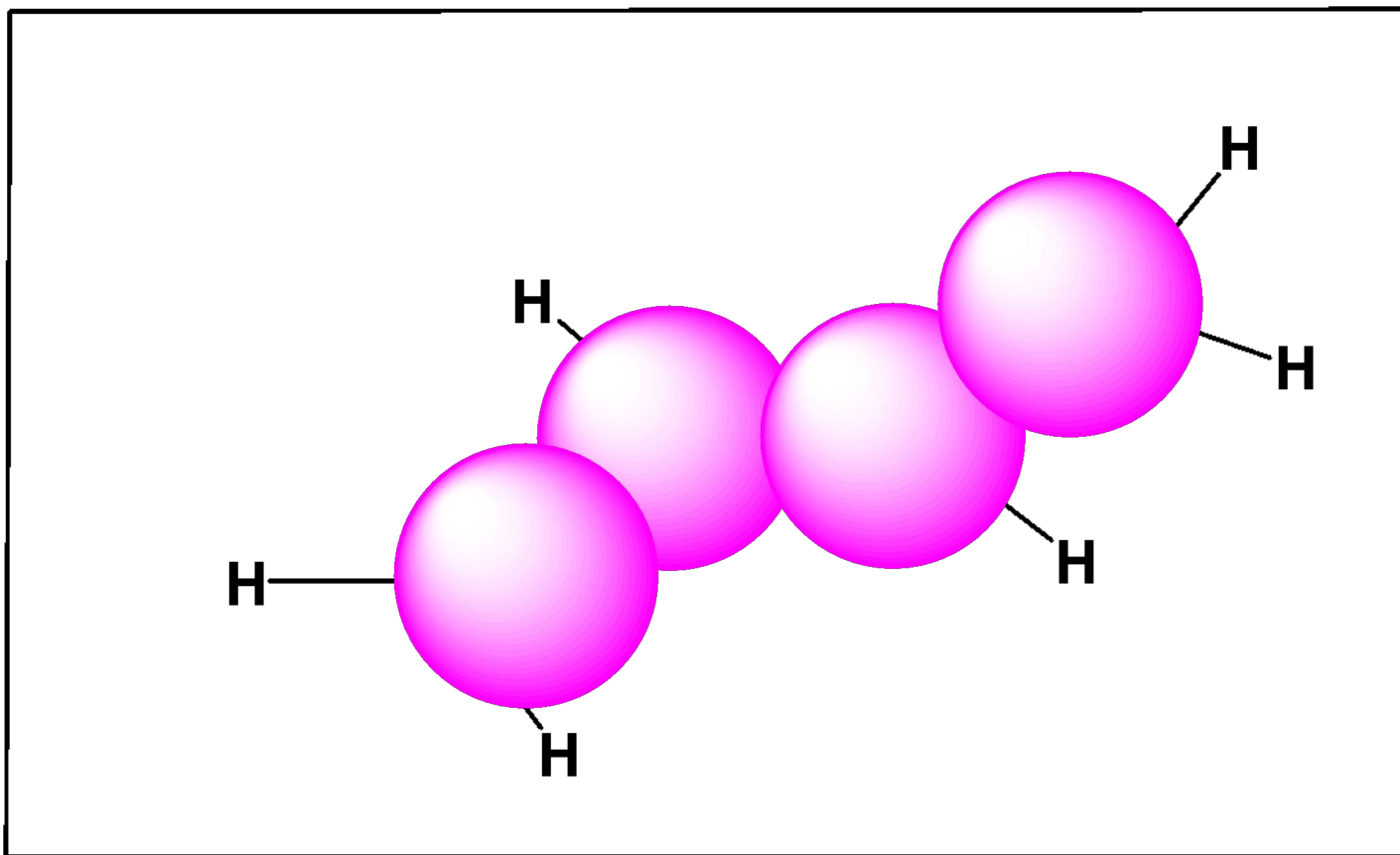
$$\text{Естаб.} = \Delta H_a^{\text{эксп}} - \Delta H_a^{\text{расч}} = 16,8 \text{ кДж/моль}$$

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

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

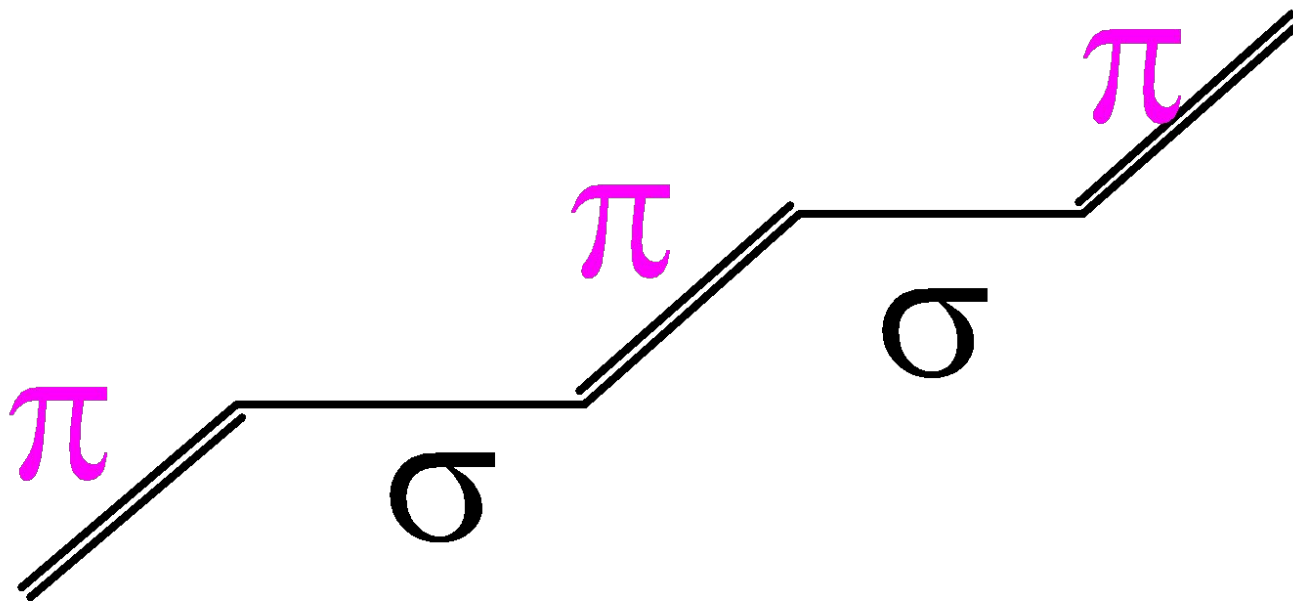


Вид сверху



Что нужно для образования сопряженной системы π -связей?

