

E-mail: [irkrav66@gmail.com](mailto:irkrav66@gmail.com)

# ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-4. Взаимное  
влияние атомов

лектор:  
проф. Рохин Александр  
Валерьевич

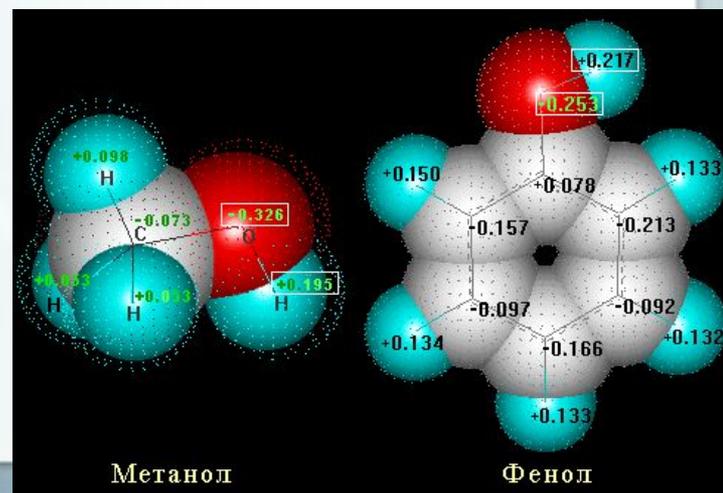
# Взаимное влияние атомов

---

- 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

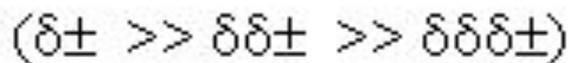
---

Два вида влияний заместителей:

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

# Индуктивный эффект

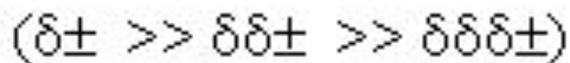
- Передача по цепи сигма-связей электронного влияния заместителей, которое обусловлено различиями в электроотрицательности атомов



X, Y - заместители

# Индуктивный эффект

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



X, Y - заместители

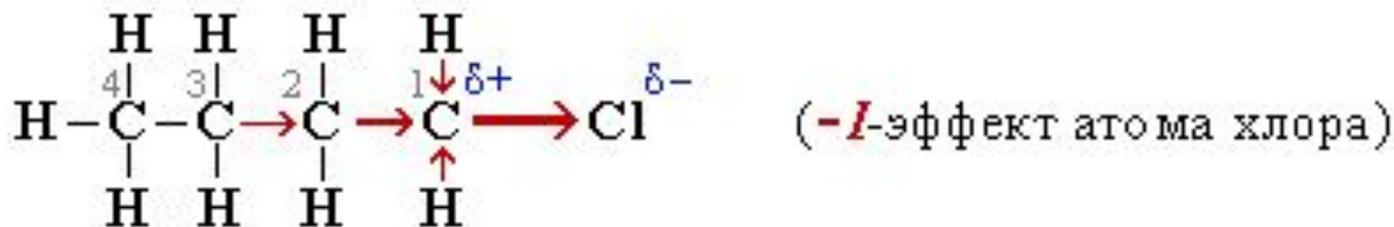
# Индуктивный эффект

---

- Из-за слабой поляризуемости  $\sigma$ -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.

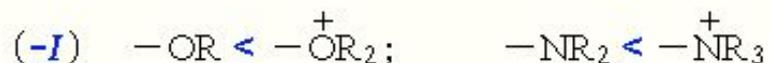
# -I-эффект

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



# Определение $-I$ -эффекта

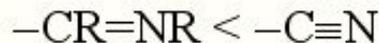
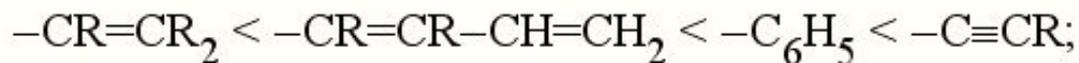
- Величина  $-I$ -эффекта растет с увеличением положительного заряда заместителя. Поэтому катионы индуцируют наиболее сильные и дальнедействующие эффекты:



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

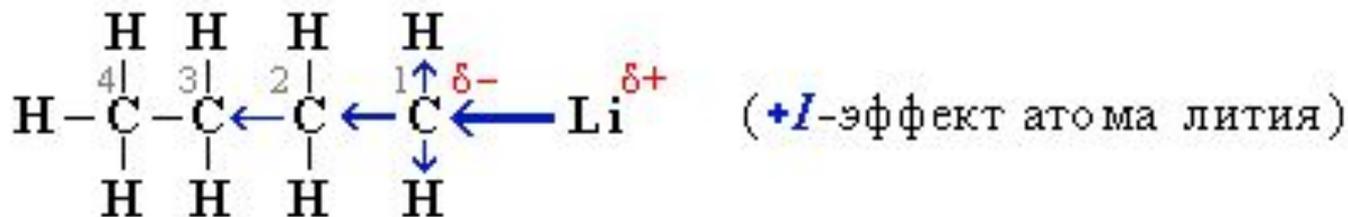


- Непредельные заместители вызывают  $-I$ -эффект, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



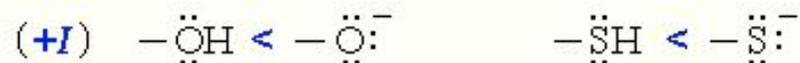
# +I-эффект

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

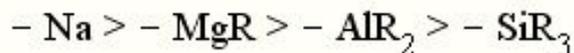


# Определение +I-эффекта

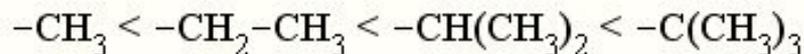
- Величина +I-эффекта растет с увеличением отрицательного заряда заместителя. Поэтому анионы индуцируют наиболее сильные и дальнедействующие эффекты:



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



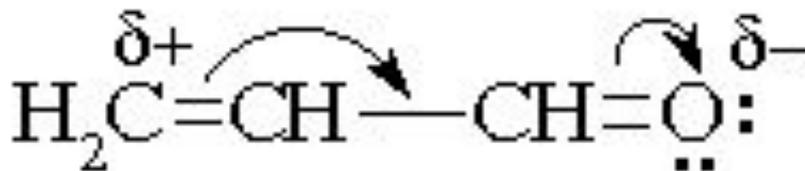
- Алкильные группы проявляют относительно слабый +I-эффект, обусловленный суммарным действием слабополярных связей C-H ( $\text{C}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$ ). С увеличением числа C-H-связей +I-эффект возрастает в ряду:



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  $\pi$ -системе.
- Благодаря подвижности  $\pi$ -электронов передаётся по цепи без затухания



# Мезомерный эффект

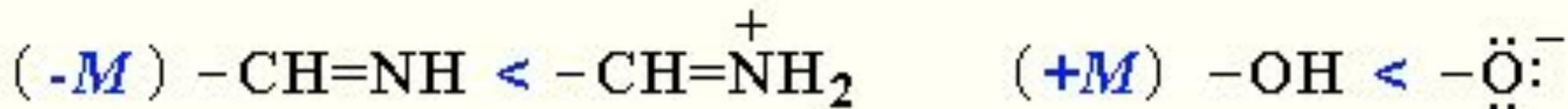
- Графически изображают изогнутыми стрелками.
- В зависимости от направления смещения электронной плотности различают отрицательный (-M) и положительный (+M) мезомерный эффект.
- Величина эффекта определяется рядом правил.

---

# Правила определения величины и знака M-эффекта

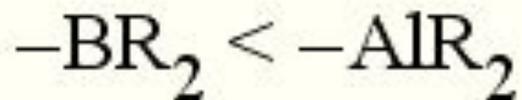
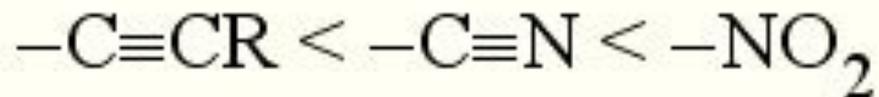
# Правило 1.

