

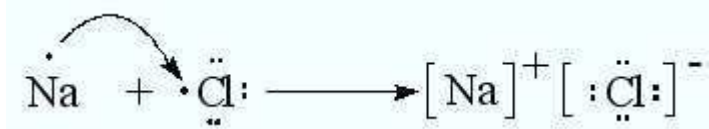
Тема 2: Электронное строение и реакционная способность органических соединений

1. Типы связей в молекулах органических соединений
2. Строение атома углерода. Сущность и виды гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp), валентные состояния атома углерода
3. Классификация органических реакций
4. Взаимное влияние атомов в молекуле

1. Типы связей в молекулах органических соединений

Основные типы химической связи в органических соединениях - ионная, ковалентная и водородная.

Ионная связь встречается в основном в неорганических соединениях. Она образуется при взаимодействии атомов, которые сильно отличаются по электроотрицательности. В этом случае происходит переход валентных электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью к атомам, у которых она больше. В результате такого перехода возникают два противоположно заряженных иона – катион и анион, которые взаимно притягиваются друг к другу. Наиболее типичной ионной связью является связь между металлами и галогенами:



Для органических соединений наиболее характерными являются ковалентная и водородная связи.

Ковалентная связь – основная химическая связь в органических соединениях. Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Такая связь возникает в результате обобществления валентных электронов, которые до образования связи принадлежали двум атомам. Это можно представить в виде схемы:



Если химическая связь между атомами осуществляется одной парой электронов, то ее называют **одинарной (простой) связью** или **σ (сигма)-связью**.

Она образуется при перекрывании двух орбиталей s-электронов (при образовании молекулы водорода) или перекрывании орбиталей s-электрона с sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода (при образовании молекулы метана), или за счет перекрывания двух sp^3 -гибридных

орбиталей атомов углерода (в предельных углеводородах) (рис. 1). Как видно из рисунка, во всех случаях перекрывание происходит по прямой линии, соединяющей центры ядер. Чем больше область такого перекрывания (на рисунке она заштрихована) тем большая электронная плотность сосредоточена в пространстве между ядрами и тем сильнее они "стягиваются". Поэтому s -связь обладает большой прочностью.

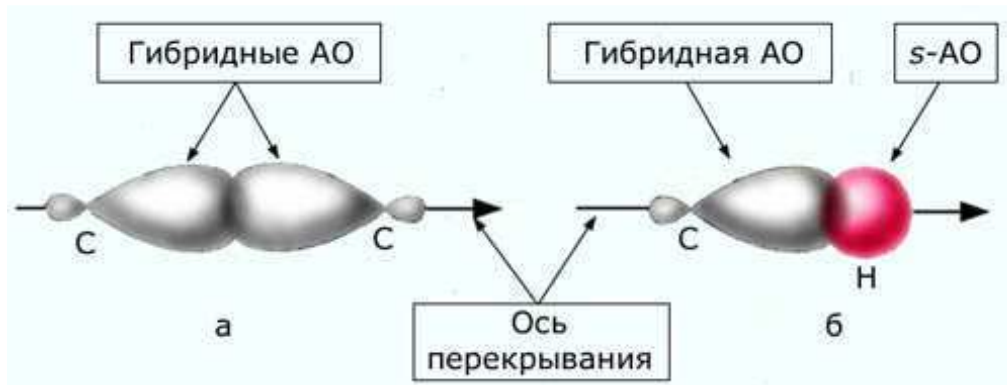


Рисунок 1– Различные виды перекрывания орбиталей при образовании σ -связей: *а* - перекрывание двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (C-C); *б* - перекрывание $1s$ -орбиталей атома водорода с sp^3 -гибридной орбиталью атома углерода (C-H)

Если ковалентная связь образована **двумя или тремя электронными парами**, то она называется **кратной**. Такая связь может быть двойной (с участием двух пар электронов) или тройной (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ - и одной или двух π (пи)-связей. π -Связь образована перекрыванием двух (по одной от каждого атома углерода) негибризованных $2p$ -орбиталей, главные оси которых параллельны (рис. 2). Двойная углерод-углеродная связь характерна для этилена и его производных (алкенов).

