

E-mail: irkrav66@gmail.com

ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-4. Взаимное влияние атомов

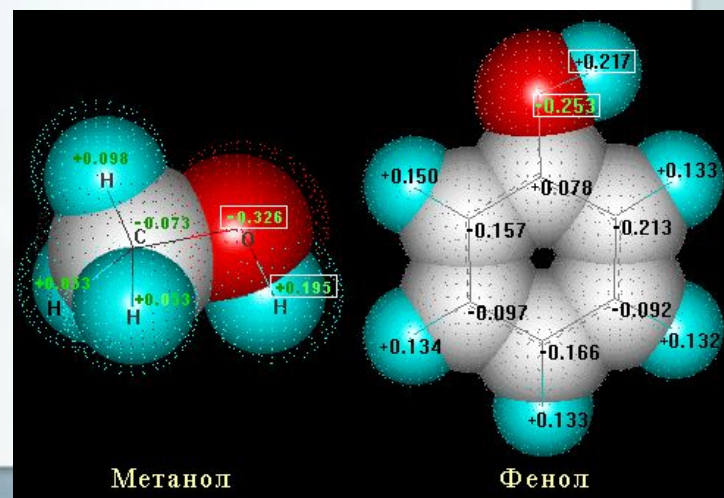
лектор:
проф. Рохин Александр
Валерьевич

Взаимное влияние атомов

- Взаимное влияние атомов в молекуле, ионе, радикале осуществляется под влиянием электронных и пространственных эффектов.
- Это позволяет определить реакционную способность органических соединений.

Заместители -

любой атом (кроме водорода), который непосредственно не участвует в реакции, но оказывает влияние на реагирующую часть молекулы: на положение и активность реагирующего центра.



Электронные эффекты

Смещение электронной плотности в молекуле, ионе, радикале под влияние заместителей, подразделяются на:

- электронодонорные;
- электроноакцепторные.

Электронодонорные заместители

- атомная группировка (или атом), повышающая электронную плотность на остальной части молекулы

Электроноакцепторные заместители

- атомная группировка (или атом), понижающая электронную плотность на связанном с ним углеводородном фрагменте

Электроноакцепторные заместители

Два вида влияний заместителей:

- индуктивный эффект ($\pm I$);
- мезомерный эффект ($\pm M$).
- В зависимости от смещения плотности различают положительные и отрицательные эффекты.

Индуктивный эффект

- Передача по цепи сигма-связей электронного влияния заместителей, которое обусловлено различиями в электроотрицательности атомов



$(\delta\pm \gg \delta\delta\pm \gg \delta\delta\delta\pm)$

X, Y - заместители

Индуктивный эффект

- Направление смещения электронной плотности σ -связей обозначается стрелками и символами частичных зарядов ($\delta+$ или $\delta-$)



$(\delta\pm \gg \delta\delta\pm \gg \delta\delta\delta\pm)$

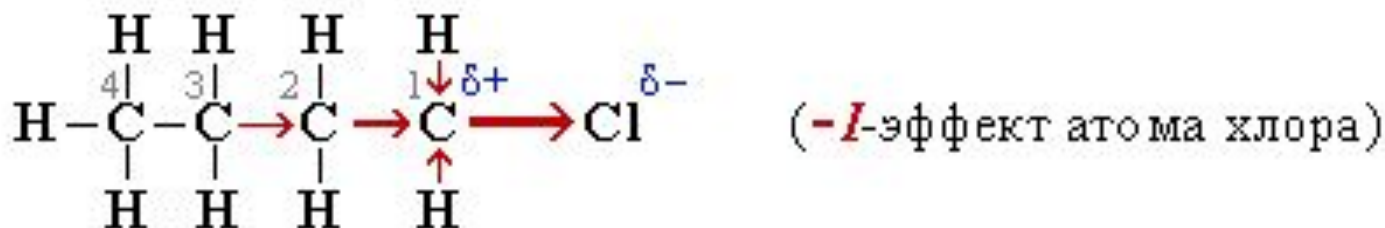
X, Y - заместители

Индуктивный эффект

- Из-за слабой поляризуемости σ -связей I-эффект быстро ослабевает с удалением заместителя и через 3-4 связи практически равен нулю.
- В зависимости от смещения наблюдают положительные +I-эффекты и отрицательные -I-эффекты.
- I-эффект водорода равен нулю.

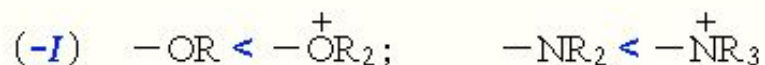
-I-эффект

- Проявляет заместитель, уменьшающий электронную плотность
- Заместитель приобретает частичный отрицательный заряд, атом углерода – положительный.



