

Лекция №3

Электронные эффекты заместителей

Литература:

Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия. 1973 (1991)

Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений., 2019 (персональный сайт, закладка «Информационные источники»)

Вспомним:

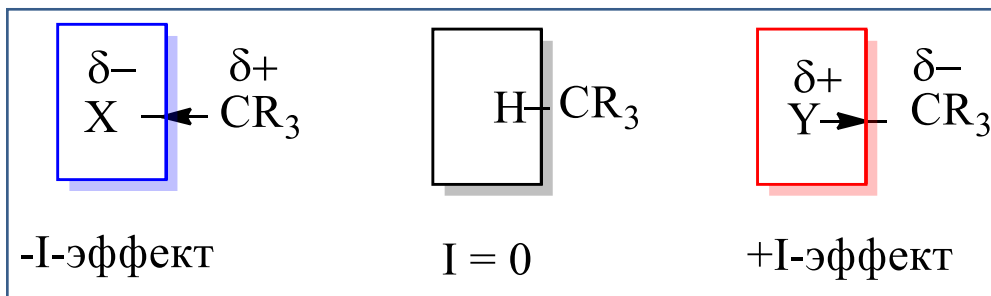
1. Любая химическая реакция должна рассматриваться с позиций термодинамики и кинетики.
2. Термодинамика указывает на возможность протекания процесса в данных условиях, выражаемую, например, через ΔG или константу равновесия. Термодинамическое описание ничего не говорит о скорости протекания реакции, времени достижения равновесия.
3. Скорость же реакции определяется энергией ее переходного состояния, которая описывается в терминах кинетики.
4. Механизм реакции - совокупность и последовательность элементарных стадий. Механизм реакции определяет:
 - последовательность стадий;
 - тип интермедиатов;
 - лимитирующую стадию.
6. Строение и энергия интермедиатов близки к строению и энергии переходных состояний.
7. Факторы, стабилизирующие/дестабилизирующие интермедиат, будут стабилизировать/дестабилизировать переходное состояние.

Относительная устойчивость интермедиатов

Для качественной оценки относительной устойчивости интермедиатов используют теорию влияния (эффектов) заместителей.



Индукционный эффект



Индукционный эффект на схемах демонстрируется с помощью стрелки:



(-I-Эффект)	(+I-Эффект)
Галогены: -F, -Cl, -Br, -I -OH, OR, -NH ₂ , NR ₂ , -NO ₂ , -C≡N, -C(R)=O, -COOH, -SH, -SR, -SO ₃ H, -CH ₂ Cl, -CHCl ₂ , -CCl ₃ , -CH=CH ₂ > -C ₆ H ₅ > -C≡CH	Металлы: -Na, -Li, -MgX и т.п., -CH ₃ , C ₂ H ₅ и др. алкилы -O ⁻ , -NH ⁻ , -C-R ₂

+I - заместитель, повышает электронную плотность на реакционном центре

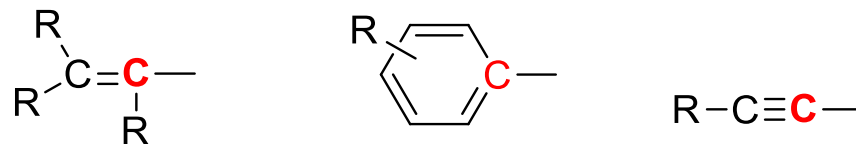
-I - заместитель понижает электронную плотность на реакционном центре

Особенности проявлений индукционных эффектов

1. Сила индукционного эффекта быстро убывает с расстоянием:

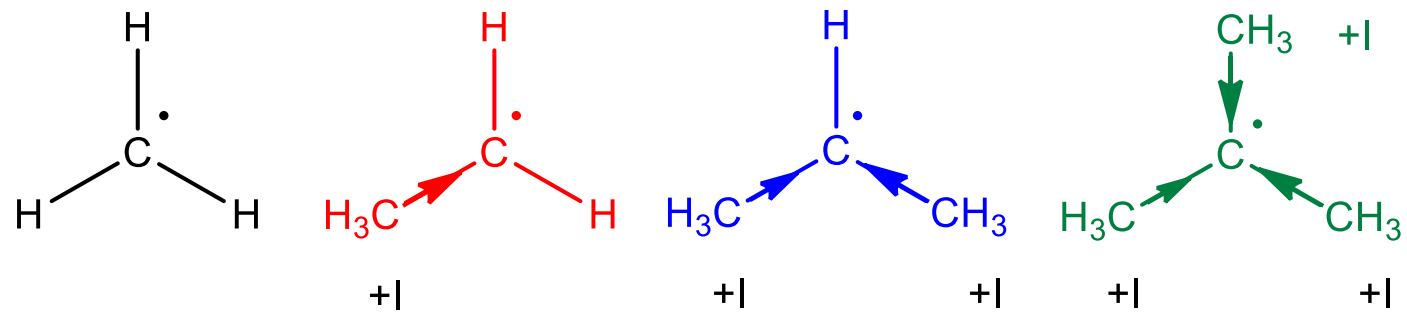
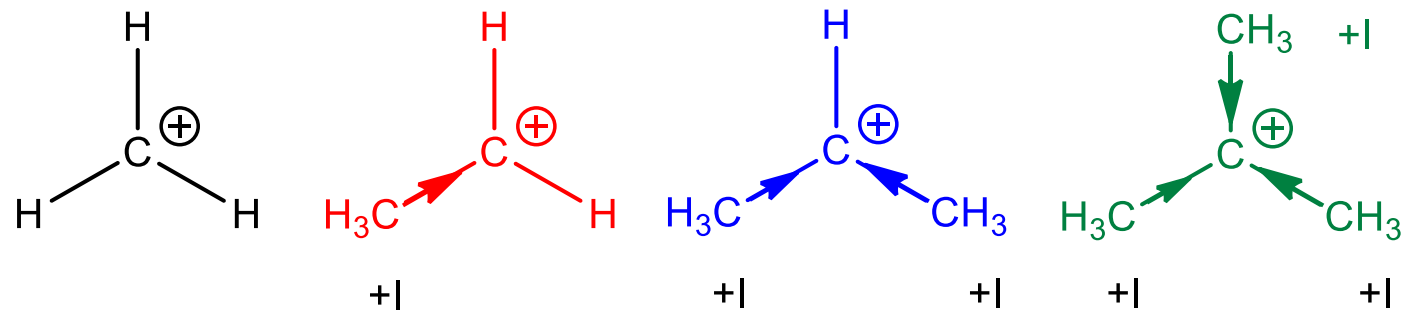