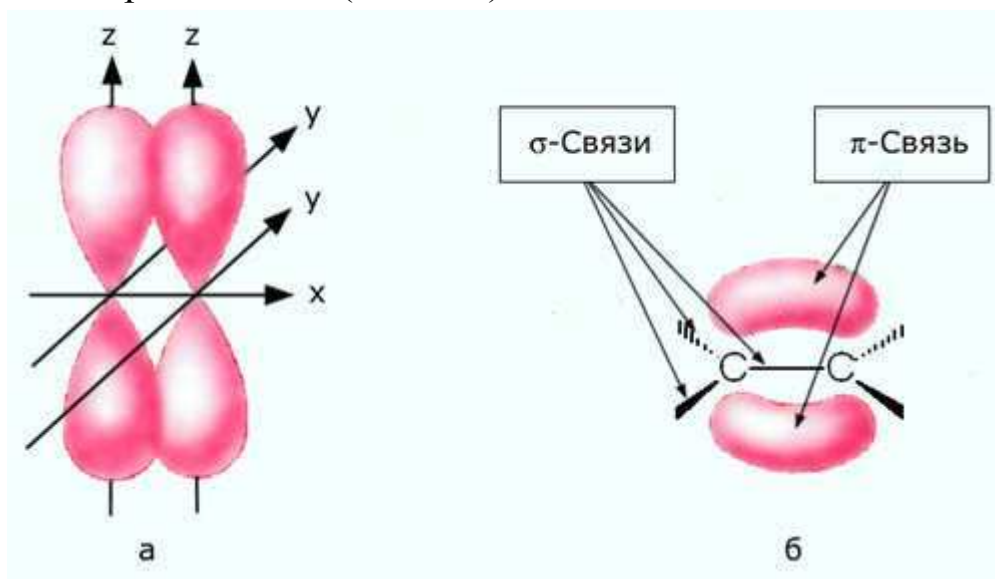


Рисунок 2– Перекрывание двух негибризованных $2p$ -орбиталей в молекуле этилена: *а* - объемное изображение двух перекрывающихся негибризованных $2p$ -орбиталей; *б* - области максимальной электронной

плотности лежат над и под плоскостью расположения σ -связей атомов углерода.

Если происходит перекрывание четырех негибризованных $2p$ -орбиталей (по две от каждого углеродного атома), то возникает тройная связь (рис. 3). Она содержится в ацетилене и его производных (алкинах). При образовании p -связи область перекрывания атомных $2p$ -орбиталей небольшая и электронная плотность в ней невелика. Это связано с тем, что $2p$ -орбитали перекрываются "боками", а не "лбами", в которых электронная плотность выше. Поэтому π -связь менее прочна, чем σ -связь, а ее электроны легче смещаются в сторону одного из углеродных атомов.

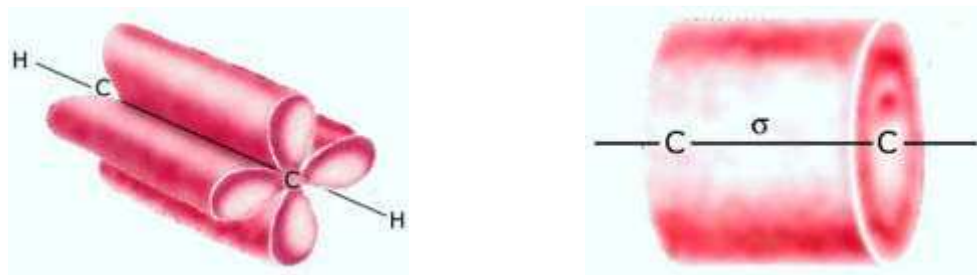
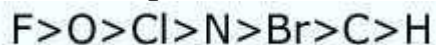


Рисунок 3– Перекрывание четырех негибризованных $2p$ -орбиталей в молекуле ацетилена: а - объемное изображение четырех перекрывающихся $2p$ -орбиталей; б - схематическое изображение этих орбиталей в двух взаимно перпендикулярных плоскостях

Ковалентная связь характеризуется несколькими параметрами: полярностью, длиной, энергией и направленностью в пространстве (углами между связями).

Полярность связи определяется степенью смещения электронной плотности между атомами в молекуле. Поэтому ковалентная связь может быть неполярной (центры тяжести отрицательных и положительных зарядов совпадают) и полярной (если эти центры не совпадают).