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



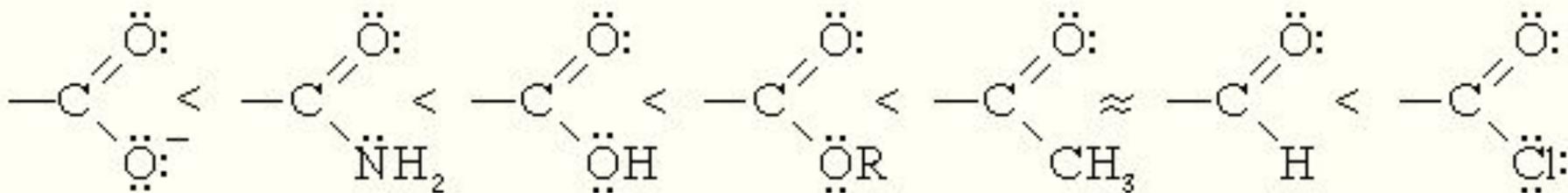
# Правило 2

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

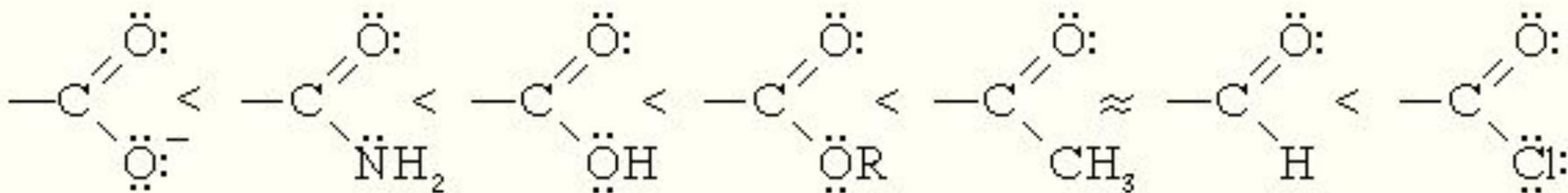


# Правило 3

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



# Правило 3



- Группа  $C=O$  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.

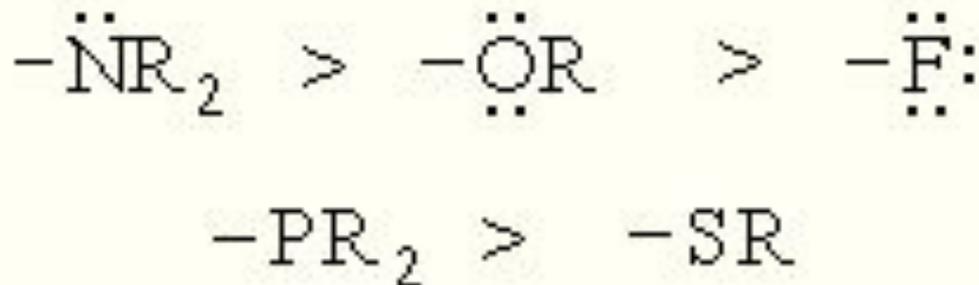
# Правило 3

---

- В хлорацильной группе  $-C(O)Cl$  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

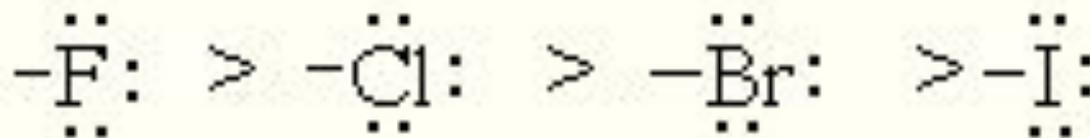
- **+M-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:**



# Правило 4

---

- Исключение составляют галогены:



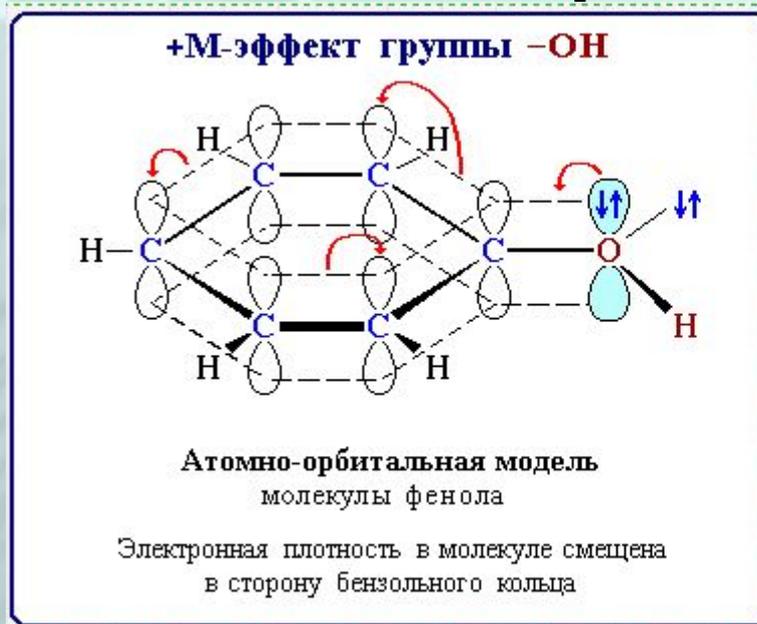
# Правило 4

- 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:



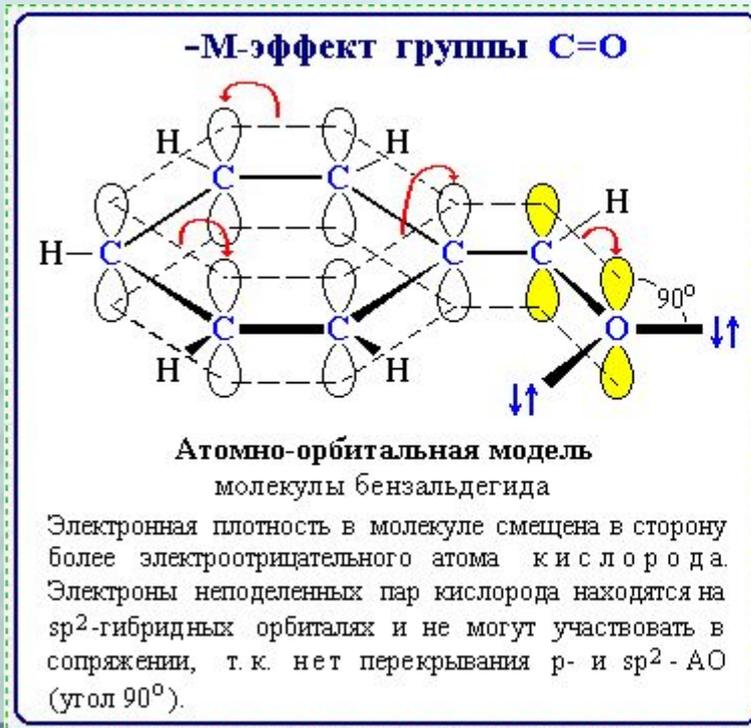
# +M-эффект

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



# -M-эффект

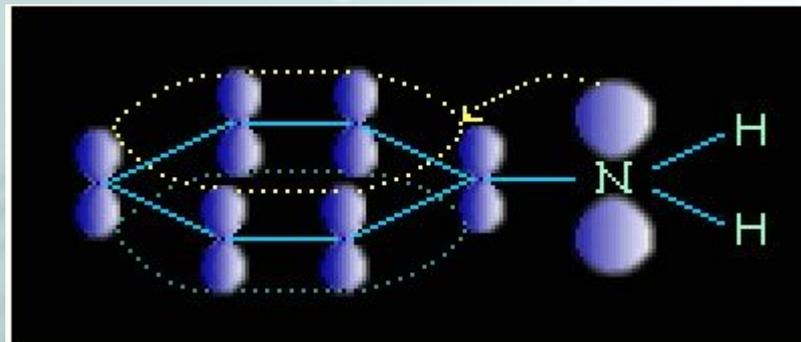
- Характерен для групп  $\text{CON}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NO}_2$ .
- В молекуле фенола  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$  пи-орбиталь расположена перпендикулярно