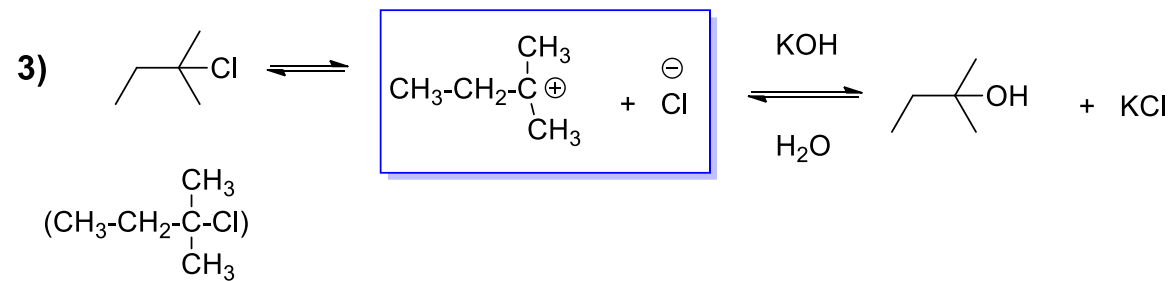
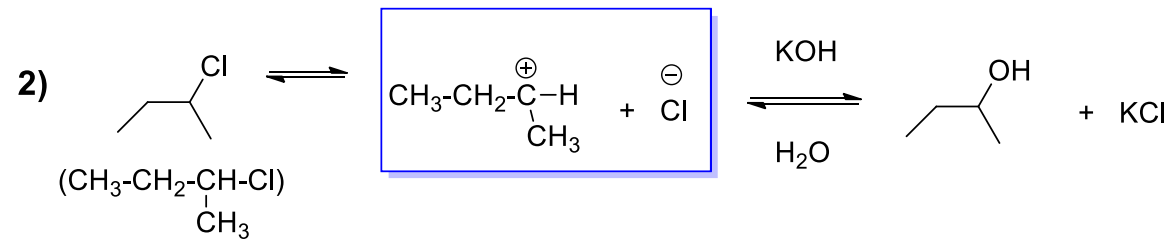
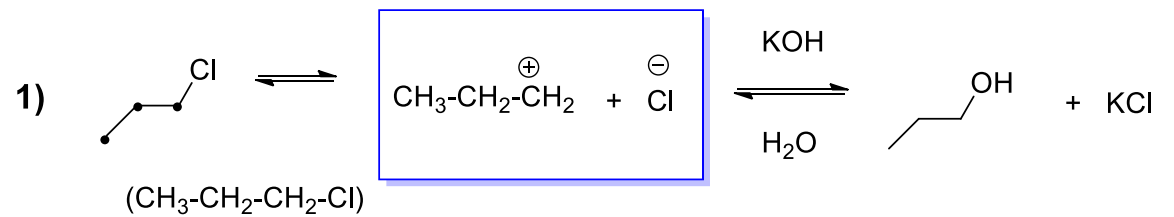
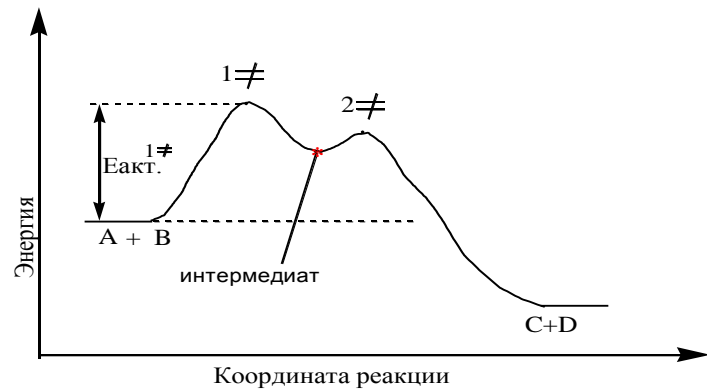
2. Все ненасыщенные углеводородные группировки проявляют -I-эффект



3. Индукционный эффект передается через пространство вдоль σ -связей

Стабильность интермедиатов



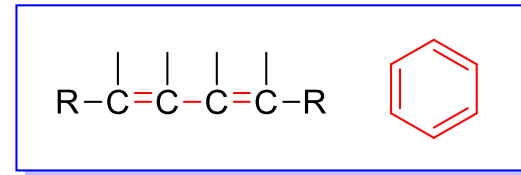


Мезомерный эффект

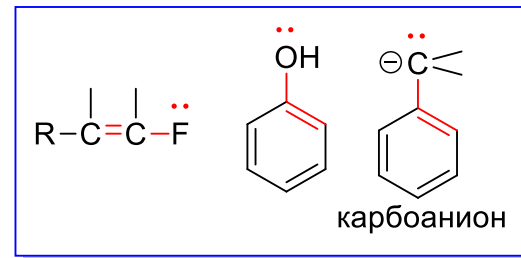
Мезомерный эффект заместителя проявляются только в тех молекулах, где есть возможность сопряжения заместителя с оставшейся частью молекулы

Сопряжение связей – чередование:

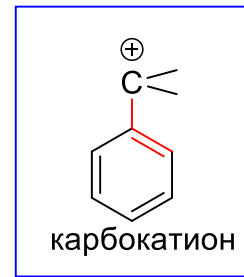
- простых и кратных связей,
- чередование кратной, простой связи и атома, имеющего занятую орбиталь;
- чередование кратной, простой связи и атома, имеющего незанятую орбиталь;
- чередование кратной, простой связи и атома, имеющего орбиталь с неспаренным электроном



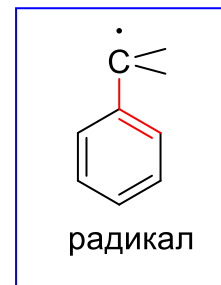
π - π -сопряжение



p - π -сопряжение
 π - p -сопряжение

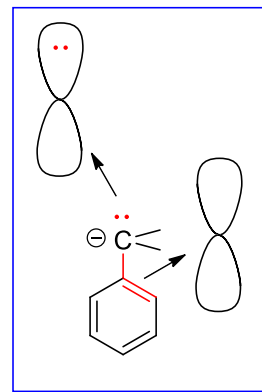
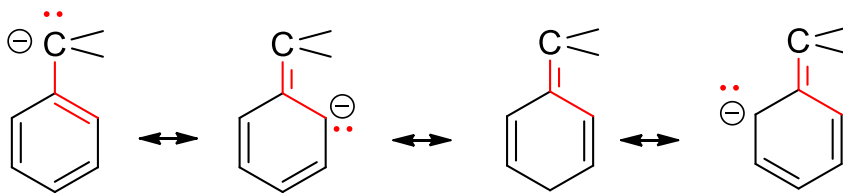


p - p -сопряжение

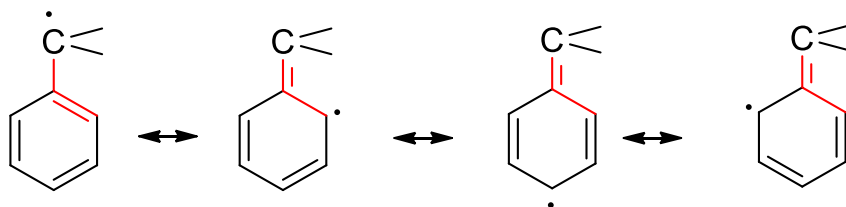
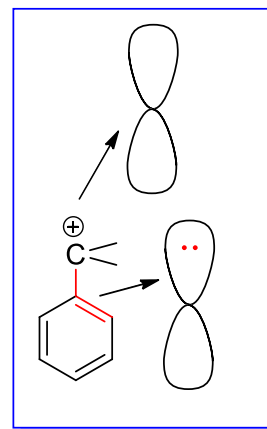
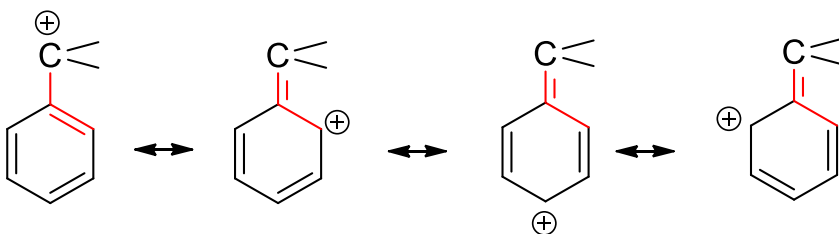


p - p -сопряжение

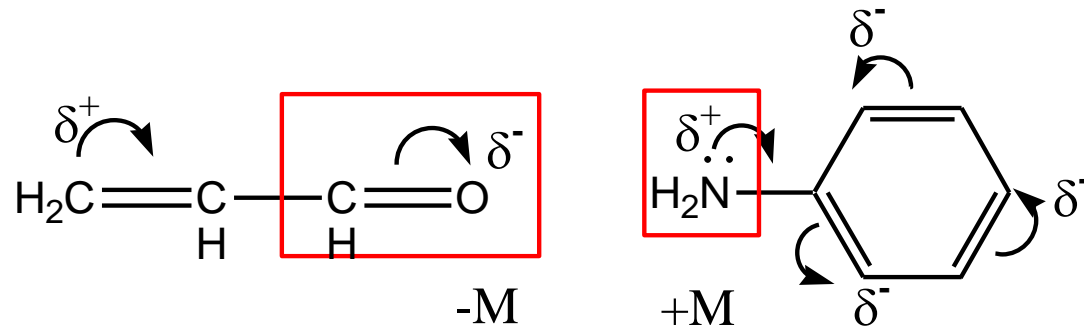
Сопряжение связей происходит в результате перекрывания орбиталей.
Сопряжение приводит к делокализации электронной плотности