Образование полярных молекул связано с электроотрицательностью атомов, входящих в состав молекулы. По электроотрицательности атомы могут быть расположены в такой ряд:



Величины электроотрицательности были установлены американским химиком **Л. Полингом** и этот ряд называется шкалой Полинга. Для таблицы Д.И. Менделеева можно изобразить в виде рисунка 4.

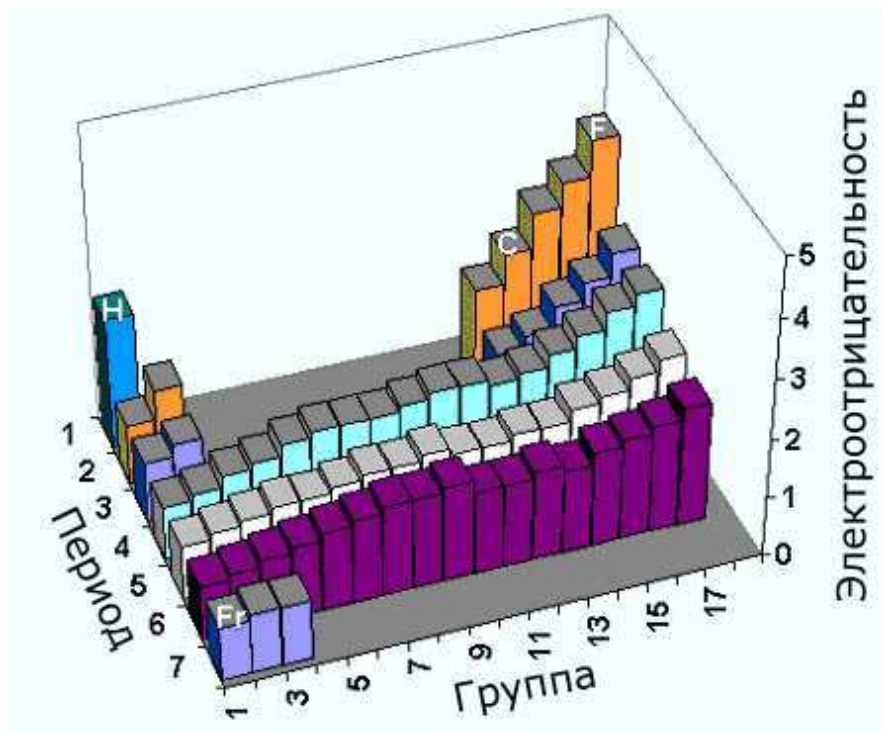
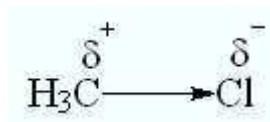


Рисунок 4– Изменение электроотрицательности (по Полингу) элементов в зависимости от их положения в таблице Д.И. Менделеева

$$C_{(sp)} > C_{(sp^2)} > C_{(sp^3)}$$

В результате смещения электронной плотности в сторону электроотрицательного атома возникают *частичные* (неполные) заряды, которые обозначают символами δ^+ и δ^- (само смещение указывают стрелкой):



Полярность связи количественно характеризуется *электрическим моментом диполя*:

$$\mu = e \cdot r$$

где μ - электрический момент диполя (векторная величина, измеряемая в кулон-метрах), Кл·м (или дебаях (D)); $1\text{D} = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м);

e - элементарный заряд;

r - расстояние между центрами тяжести всех зарядов.

Ковалентная связь обладает поляризуемостью - способностью изменять свою полярность, например, под влиянием внешнего воздействия. При этом происходит смещение электронов по отношению к ядрам. Если полярность связи можно рассматривать как статическое явление, вызванное постоянным фактором различной

электроотрицательности связанных атомов, то поляризуемость есть явление динамическое, меняющееся.

Длина связи определяет расстояние между ядрами атомов и выражается в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Длина ковалентной связи зависит от ее характера: чем больше кратность, тем она короче (табл. 1).