# Суммарный электронный эффект

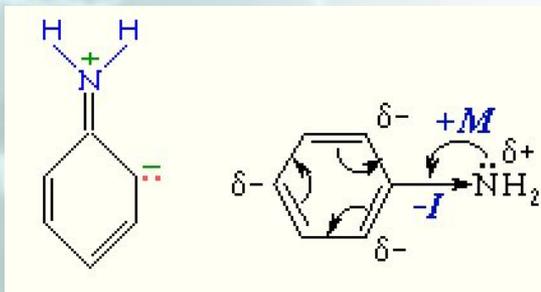
---

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



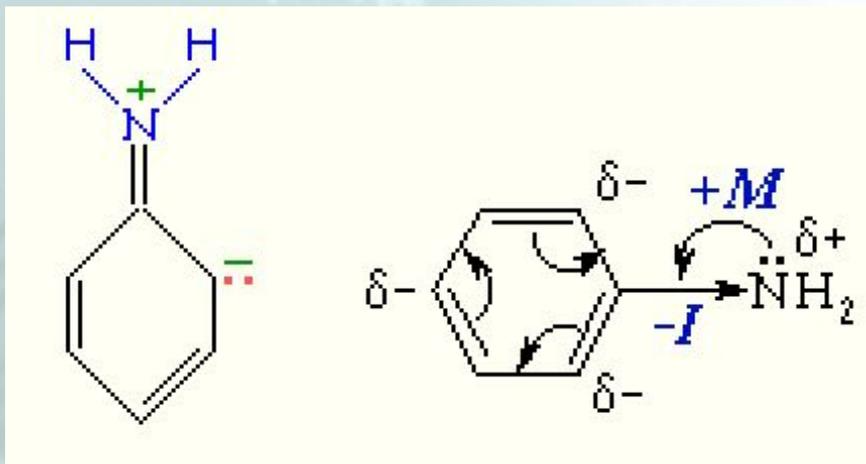
# Суммарный электронный эффект

- в молекуле анилина аминогруппа  $\text{NH}_2$  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 <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub>	-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 <sub>2</sub>	-I	-M	акцептор
>C=O	-I	-M	акцептор
-COOH	-I	-M	акцептор
-SO <sub>3</sub> H	-I	-M	акцептор

\* Если алкильная группа содержит C-H-связи, способные к сверхсопряжению.

\*\* Для заместителя при атоме углерода в сопряженной системе.

09.02.2018

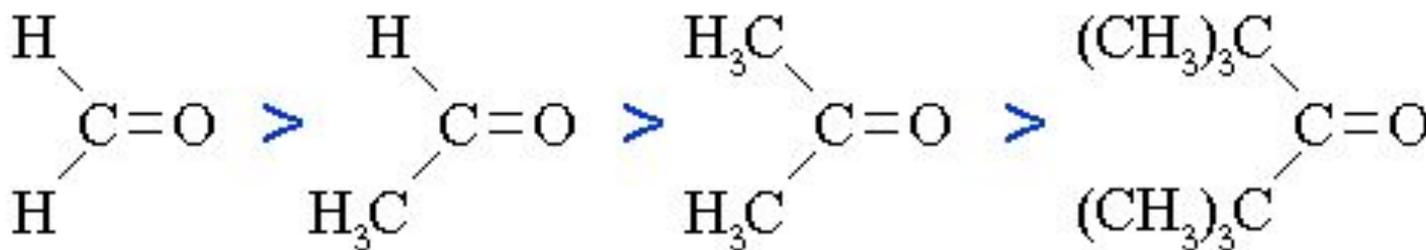
# Пространственные эффекты

---

- (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:

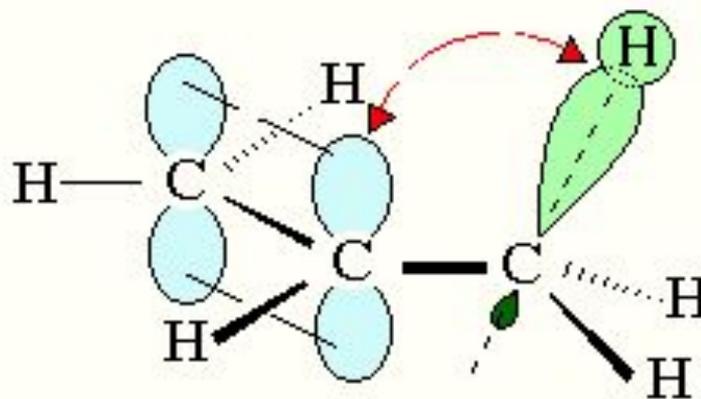
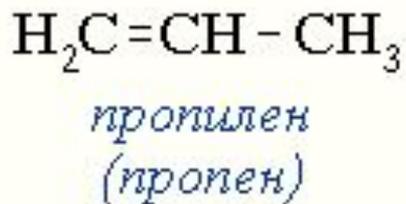


# Эффект сверхсопряжения

- Группа метил  $\text{CH}_3$  (в меньшей степени,  $\text{CH}_2\text{R}$  и  $\text{CHR}_2$ ), 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  $\text{C-H}$ .