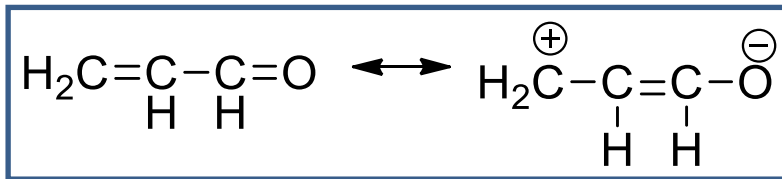
Делокализация электронной плотности изображается с помощью графического метода – метод резонансных структур



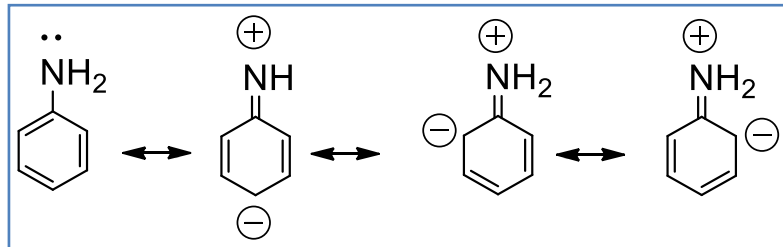
Мезомерный эффект



На схемах мезомерный эффект изображается двумя способами: изогнутыми стрелками и резонансными структурами



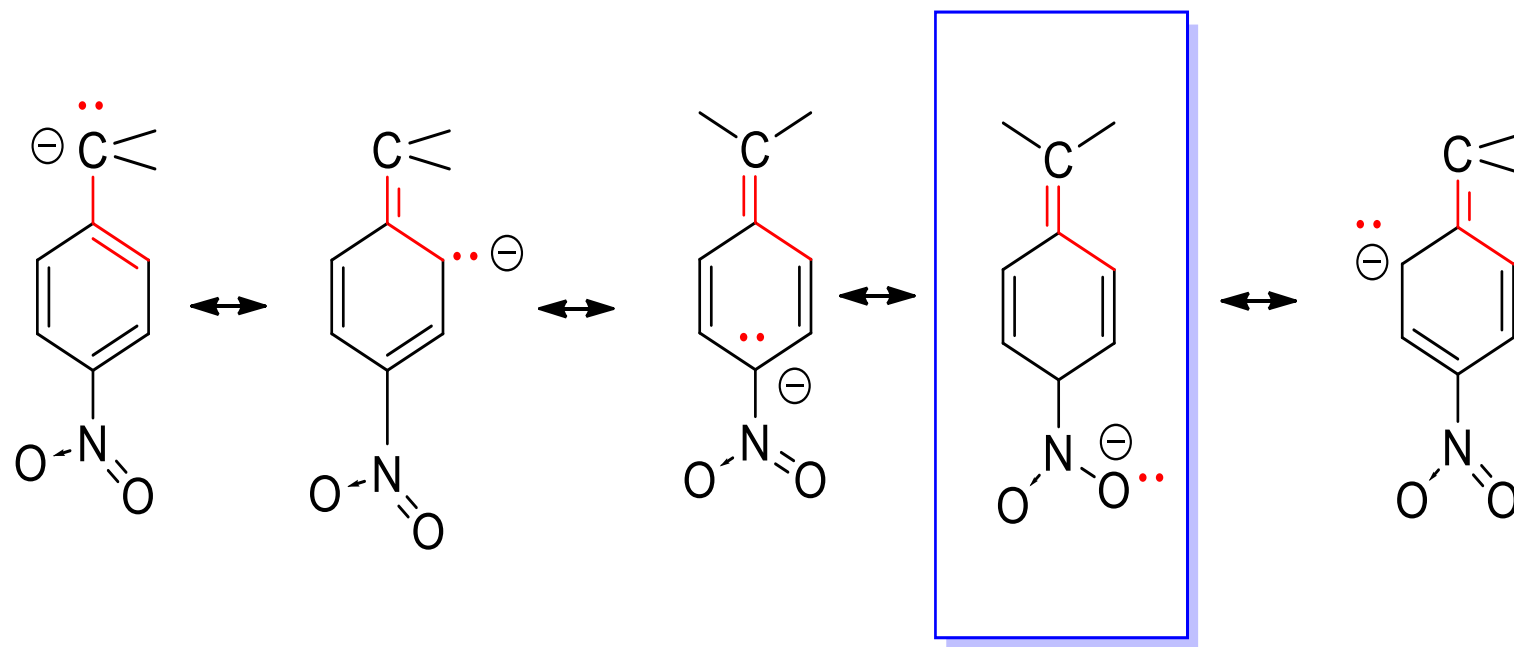
+M - заместитель, в результате сопряжения, повышает электронную плотность на реакционном центре
-M - заместитель понижает электронную плотность на реакционном центре