Таблица 1 – Некоторые параметры ковалентных углерод-углеродных связей

Ковалентная связь	Тип гибридизации атома углерода	Длина связи, нм	Угол между гибридными орбиталями (межвалентные углы)	Энергия связи, кДж/моль*	Форма молекулы
$\text{C}-\text{C}$	sp^3	0,154	$109^\circ 28'$	350	Тетраэдрическая
$\text{C}=\text{C}$	sp^2	0,134	120°	610	Плоскостная
$\text{C}\equiv\text{C}$	sp	0,120	180°	830	Линейная

*Приведены средние значения энергий.

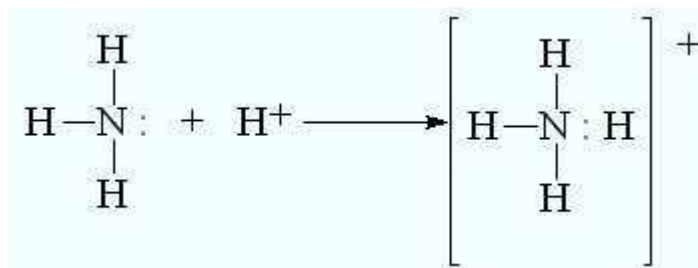
Прочность ковалентной связи характеризуется ее энергией. Чем она выше, тем прочнее связь и тем труднее ее разорвать. Энергия связи измеряется в килоджоулях на моль (кДж/моль).

Ковалентная связь отличается от других видов связи своей направленностью в пространстве. Это очень важное свойство ковалентной связи. Оно означает, что образование связи происходит не в любых направлениях пространства, а только в определенных. Углы, которые образуют между собой ковалентные связи, зависят от валентного состояния углерода (см. табл.).

Частным случаем ковалентной связи является *координационная связь*, или *донорно-акцепторная*. Она возникает, когда один из атомов или ионов, вступающих в химическую связь, имеет неподеленную электронную пару, а другой, наоборот, свободную (незаполненную) орбиталь:

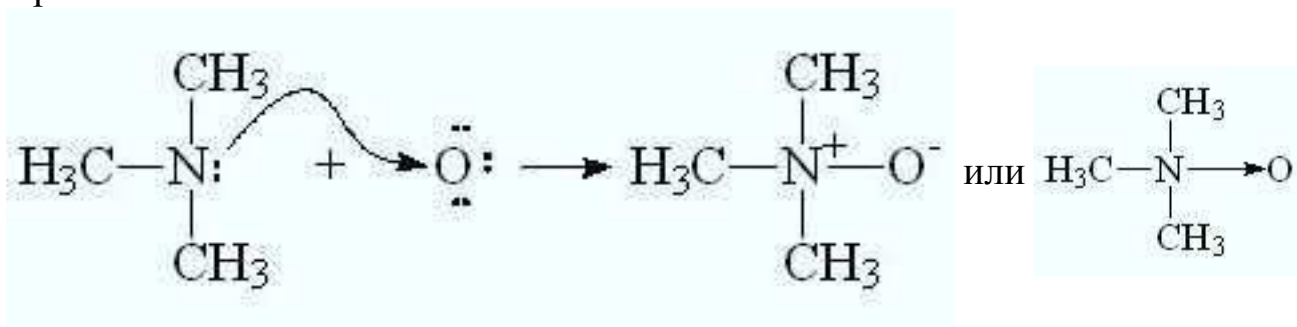


Пара электронов атома А становится общей для ядер атомов А и В. Атом, который имеет неподеленную электронную пару и предоставляет ее для образования ковалентной связи, называется *донором*, а атом, принимающий ее, – *акцептором*. Например, при взаимодействии соляной кислоты с аммиаком протон присоединяется к аммиаку за счет неподеленной пары электронов атома азота:



Ион аммония

Новая связь в ионе аммония ничем не отличается от трех ковалентных связей N-H в аммиаке. Точно так же происходит образование связи N-O за счет неподеленной пары атома азота при окислении триметиламина:

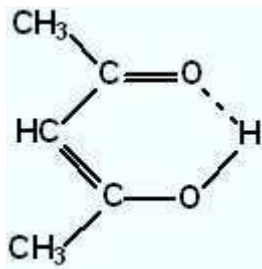


Триметиламин

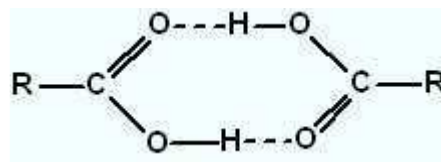
Оксид
триметиламина

Отдавая пару электронов для образования связи, азот приобретает положительный заряд, а атом кислорода, принимая эти электроны, заряжается отрицательно. Поэтому новую связь N-O можно рассматривать как одновременное проявление двух видов связи - частично ковалентной (за счет обобществленной пары электронов) и частично ионной (за счет взаимодействия противоположных зарядов). Такую связь называют также **семиполярной** связью (от англ. semi - наполовину) и обозначают стрелкой, указывающей направление передачи электронов.