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

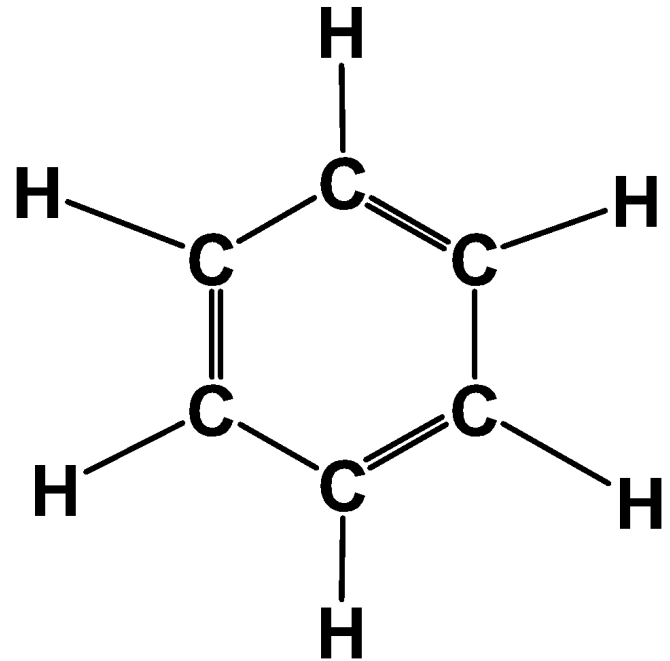


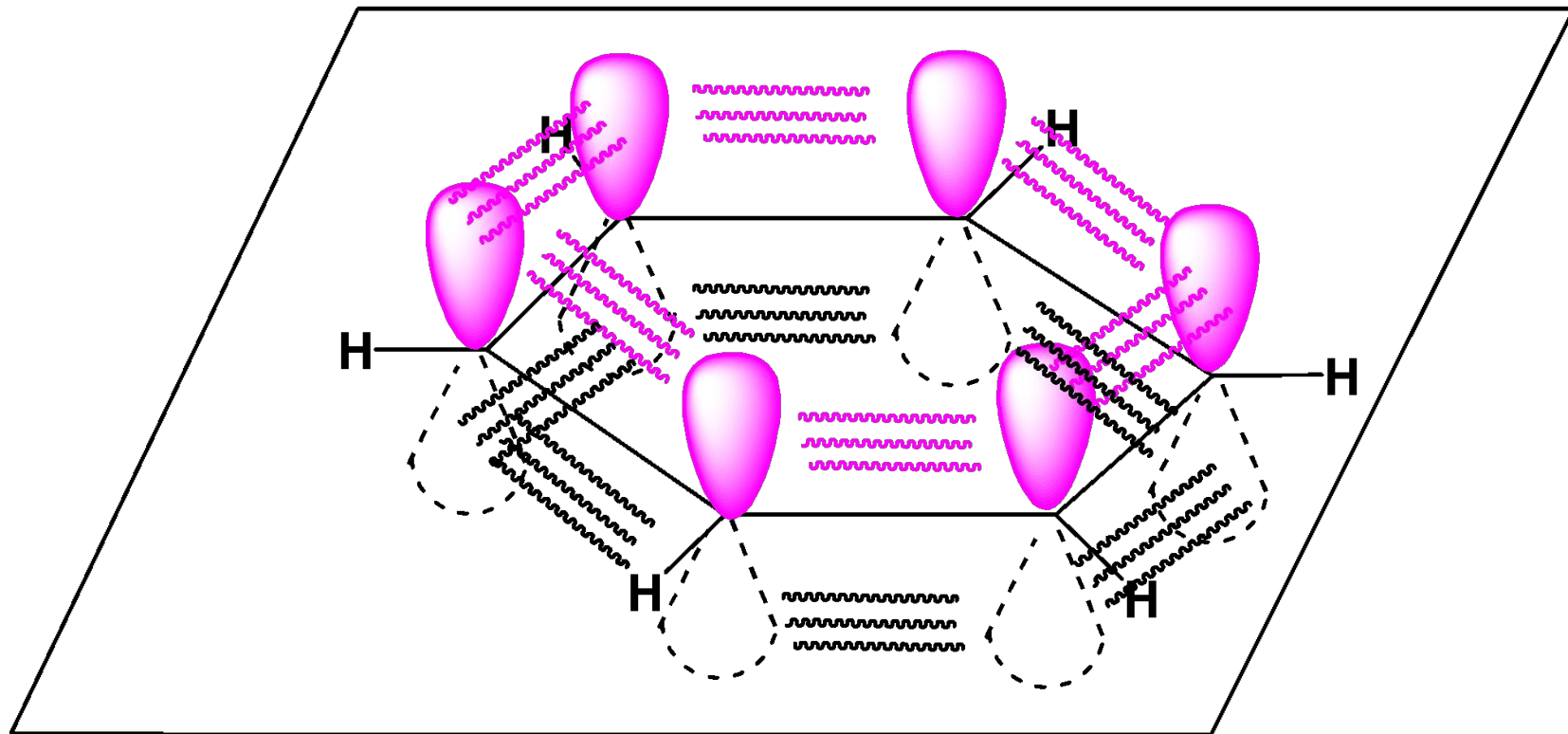
Необходимо, чтобы
оси атомных орбиталей, линейная комбинация которых используется для образования многоцентровой МО, были **параллельны**, что реализуется только при **плоском (копланарном) строении** сопряженной системы.

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

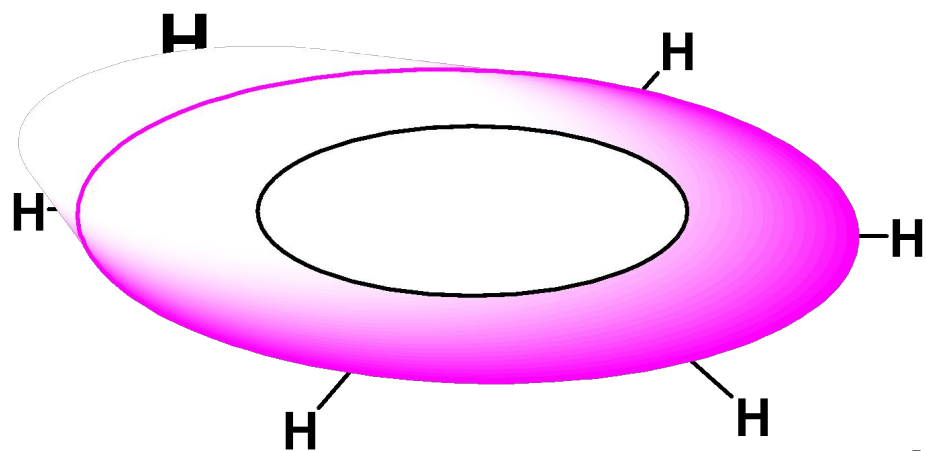
- Молекула бутадиена не является системой с полностью делокализованными связями.