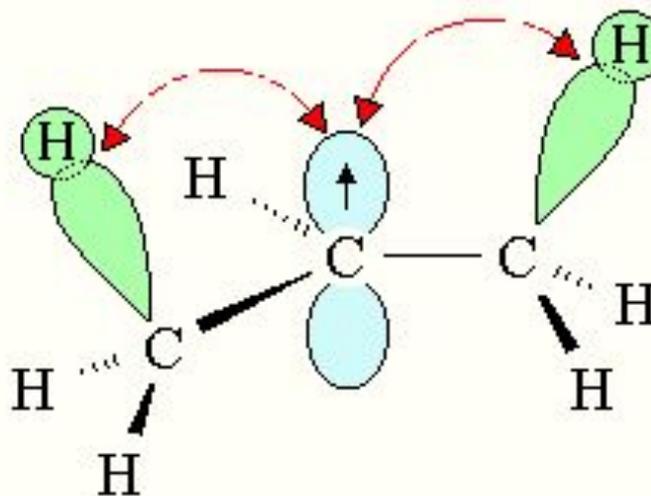
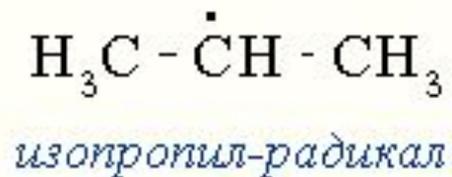
# Эффект сверхсопряжения

- с  $\pi$ -молекулярной орбиталью кратной связи ( $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение):



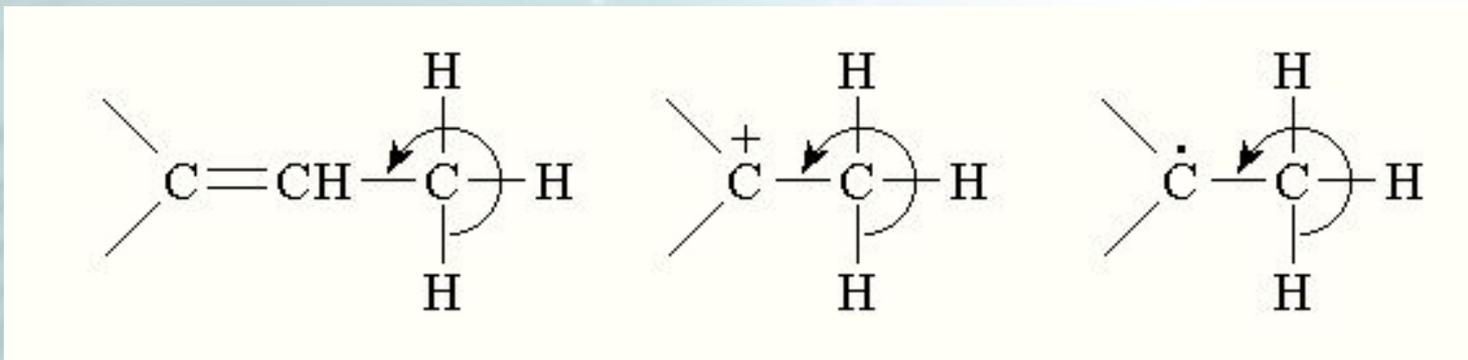
# Эффект сверхсопряжения

- с  $p$ -атомной орбиталью ( $\sigma$ ,  $p$ -сопряжение):



# Эффект сверхсопряжения

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



# Эффект сверхсопряжения

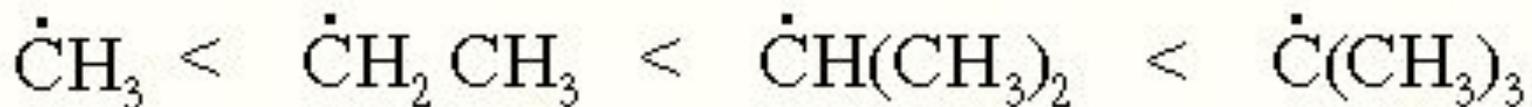
- Направление стрелки показывает смещение  $\sigma$ -электронов связи C-H в сторону кратной связи или p-АО.
- метильная группа при  $sp^2$ - (или  $sp$ -) атоме проявляет электронодонорные свойства не только за счет +I-эффекта, но и в результате сверхсопряжения.