Определение $-I$ -эффекта

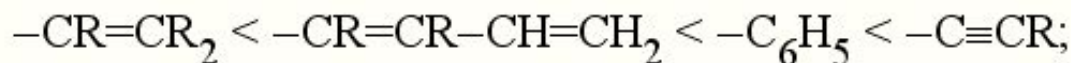
- Величина $-I$ -эффекта растет с увеличением положительного заряда заместителя. Поэтому катионы индуцируют наиболее сильные и дальнодействующие эффекты:



- $-I$ -эффект тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероатома:

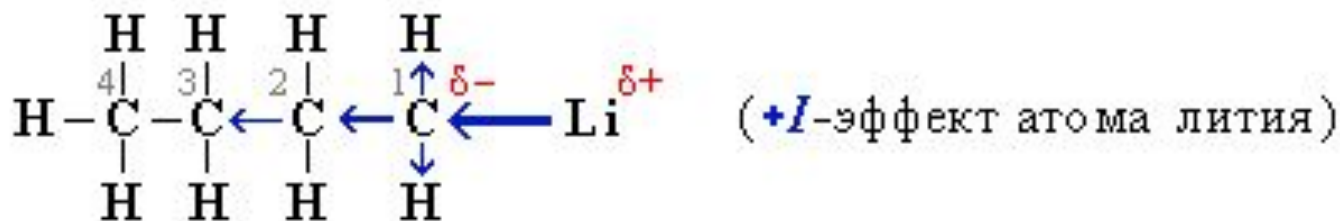


- Непредельные заместители вызывают $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



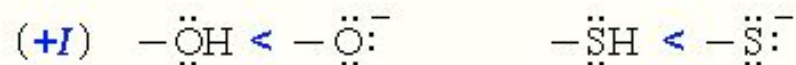
+I-эффект

- Проявляет заместитель, увеличивающий электронную плотность
- Заместитель приобретает частичный положительный заряд, атом углерода – отрицательный.

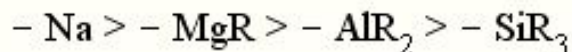


Определение +I-эффекта

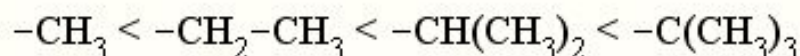
- Величина +I-эффекта растет с увеличением отрицательного заряда заместителя. Поэтому анионы индуцируют наиболее сильные и дальнodelствующие эффекты:



- +I-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:



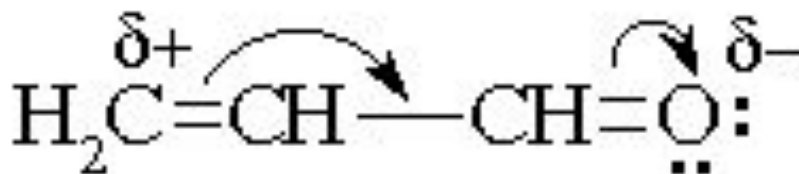
- Алкильные группы проявляют относительно слабый +I-эффект, обусловленный суммарным действием слабополярных связей C-H ($\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$). С увеличением числа C-H-связей +I-эффект возрастает в ряду:



В +I-эффекте *трет*-бутильной группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ суммируются полярности 9 связей C-H.

Мезомерный эффект

- Передача электронного влияния заместителей по сопряжённой π -системе.
- Благодаря подвижности π -электронов передаётся по цепи без затухания



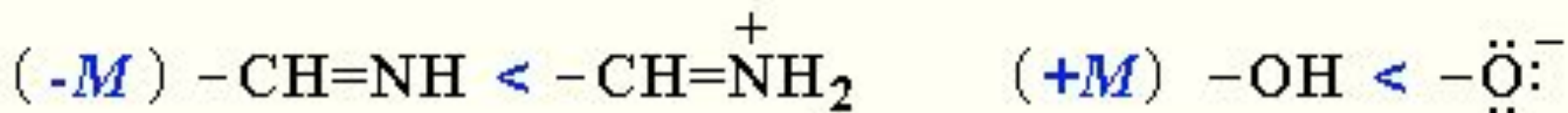
Мезомерный эффект

- Графически изображают изогнутыми стрелками.
- В зависимости от направления смещения электронной плотности различают отрицательный ($-M$) и положительный ($+M$) мезомерный эффект.
- Величина эффекта определяется рядом правил.

Правила определения величины и знака M-эффекта

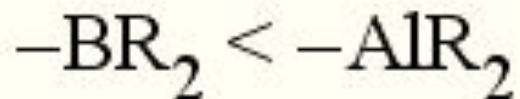
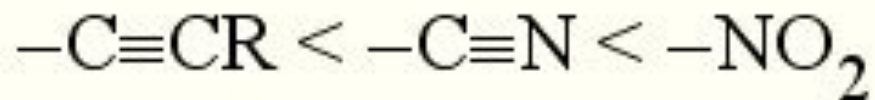
Правило 1.