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

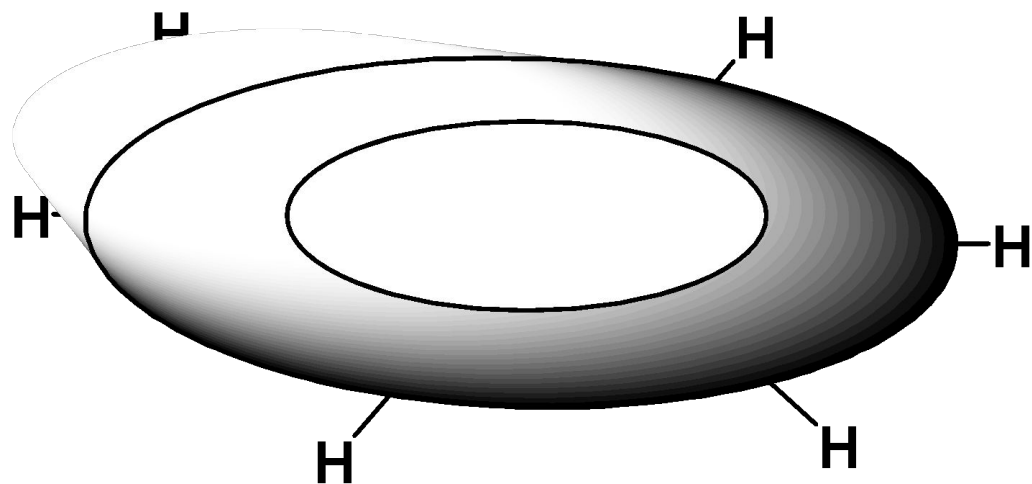




Вид сверху



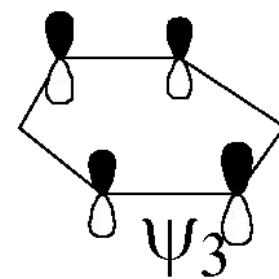
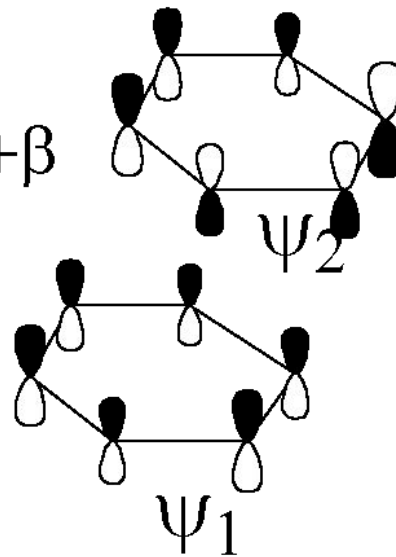
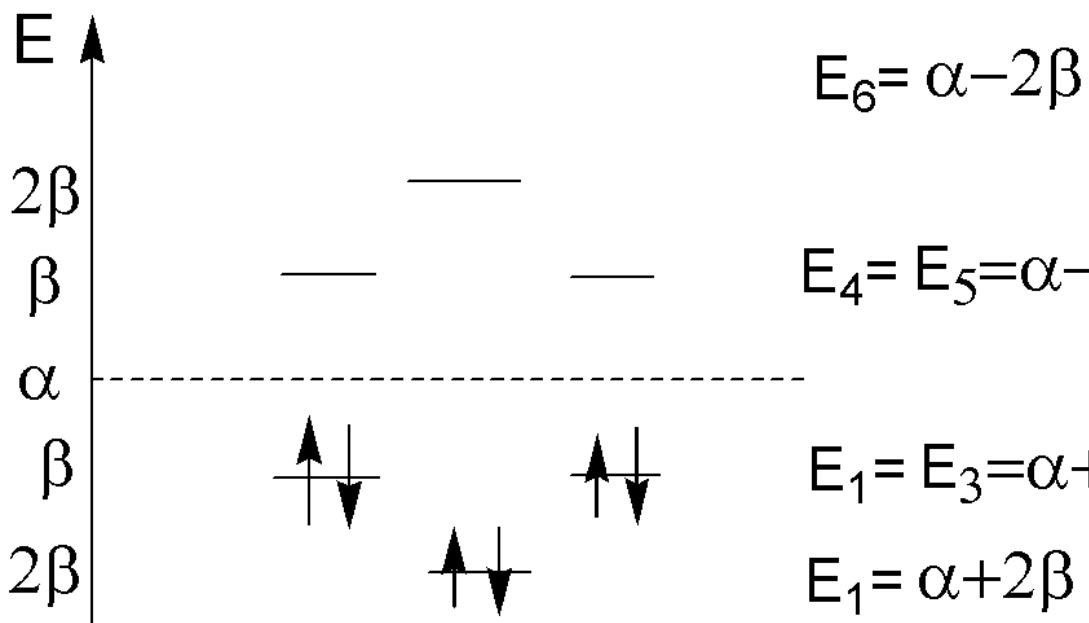
Вид снизу



- Молекула бензола **совершенно симметрична**

Естаб. = 150,1 кДж/моль

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



Типы сопряженных систем

- а) П-П
- б) п-П (р-П)
- в) сверхсопряжение (гиперконъюгация)