# 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.

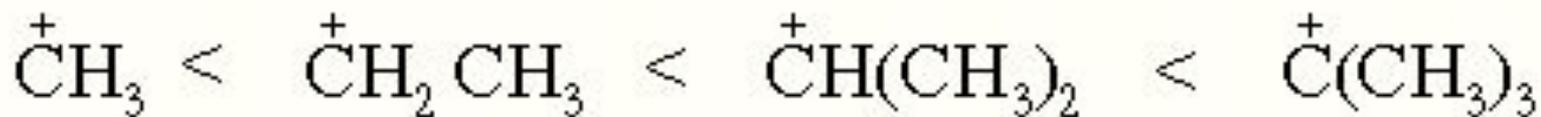
# Эффект сверхсопряжения

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



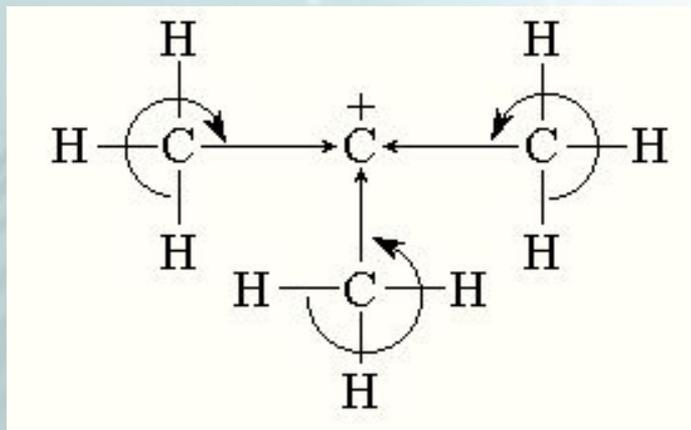
# Эффект сверхсопряжения

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



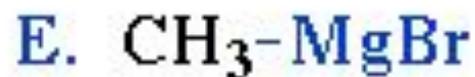
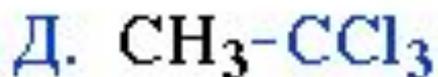
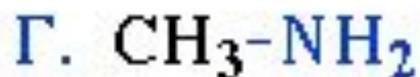
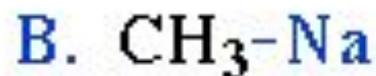
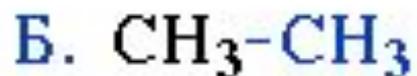
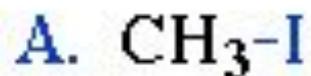
# Эффект сверхсопряжения

- Наибольшая стабильность *трет*-бутил-катиона  $^+C(CH_3)_3$  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



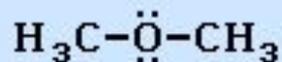
А, Г, Д



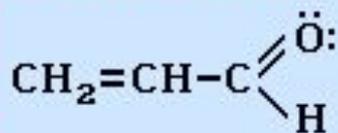
Б, Д, Е

# 2. Контрольная работа

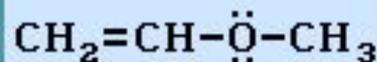
В каком случае атом кислорода вызывает *-M-эффект*?



1



2



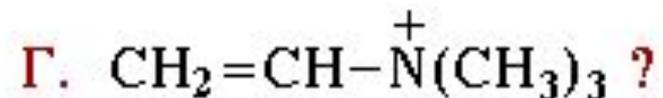
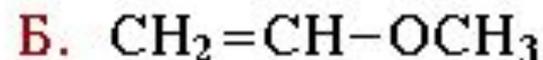
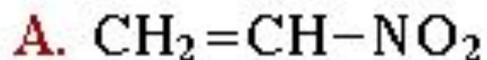
3



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)

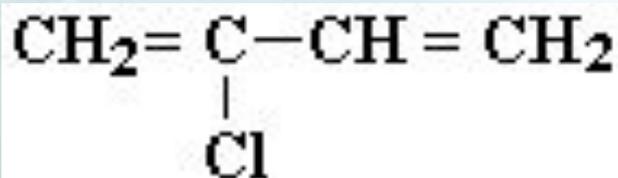
Ответ: А (2); Б (2)

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?



Ответ 1 : а) III;                      б) IV

Ответ 2 : а) I;                              б) II

Ответ 3 : а) II;                              б) I

Ответ 4 : а) I;                              б) III