- Величина М-эффекта растет с увеличением заряда заместителя.
- Ионы проявляют наиболее сильный М-эффект:



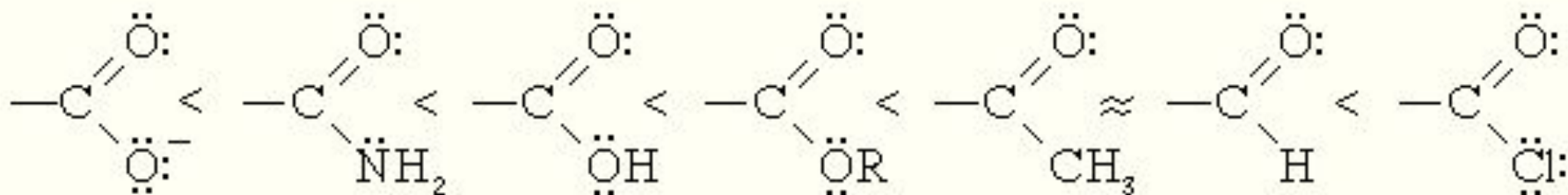
Правило 2

- -М-эффект заместителей тем сильнее, чем больше электроотрицательность имеющихся в заместителе элементов:

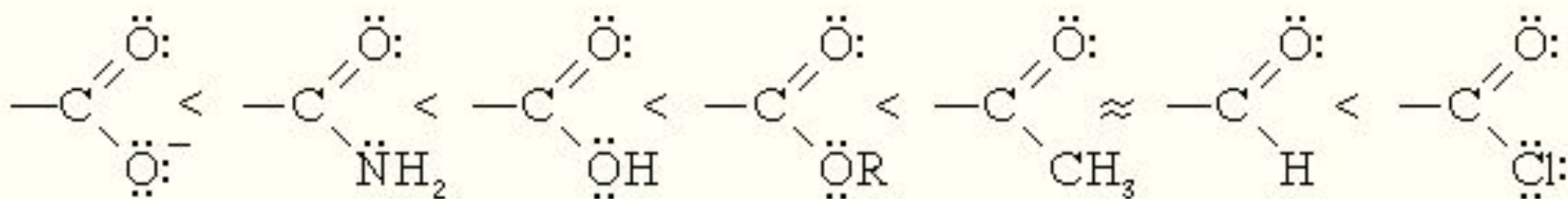


Правило 3

- -М-эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (делокализация электронов), например:



Правило 3



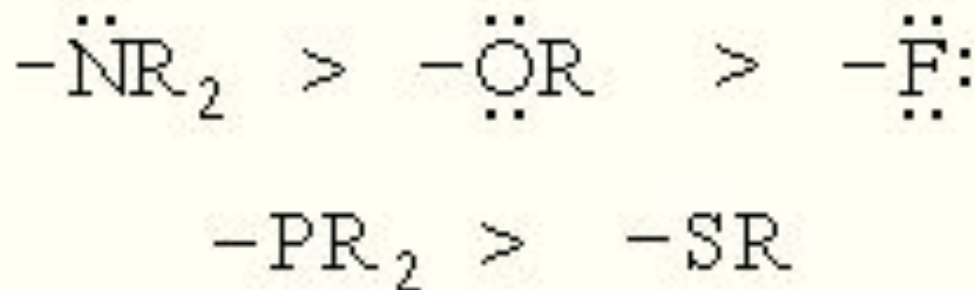
- Группа $\text{C}=\text{O}$ в этом случае связана с группировками, +M-эффект которых в ряду O^- , NH_2 , OH , OR уменьшается и, наконец, для CH_3 и H – равен нулю.

Правило 3

- В хлорацильной группе $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ атом хлора проявляет $+M$ -эффект, однако он значительно слабее $-I$ -эффекта
- мезомерное взаимодействие невелико вследствие относительно малой степени перекрывания существенно различающихся орбиталей - $2p$ -АО sp^2 -гибридизованного атома углерода и $3p$ -АО хлора

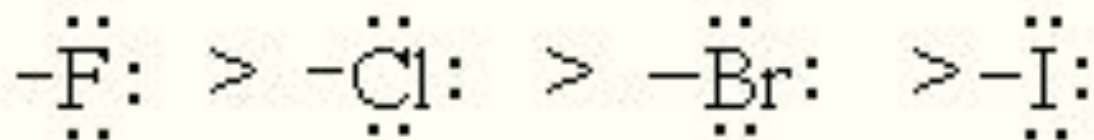
Правило 4

- +M-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:



Правило 4

- Исключение составляют галогены:



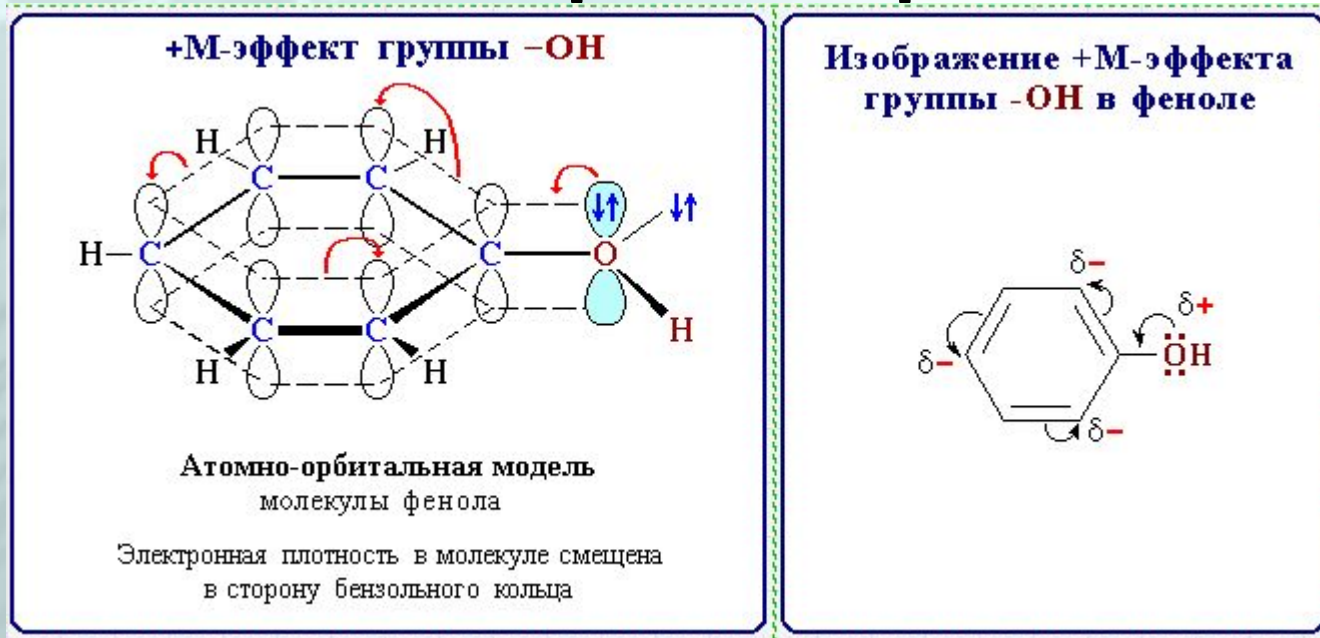
Правило 4

- Причина этого явления заключается в том, что эффективность перекрывания $2p$ -АО sp^2 -гибридизованного атома углерода с p -орбиталями галогенов уменьшается с увеличением их различий в энергетических уровнях:



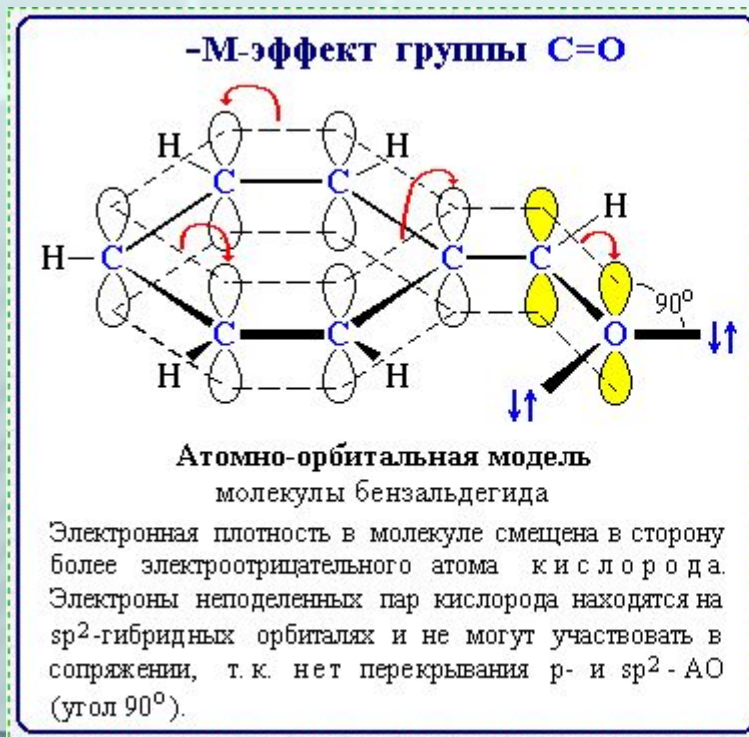
+M-эффект

- Характерен для групп: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$.
- В молекуле фенола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$ группа OH проявляет +M-эффект за счёт неподелённых пар кислорода:



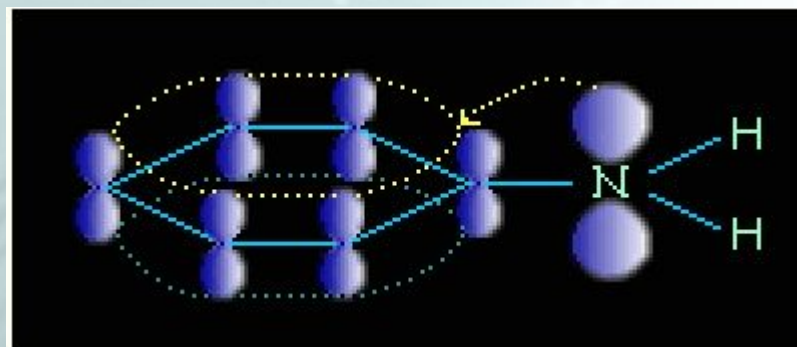
-M-эффект

- Характерен для групп CON , COOH , NO_2 .
- В молекуле фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ p-орбиталь расположена перпендикулярно



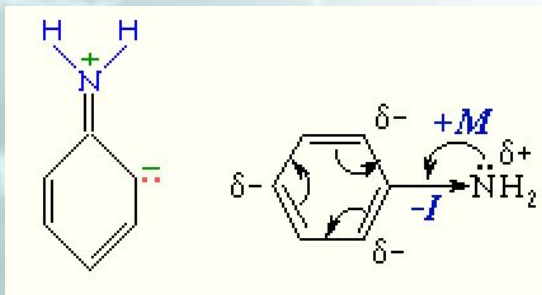
Суммарный электронный эффект

- В случае противоположной направленности индуктивного и мезомерного эффектов общее действие заместителя определяется более сильным эффектом.



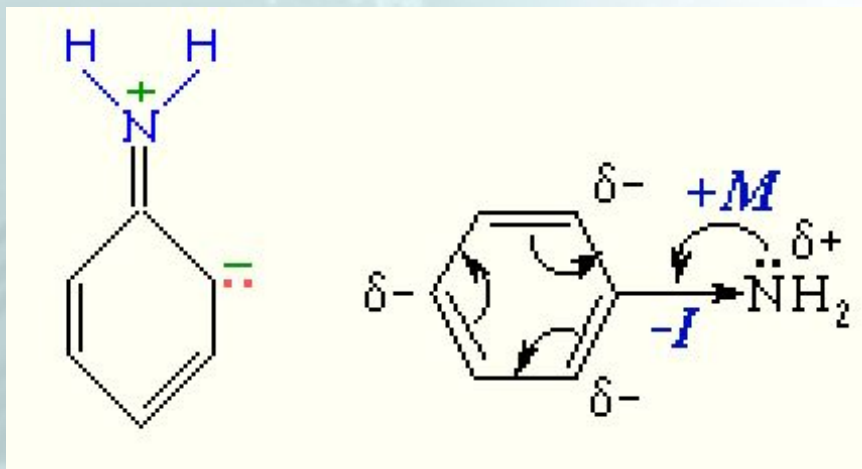
Суммарный электронный эффект

- в молекуле анилина аминогруппа NH_2 одновременно проявляет $-I$ -эффект (за счет большей электроотрицательности атома азота по сравнению с углеродом) и $+M$ -эффект (за счет участия неподеленной пары электронов в системе p -сопряжения):



Суммарный электронный эффект

- аминогруппа является электроно-донорным заместителем, т.к. преобладает более сильный +M-эффект.
- отрицательный I-эффект относительно слаб:



Суммарный электронный эффект

- Аналогичная ситуация ($+M > -I$) характерна для групп:
- $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, связанных с sp^2 - или sp -атомом сопряженной системы.

Суммарный электронный эффект

- В случае галогенов, напротив, преобладает $-I$ -эффект, поскольку, кроме максимально электроотрицательного фтора (очень сильный $-I$ -эффект), p -АО других атомов этой группы не способны к эффективному взаимодействию с p -АО углерода.

Суммарный электронный эффект

З а м е с т и т е л ь	Электронные эффекты		Суммарный эффект **
	индуктивный	мезомерный	
Алкильные группы (R)	+I	слабый +M *	донор
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-I	+M (больше, чем -I)	донор
-OH	-I	+M (больше, чем -I)	донор
-OR	-I	+M (больше, чем -I)	донор
Галогены	-I	+M (меньше, чем -I)	акцептор
-NO ₂	-I	-M	акцептор
>C=O	-I	-M	акцептор
-COOH	-I	-M	акцептор
-SO ₃ H	-I	-M	акцептор

* Если алкильная группа содержит С-Н-связи, способные к сверхсопряжению.