Водородная связь. (Н-связь) Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары к электроотрицательному атому атом водорода, обладающей эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20-100 кДж/моль. Водородные связи могут быть **внутри- и межмолекулярными**. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла



Образование
внутримолекулярной
водородной связи.



Образование межмолекулярной
водородной связи.

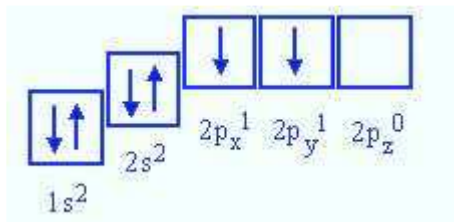
Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях как H_2O , H_2F_2 , NH_3 . За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с $\text{H}_2\text{Э}$ ($\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°C , а кипела при -80°C .

2. Строение атома углерода. Сущность и виды гибридизации (sp^3 , sp^2 , sp), валентные состояния атома углерода

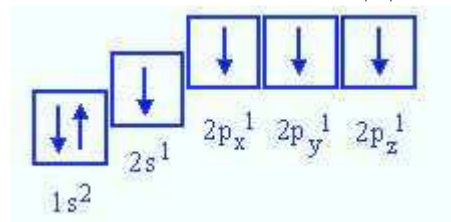
В периодической системе элементов **Д.И. Менделеева** углерод расположен в главной подгруппе IV группы, его порядковый номер 6 (C). Обычно в органических соединениях атом углерода четырехвалентен.

Исходя из электронной структуры атома углерода в основном состоянии, можно прийти к выводу о его двухвалентности, так как на внешнем электронном слое находятся два неспаренных электрона. Поэтому для описания четырехвалентного состояния прибегают к представлению о возбуждении атома углерода и гибридизации его атомных орбиталей (сокращенно АО).

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМА УГЛЕРОДА



Основное состояние



Возбужденное состояние

Атомная орбиталь – это часть пространства, в которой вероятность нахождения электрона максимальна.

s -Орбиталь имеет сферическую форму, а p -орбиталь - форму объемной восьмерки, определенным образом ориентированной в пространстве (рис. 4).

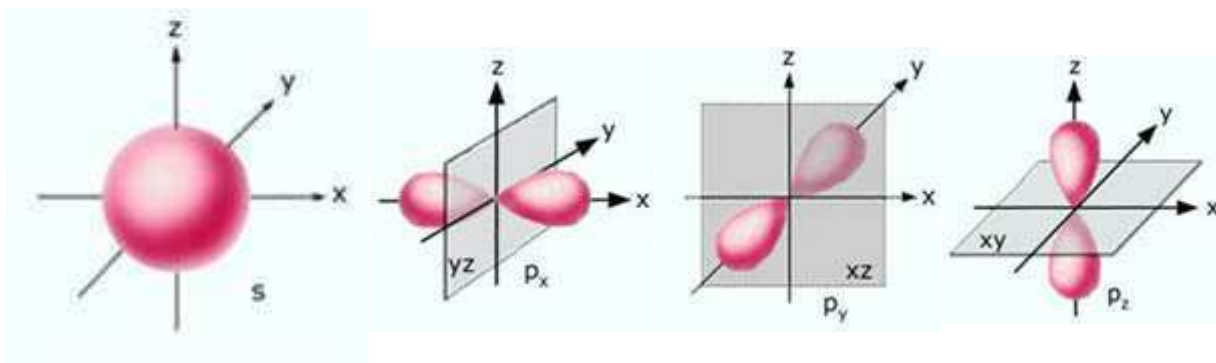


Рисунок 5— Атомные s - p - орбитали

При возбуждении атома углерода один из двух электронов $2s$ -подуровня переходит на свободную орбиталь $2p$ -подуровня. Это возможно в связи с небольшой разницей в энергии $2s$ - и $2p$ -подуровней. Такой атом углерода в возбужденном состоянии имеет уже четыре неспаренных электрона: один на $2s$ - и три на $2p$ -орбиталях.