Мезомерный эффект

Правила написания резонансных структур:

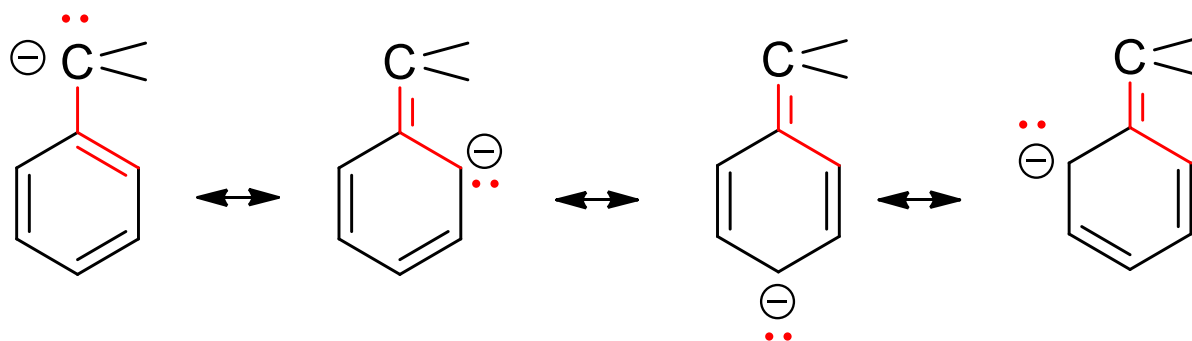
1. В результате сопряжения происходит только смещение n - и p -электронов, но не перемещение атомов;
2. атом углерода во всех резонансных структурах остается четырехвалентным;
3. Все резонансные структуры являются условностью, реальная электронная структура представляет собой некое среднее состояние между резонансными структурами (гибрид резонансных структур):