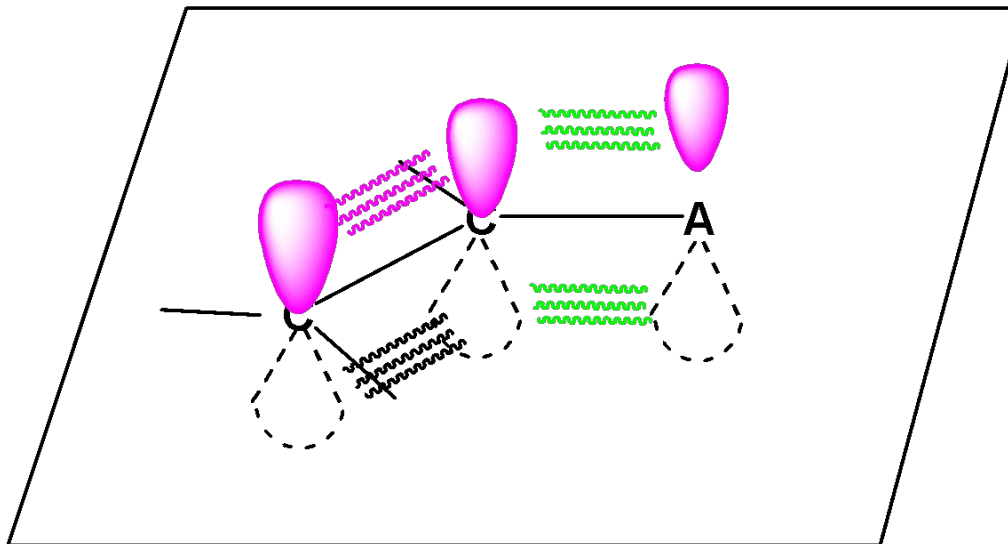
См. учебник Щербина и др. стр. 43

- **a)** 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

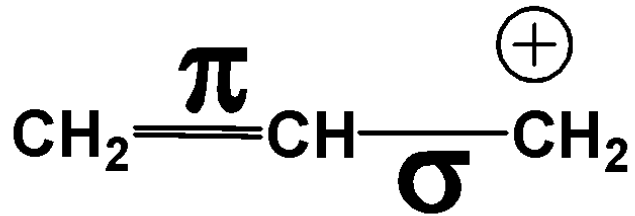
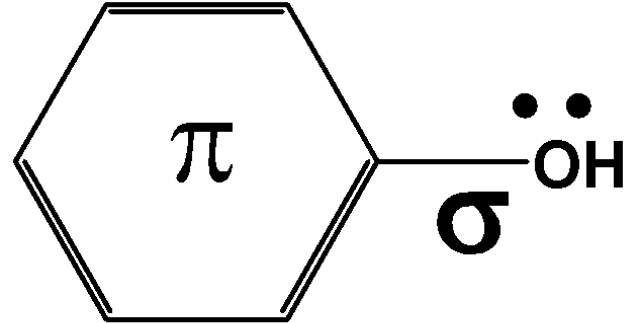
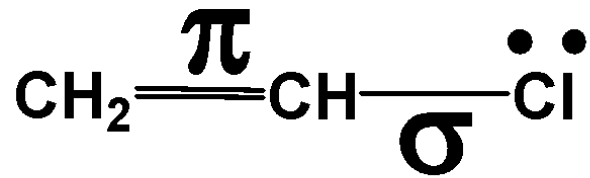
n - π -типа

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

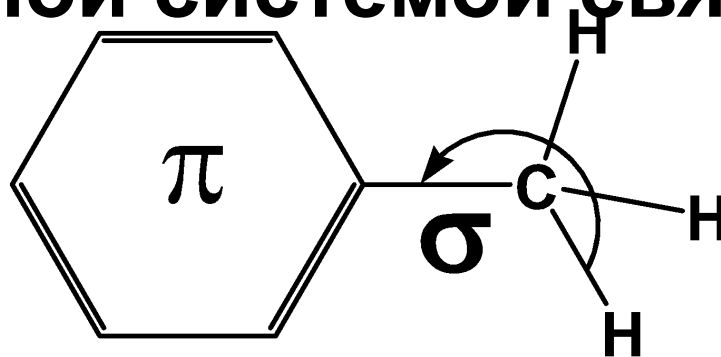


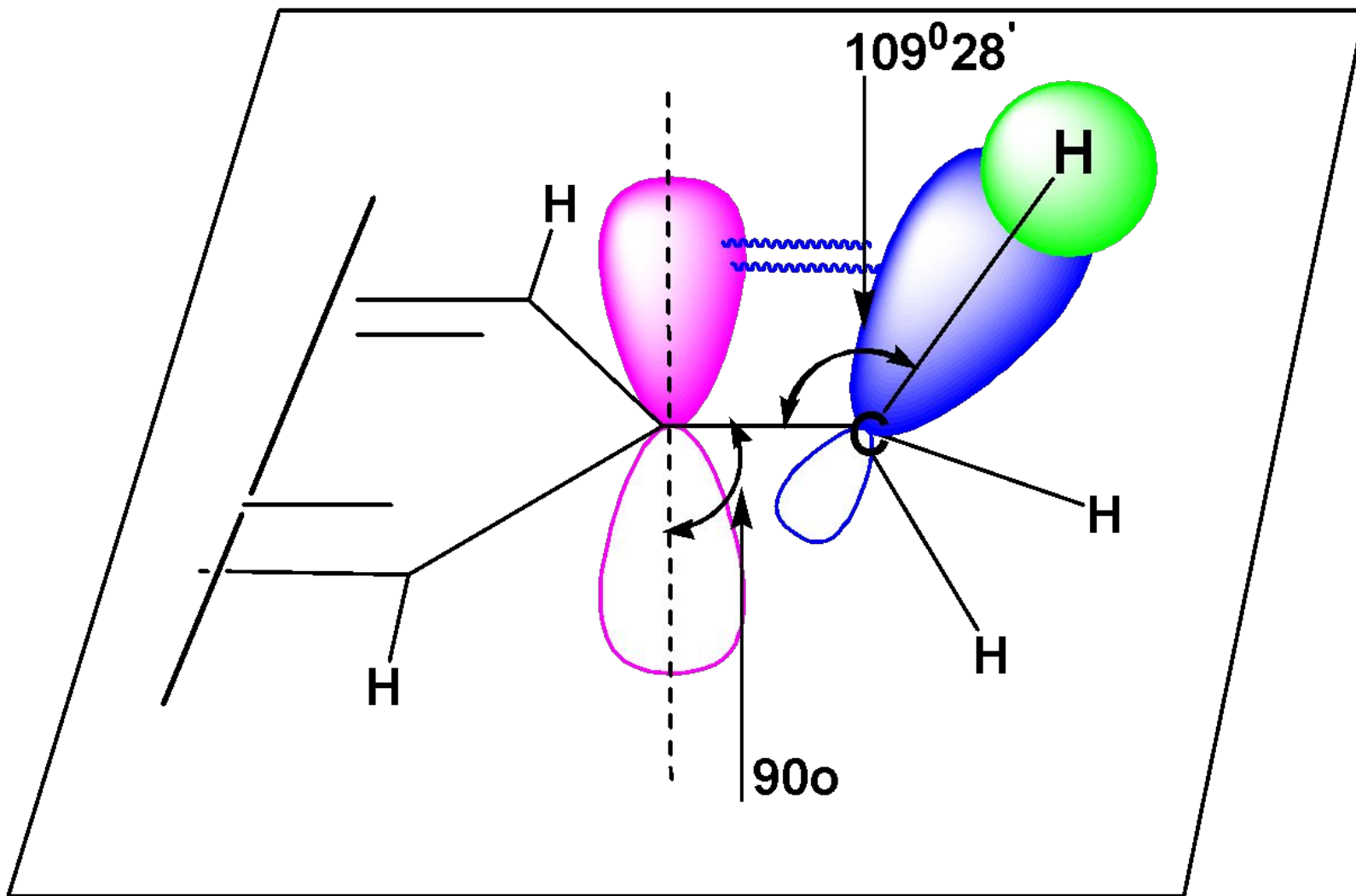
Примеры сопряженных

систем ***n-π***-типа



- **в) Гиперконъюгация предполагает взаимодействие $\sigma_{\text{C-H}}$ -связи с соседней π -связью или π -сопряженной системой связей**