Для обоснования равноценности четырех валентностей атома углерода используется описание его электронной структуры с привлечением понятия гибридизации. Такое описание базируется на представлении о том, что после смешения орбиталей происходит образование новых, гибридных орбиталей, равноценных по энергии. **При этом гибридизацию следует понимать как математическую, квантово-механическую модель, а не как некий физический процесс.**

Для атома углерода возможны три типа гибридизации (три валентных состояния).

sp^3 -Гибридизация – смешение одной $2s$ - и трех $2p$ -орбиталей. Все четыре гибридные орбитали строго ориентированы в пространстве под углом $109^\circ 28'$ друг к другу, создавая утолщенными "лепестками" геометрическую фигуру - тетраэдр (рис. 5). Поэтому sp^3 -гибридизованный атом углерода часто называют "тетраэдрическим". Состояние углеродного атома с sp^3 -гибридными орбиталями (первое валентное состояние) характерно для предельных углеводородов – алканов.

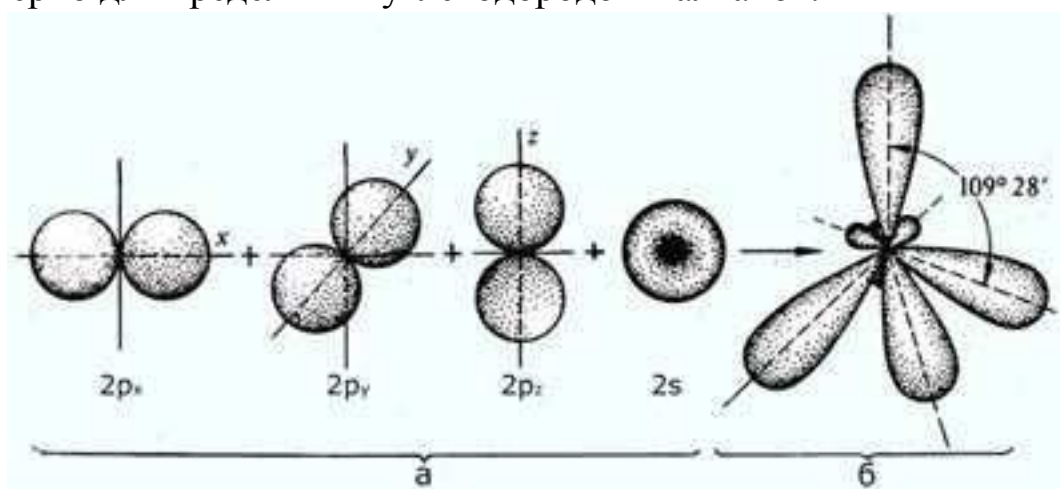


Рисунок 6 – Схема образования четырех sp^3 -гибридных орбиталей: а - негибридизованные орбитали атома углерода; б - орбитали атома углерода в состоянии sp^3 -гибридизации

sp^2 -Гибридизация - смешение одной $2s$ и двух $2p$ орбиталей. Третья $2p$ -орбиталь не гибридизована и перпендикулярна плоскости, в которой расположены три sp^2 -гибридные орбитали. Состояние атома углерода с sp^2 -гибридными орбиталями (второе валентное состояние) характерно для непредельных углеводородов ряда этилена - алкенов.