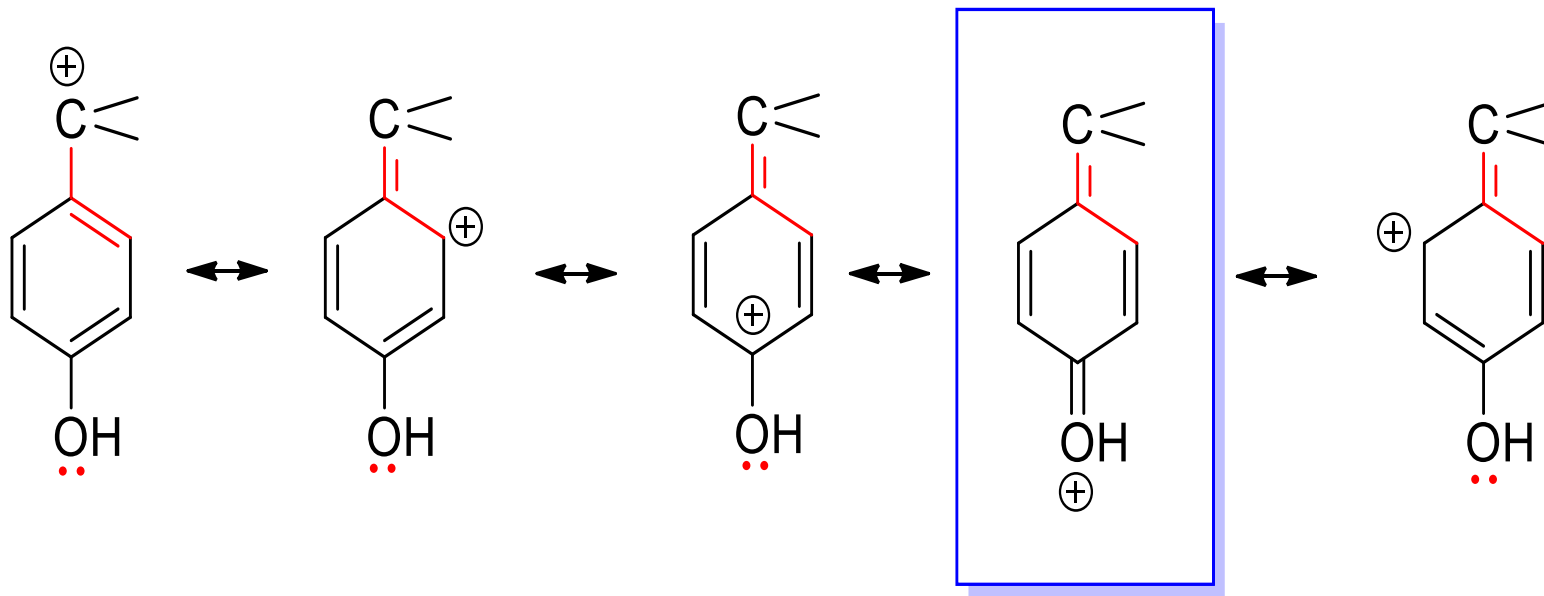


-M-эффект
электроноакцептор

Стабилизация карбоаниона,
благодаря влиянию NO_2 -группы

Сравним:

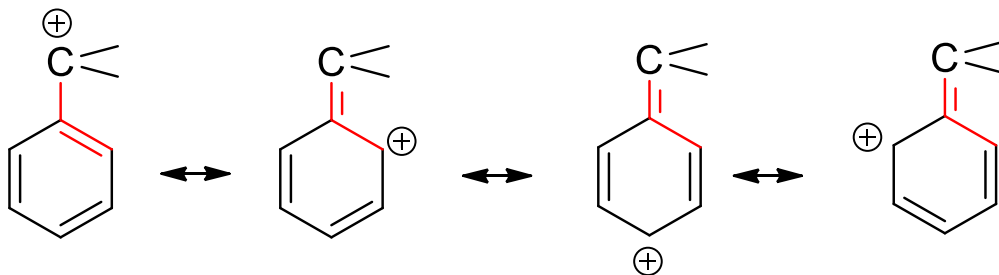




+M-эффект
электронодонор

*Стабилизация карбоаниона,
благодаря влиянию OH-группы*

Сравним:



Мезомерный эффект

(-M)	(+M)
$-\text{NO}_2$, $-\text{C}(\text{R})=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}^+\text{R}_2$ (карбокатионы)	F, Cl, Br, I (-I-эффекты) -OH, -OR, -NH₂, NR₂, -SH, -SR (-I- эффекты)

Мезомерный и индукционный эффекты заместителя в одной молекуле действуют независимо друг от друга!