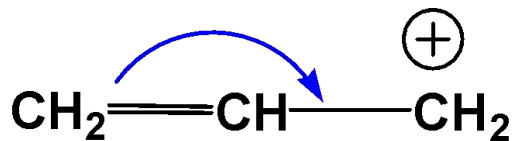
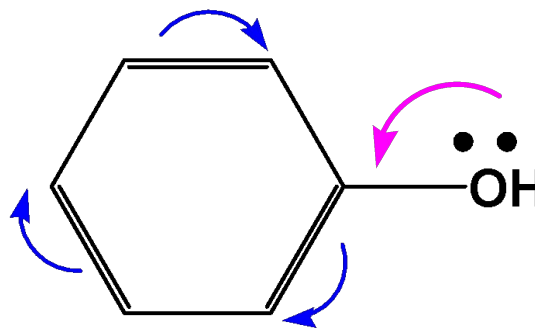
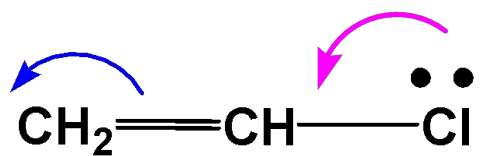




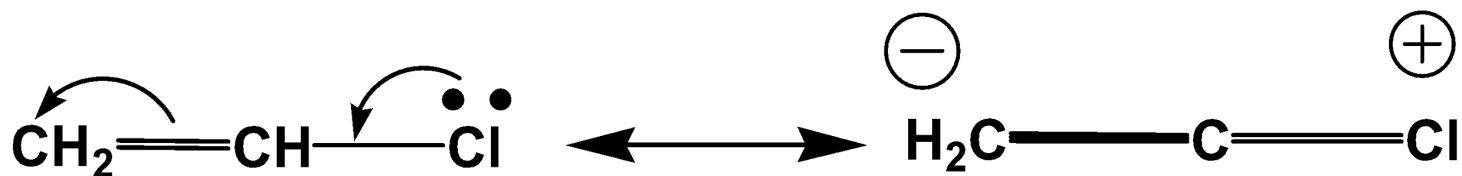
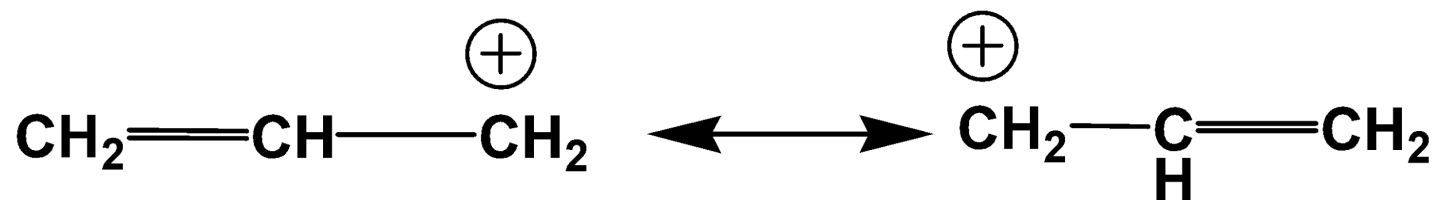
Способы изображения сопряженных систем

- Присутствие сопряженной системы в молекуле может быть показано
 - 1) с использованием *изогнутых стрелок*, показывающих направление преимущественного сдвига электронной плотности в сопряженной системе

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



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



ЭЛЕКТРОННЫЕ 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

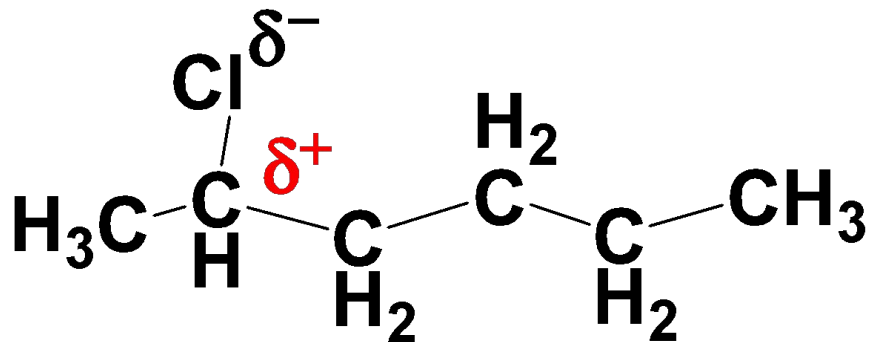
- индуктивный эффект (I-эффект);
- мезомерный эффект (M-эффект)
- эффект сверхсопряжения (гиперконъюгация, σ, π -сопряжения).

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).

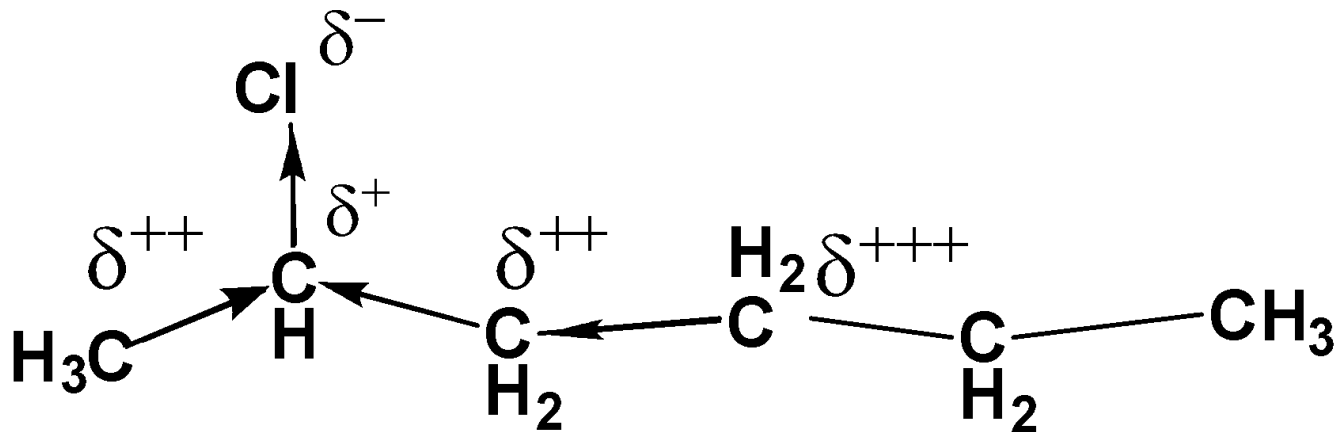
•

- 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 $\delta\acute{\upsilon}\omicron$ $\tau\acute{o}\lambda\omicron\upsilon\varsigma$ – два полюса), положительным концом которого является атом углерода (менее электроотрицательный, $\delta+$), отрицательным – атом Cl (более электроотрицательный, $\delta-$)



- Это означает, что электронная плотность σ -связи C-Cl распределена между этими атомами неравномерно, а смещена к атому Cl. Диполь этой связи вызывает (индуцирует) смещение электронной плотности соседних σ -связей в направлении, заданном смещением по связи C-Cl, 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 распространяется на соседние σ -связи с затуханием, 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 далее третьей σ -связи индуцирующее влияние диполя полярной связи практически не сказывается на распределении электронной плотности.