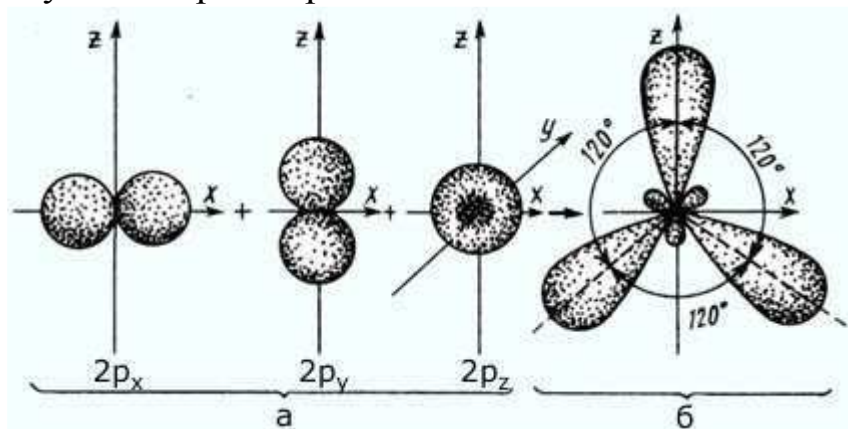


Рисунок 7 – Схема образования трех sp^2 -гибридных орбиталей: а - негибридизованные орбитали атома углерода; б - орбитали атома углерода в состоянии sp^2 -гибридизации.

sp -Гибридизация - смешение одной $2s$ - и одной $2p$ -орбитали. Две гибридные орбитали расположены на одной прямой линии под углом 180° друг к другу (рис. 7). Остальные две негибридизованные $2p$ -орбитали расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях. Состояние атома углерода с sp -гибридными орбиталями (третье валентное состояние) характерно для непредельных углеводородов ацетиленового ряда - алкинов.

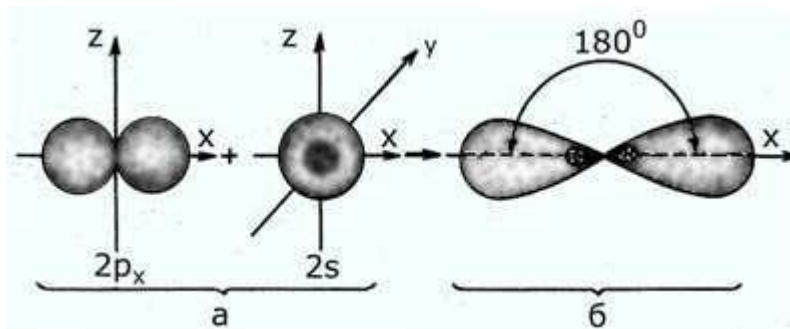


Рисунок 8 – Схема образования двух sp -гибридных орбиталей: а - негибридизованные орбитали атома углерода; б - орбитали атома углерода в состоянии sp -гибридизации

Связь между типом гибридизации орбиталей и характером углеродных атомов показана в таблице:

Состояние углеродного атома	Орбитали				Валентное состояние атома углерода	Тип гибридизации и строение молекулы
Возбужденное, исходное состояние	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	-	-
Возбужденное, в алканах	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	I	(sp^3) Тетраэдрическое
Возбужденное, в алкенах	$2sp^2$	$2sp^2$	$2sp^2$	$2p$	II	(sp^2) Тетраэдрическое (плоскостное)
Возбужденное, в алкинах	$2sp$	$2sp$	$2p$	$2p$	II	(sp^2) Тетраэдрическое(линейное)

Однако гибридизация - всего лишь гипотеза, не подтвержденная экспериментально. Но она является настолько плодотворной, что позволяет судить о химической связи в органических соединениях и об их пространственном строении.

Сравнение связей. Все связи характеризуются длиной и энергией. Общее правило: **чем больше кратность связи, тем она короче и тем выше ее энергия.** Повышение энергии означает повышение прочности связи. Так, двойная C = C связь на 0,02 нм короче одинарной. Энергия двойной связи составляет 630 кДж/моль, а энергия простой 335 кДж/моль. Это значит, что для разрыва двойной углерод-углеродной связи надо затратить почти в два раза больше энергии, чем для разрыва простой C-C связи. Длины и энергии простой, двойной и тройной углерод-углеродных связей приведены в табл.

Таблица : Длина и энергия углерод-углеродной связи

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль
C - C	0,154	335
C = C	0,134	630
C $\equiv$ C	0,121	837

Укорочение связи при переходе от простой к двойной и от двойной к тройной объясняется образованием π -связей. Для этого необходимо

перекрывание р-орбиталей, что требует уменьшения расстояния между атомами.