** Для заместителя при атоме углерода в сопряженной системе.

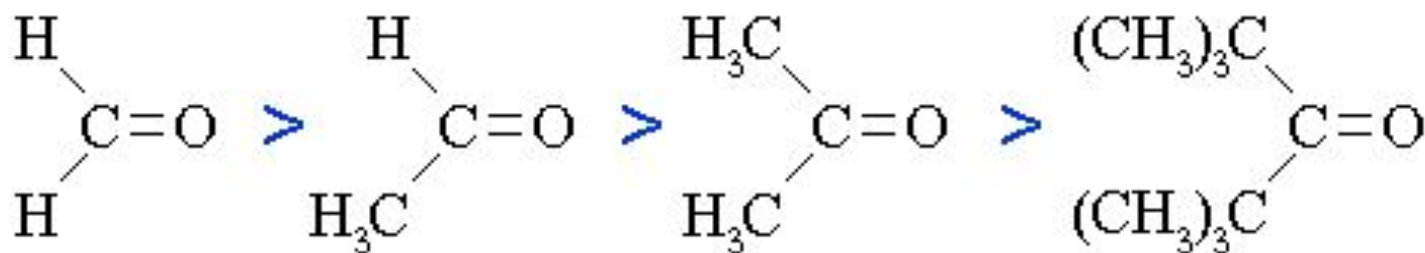
04.03.2016

Пространственные эффекты

- (стерические) эффекты определяют доступность реакционных центров в молекуле.
- Объёмные группы могут блокировать центры в молекуле и снижать её реакционную способность.

Пространственные эффекты

- Скорость реакции присоединения по $C=O$ -группе снижается в ряду:



Эффект сверхсопряжения

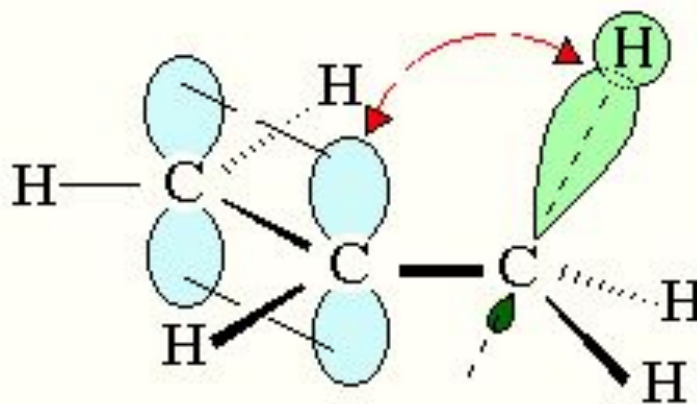
- Группа метил CH_3 (в меньшей степени, CH_2R и CHR_2), связанная с sp^2 или sp -атомом, проявляет слабый эффект электронной делокализации, называемый эффектом сверхсопряжения (или гиперконъюгации).
- Этот эффект обусловлен перекрыванием s -молекулярной орбитали связи C-H .

Эффект сверхсопряжения

- с π -молекулярной орбиталью кратной связи (σ , π -сопряжение):

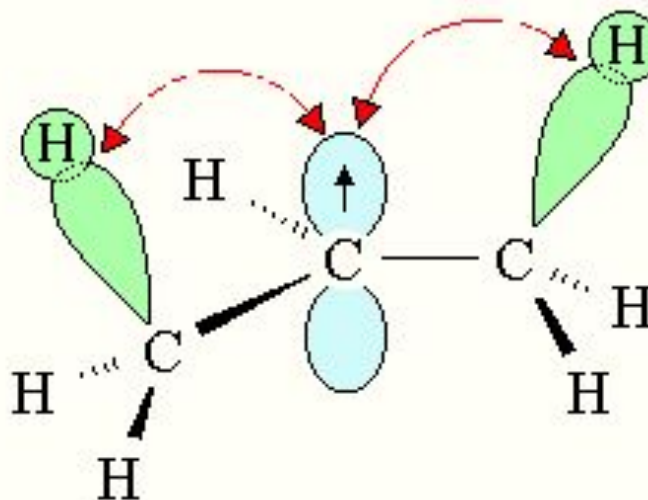
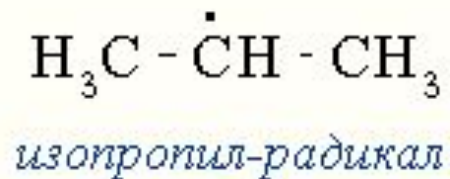


пропилен
(пропен)