- I-эффект считается **универсальным**, 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
- **C-H, хотя I-эффект атома H приравнивается к нулю** и рассматривается в качестве эталона при определении знака I-эффекта.

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

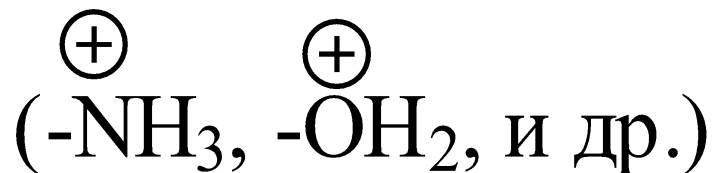
-

- **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)**

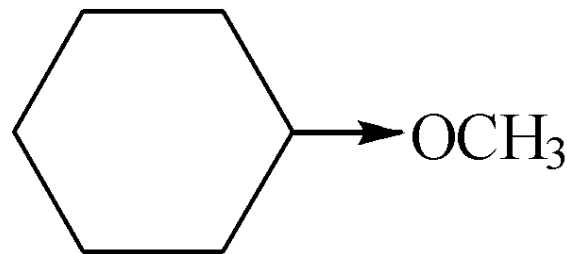
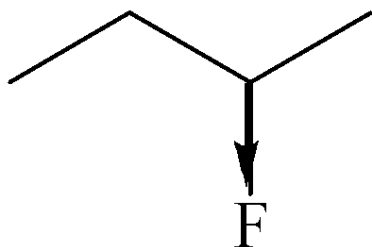
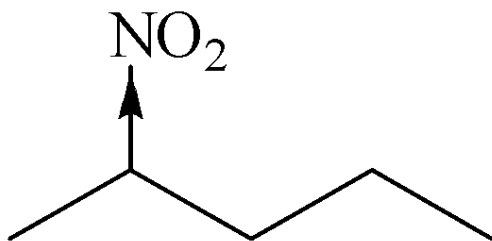
-

•-I эффект

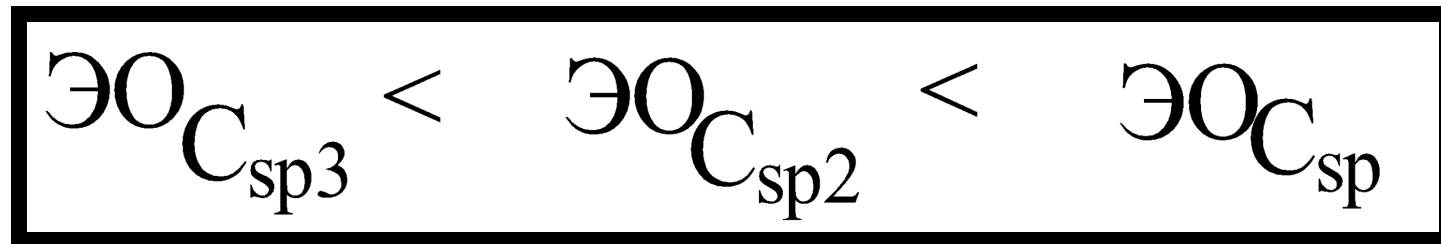
• Атомы или группы атомов (заместители), притягивающие к себе электронную плотность σ -связи сильнее, чем атом Н, считаются электроно-акцепторными (ЭА) и их I-эффект имеет знак «-». Это более электроотрицательные чем углерод атомы (например, галогены), а также группы атомов, включающие такие атомы в нейтральном состоянии (-ОН, -NH₂, -COОН, -NO₂, -СN, -СОН, -ОСН₃ и др.) и группы, в которых перечисленные атомы положительно заряжены, такие как



- **«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 ЭО атомов углерода в зависимости от гибридного состояния атома изменяется в ряду:



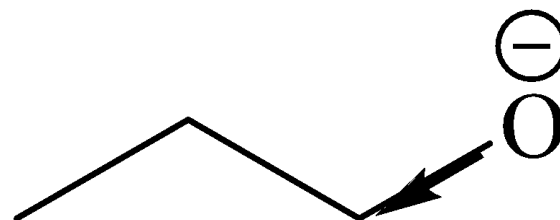
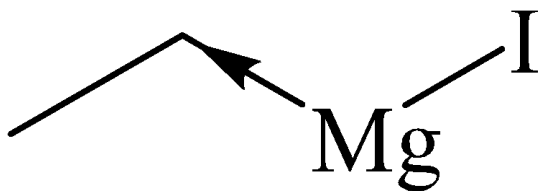
- **Заместители, в состав которых входят атомы углерода в различном гибридном состоянии оказывают друг на друга влияние, соответствующее своему состоянию:**



• +/ – 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 +/ (**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, $\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}$, $\overset{\ominus}{\text{O}}\text{H}$, 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
-CH₃; -C₂H₅; -C₃H₇ и другие алкилы	+I
Анионные: \ominus \ominus -NH, -OH, и др.	+I
-OH, -NH₂, -COOH, -NO₂, -CN, -CON, -OCH₃ и др.	-I
Катионные: \oplus \oplus (-NH₃, -OH₂, и др.)	-I

Мезомерный эффект (М-эффект, эффект сопряжения, эффект конъюгации)

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

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

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

• **M-эффект** также имеет знак «+» или «-».

Он обозначает, что атом или заместитель являются электронодонорными

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

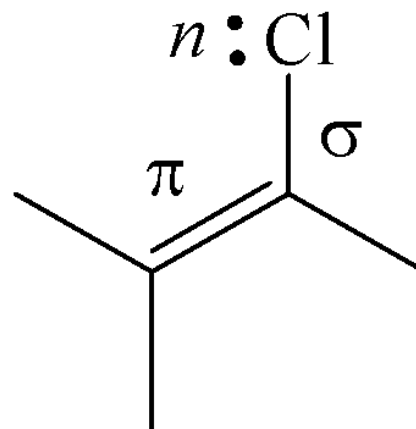
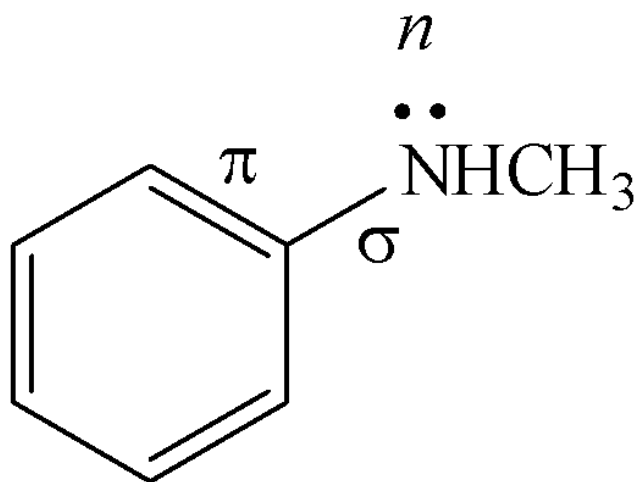
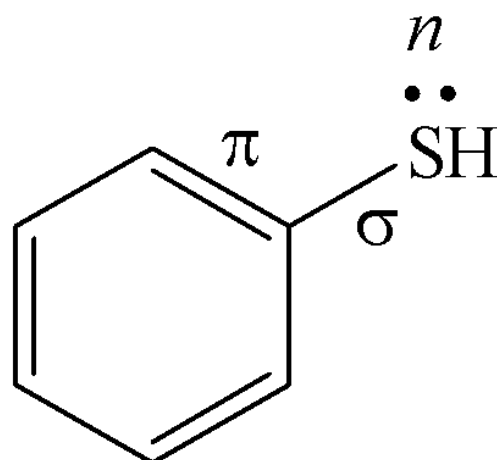
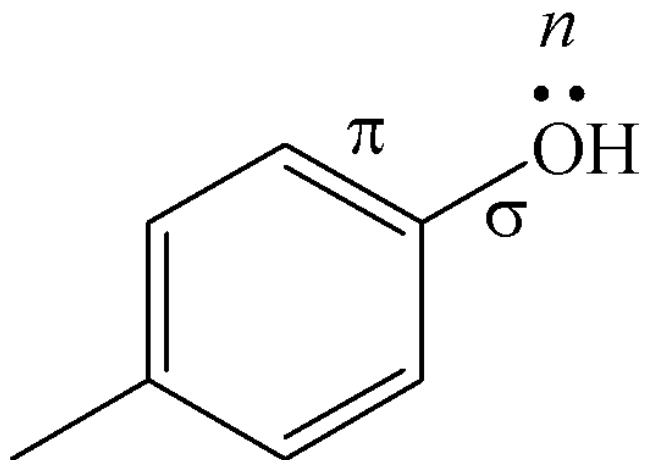
• **(ЭА) (-M-эффект)**

• по отношению к системам связей атомов С. **ЭД** заместители и атомы повышают электронную плотность на связях атомов С, а **ЭА** 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.**

•+M-эффект

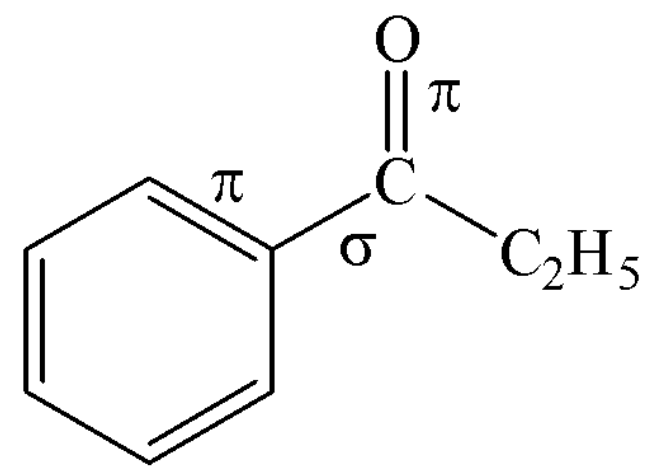
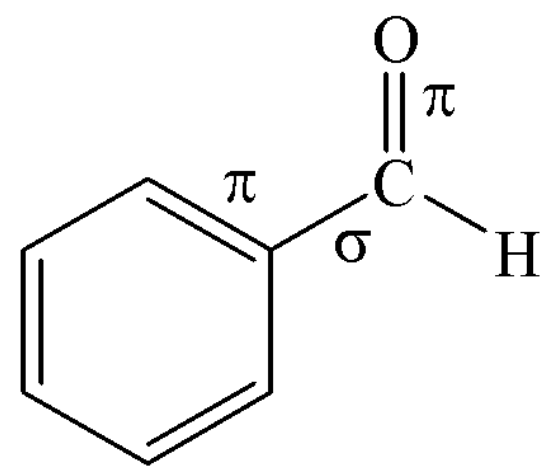
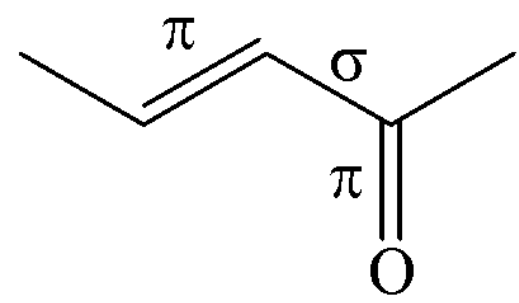
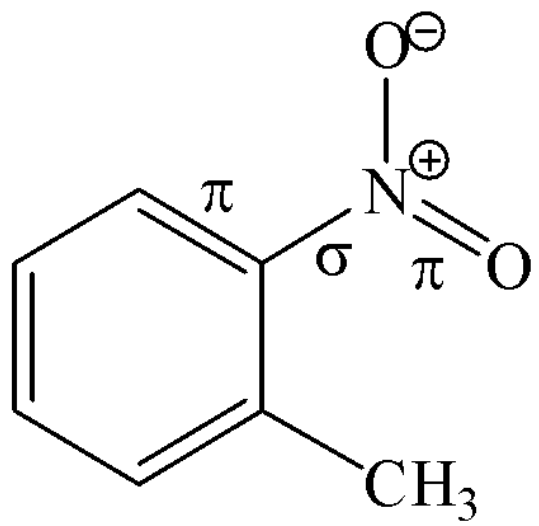
• M-эффект имеет знак «+» в том случае, если несимметричная сопряженная система относится к типу **n(p),π**, а на p-орбитали атома, участвующего в образовании сопряженной системы такого типа имеется неподеленная пара электронов. Такими атомами являются, очевидно, атомы O, N, S, галогены в нейтральном 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 М-эффекта меняется на противоположный.