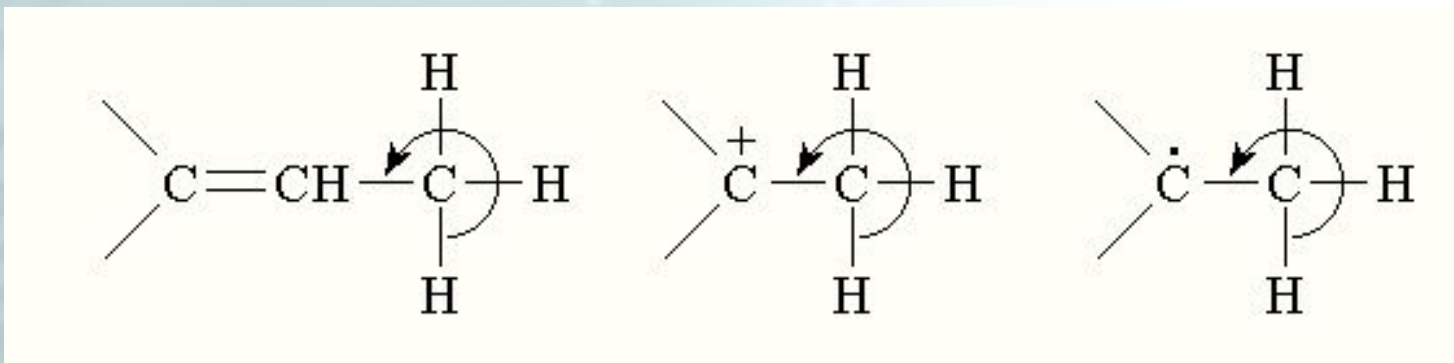
Эффект сверхсопряжения

- с p -атомной орбиталью (σ , p -сопряжение):



Эффект сверхсопряжения

- Графически эффект сверхсопряжения обозначается изогнутой стрелкой, охватывающей C-H связи и направленной в сторону π -связи или к атому с p -АО:



Эффект сверхсопряжения

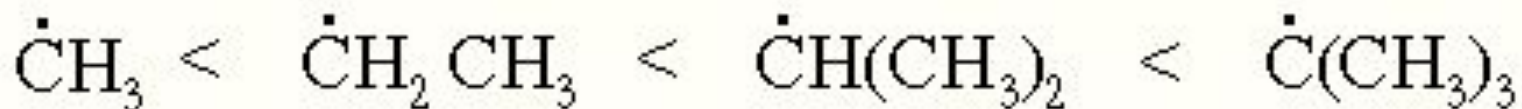
- Направление стрелки показывает смещение σ -электронов связи C-H в сторону кратной связи или p -АО.
- метильная группа при sp^2 - (или sp -) атоме проявляет электронодонорные свойства не только за счет $+I$ -эффекта, но и в результате сверхсопряжения.

Эффект сверхсопряжения

- сверхсопряжение является слабым эффектом,
- но его роль в стабилизации вторичных и, тем более, третичных свободных радикалов и катионов вследствие делокализации электронов весьма значительна.

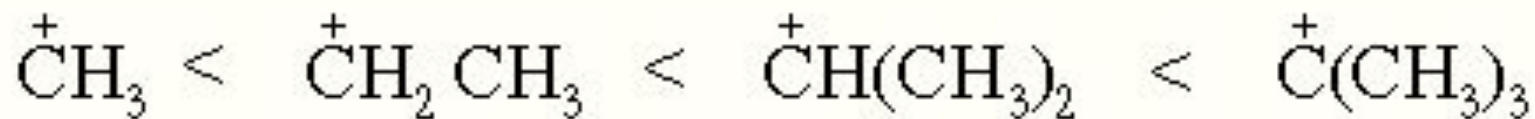
Эффект сверхсопряжения

- Именно этим фактором, в частности, объясняется увеличение устойчивости свободных радикалов в ряду:



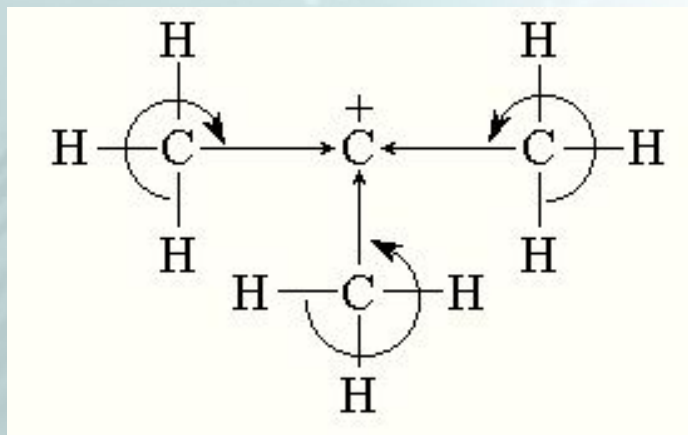
Эффект сверхсопряжения

- В той же последовательности возрастает устойчивость карбокатионов, которая обусловлена как $+I$ -эффектом алкильных групп, так и эффектом сверхсопряжения:



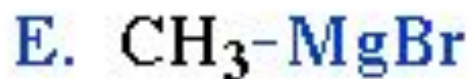
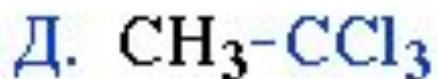
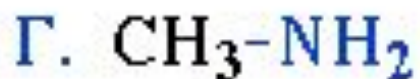
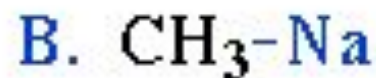
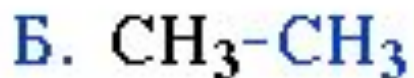
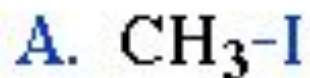
Эффект сверхсопряжения

- Наибольшая стабильность *прет*-бутил-катиона $^+\text{C}(\text{CH}_3)_3$ объясняется не только действием $+I$ -эффекта, но и делокализацией положительного заряда в результате сверхсопряжения:



1. Контрольная работа

Укажите соединения, в которых заместитель проявляет *-I-эффект* по отношению к метильной группе:



А, Б, Г, Д



Б, В, Д, Е



Б, Г, Е



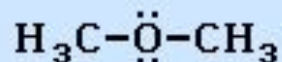
А, Г, Д



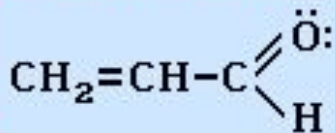
Б, Д, Е

2. Контрольная работа

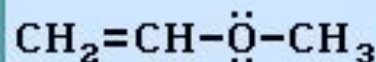
В каком случае атом кислорода вызывает *-М-эффект*?



1



2



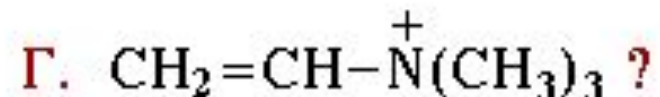
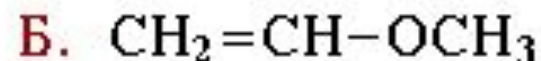
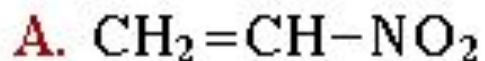
3



4

3. Контрольная работа

Какие электронные эффекты проявляют заместители, связанные с группой $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (винил):



Ответ: А, Б, В: $-I$, $+M$; Г: $-I$, $-M$

Ответ: А, Б: $-I$, $-M$; В, Г: $+I$, $-M$

Ответ: все заместители проявляют $-I$ -эффект

Ответ: А, Б, В: $+I$; Г: $-I$

Ответ: А: $-I$, $-M$; Б, В: $-I$, $+M$; Г: $-I$

4. Контрольная работа

Укажите в каждой паре более стабильную частицу:



Ответ: А (1); Б (2)

Ответ: А (1); Б (1)

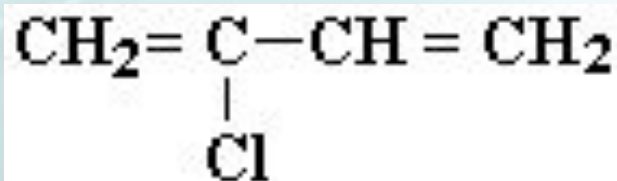
Ответ: А (2); Б (1)

Ответ: А (2); Б (2)

Ответ: А (1=2); Б (1)

5. Контрольная работа

- К какому типу органических соединений относится *хлоропрен* (вещество для получения синтетического каучука):



- Ответ 1: к непредельным алициклическим
- Ответ 2: к непредельным ациклическим
- Ответ 3: к предельным алифатическим
- Ответ 4: к непредельным гетероциклическим

6. Контрольная работа

- Функциональной группой фенолов является . . .

Ответ 1: группа $-\text{NH}_2$

Ответ 2: группа $-\text{COOH}$

Ответ 3: группа $-\text{OH}$

Ответ 4: группа $-\text{NO}_2$

7. Контрольная работа

- Какие из приведенных соединений относятся к классу:
а) спиртов; б) карбоновых кислот?

I. C_3H_7OH ; II. CH_3CHO ;
III. CH_3COOH ; IV. CH_3NO_2

Ответ 1 : а) III; б) IV

Ответ 2 : а) I; б) II

Ответ 3 : а) II; б) I

Ответ 4 : а) I; б) III