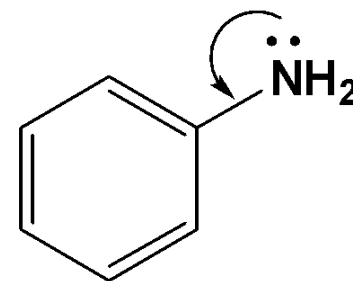
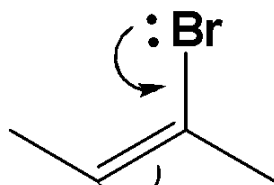
• – M-эффект

- M-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, –M эффект реализуется в следующих молекулах:

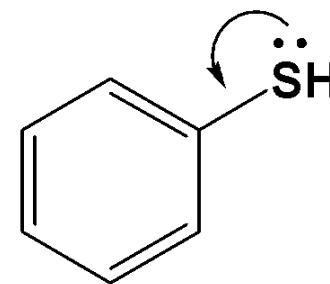
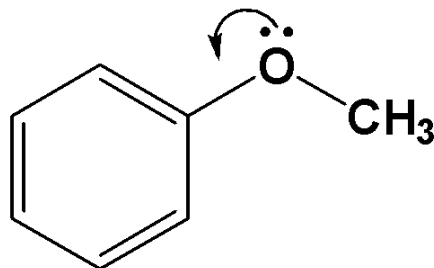


- Одним из способов изображения смещения электронной плотности сопряженных систем в соответствии с М-эффектом являются изогнутые стрелки, направленные в сторону преимущественного сдвига электронов. Корректное изображение таких стрелок возможно следующими способами:

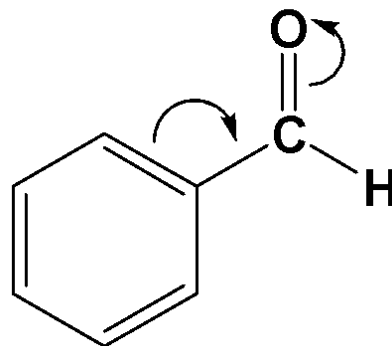
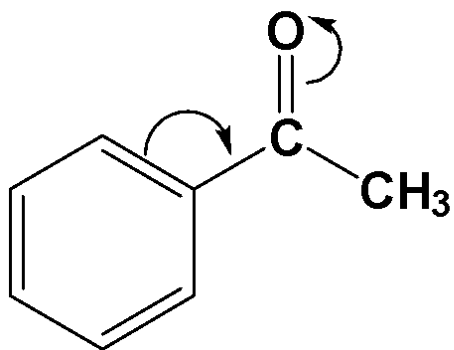
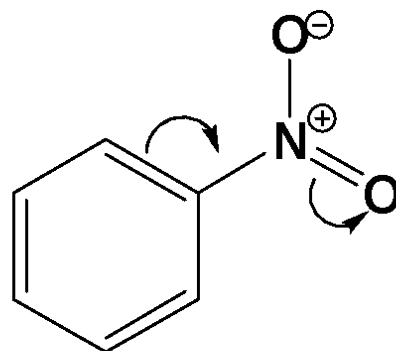
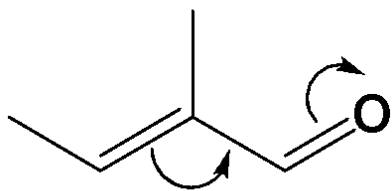
- **n(p),π сопряжение (+M)** – от атома с неподеленной электронной парой на середину соседней σ-связи и далее с середины сопряженной π-связи на концевой атом сопряженной системы:



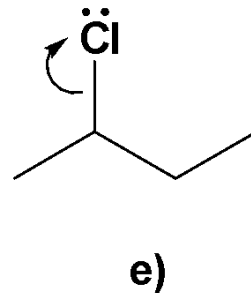
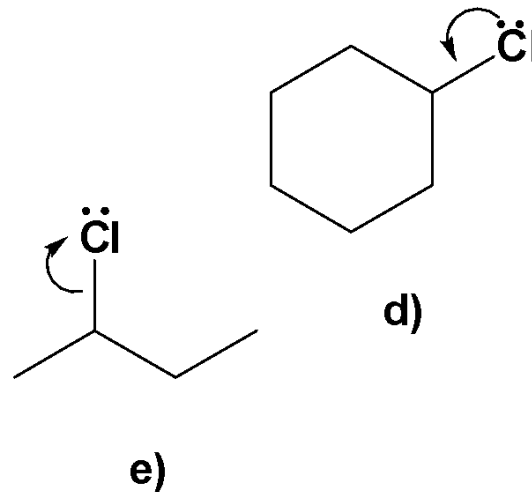
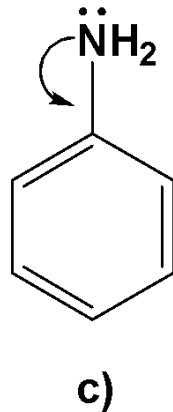
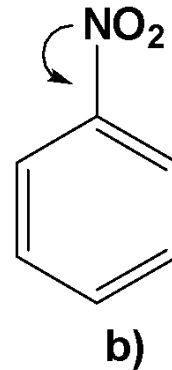
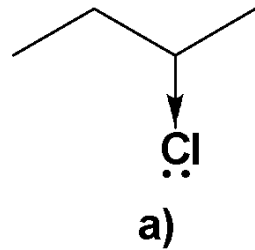
В качестве упрощенного варианта изображения М-эффектом часто применяют только одну (первую) изогнутую стрелку.



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

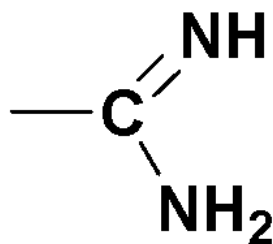
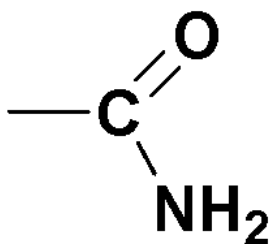
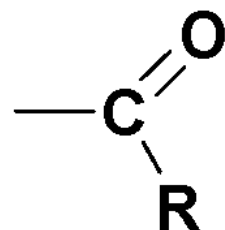
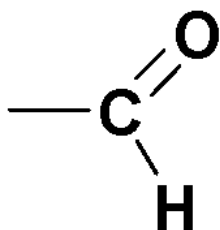
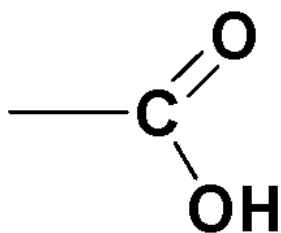
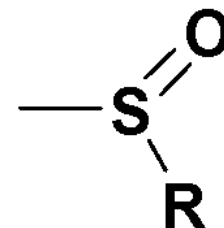
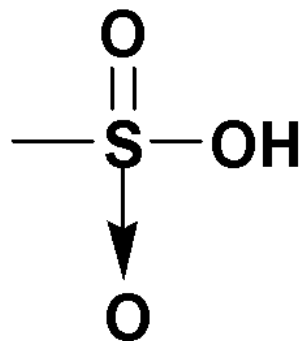
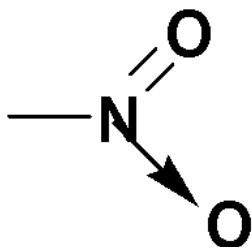


- Например, требуется определить в каком случае правильно указан **+M** электронный эффект соответствующих функциональных групп:

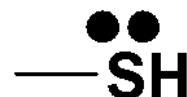


Если объединить функциональные группы и другие заместители по совокупности I и M эффекта, то можно выделить следующие группы:

A) -M, -I



Б) +M, -I



(X = F, Cl, Br, I)

В) +M, +I