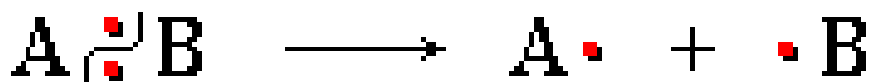
3. Классификация органических реакций

Все химические реакции сопровождаются разрывом одних связей и возникновением других. Органические реакции подчиняются, в принципе, тем же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют свои особенности. Так, в отличие от последних, в которых обычно участвуют ионы, в **органических реакциях чаще всего принимают участие молекулы**. Такие реакции протекают гораздо **медленнее** и для их ускорения часто используют катализаторы или создают соответствующие условия (повышают температуру или давление). При этом выход конечного продукта обычно невысок (50-80%), но и это удовлетворяет химиков-органиков, так как в процессе его получения идет не одна реакция, а несколько, которые называют **побочными**. Поэтому органическую реакцию записывают не в виде химического уравнения (с приведением стехиометрических соотношений реагирующих веществ), а ее схему, которая показывает только исходные вещества и основной продукт реакции, а также условия проведения реакции. В этом случае вместо знака равенства (=) используют стрелку ($\longrightarrow$), указывающую направление превращения веществ. Часто запись уравнения реакции изображают в сокращенном виде: над стрелкой указывают условия проведения реакции, а под стрелкой – побочные вещества, которые выделяются в реакции (со знаком минус).

В отличие от неорганических реакций, которые классифицируют по типу взаимодействия, изменению степени окисления, тепловому эффекту, обратимости и т. п., в органических реакциях в первую очередь учитывают механизм разрыва существующих химических связей и процессы, предшествующие образованию новых связей.

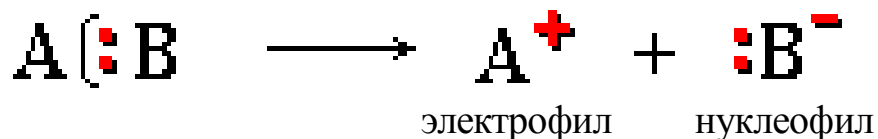
По типу разрыва химической связи органические реакции можно разделить на две группы.

1. **Радикальные реакции**, в которых происходит *гомолитический* разрыв общей электронной пары, образующей связь. При этом возникают свободные радикалы — частицы, обладающие неспаренным электроном:



2. **Ионные реакции**, в которых происходит *гетеролитический* разрыв связи. При этом оба электрона остаются у одной из образующихся частиц. Эта частица (нуклеофил), обладающая парой неподеленных электронов на внешнем уровне, заряжается отрицательно и в последующих процессах

может стать донором электронов для вновь образующейся связи. Вторая частица (электрофил) несет на себе положительный заряд и имеет на внешнем уровне незаполненную свободную орбиталь. В последующих процессах ее можно предоставить электронодонору для образования общей связи, т. е. электрофил является акцептором электронов.

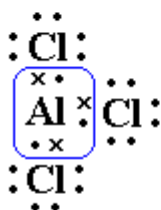


По характеру реагента, действующего на молекулу, ионные реакции делятся на **электрофильные и нуклеофильные**.

Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **электрофильного реагента**.

Электрофильные ("любящие электроны") реагенты или **электрофилы** - это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Примеры электрофильных частиц: H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , $ZnCl_2$, $AlCl_3$. Незаполненность внешнего электронного уровня в электрофиле показана [на примере \$AlCl_3\$](#) .

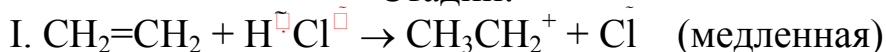


Атом алюминия в молекуле $AlCl_3$ содержит на внешнем электронном уровне 6 e^- , т.е. имеет незавершенную электронную конфигурацию. Он способен принять 2 e^- на вакантную орбиталь, проявив при этом свойства электрофила. Аналогично построены $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 и т.п. соединения. Электрофильные свойства этих веществ определяют их каталитическую активность.

Электрофильное присоединение:

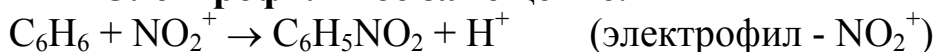


Стадии:



Механизм электрофильного присоединения обозначается символом A_E (по первым буквам английских терминов: A – addition [присоединение], E – electrophile [электрофил]).

Электрофильное замещение:



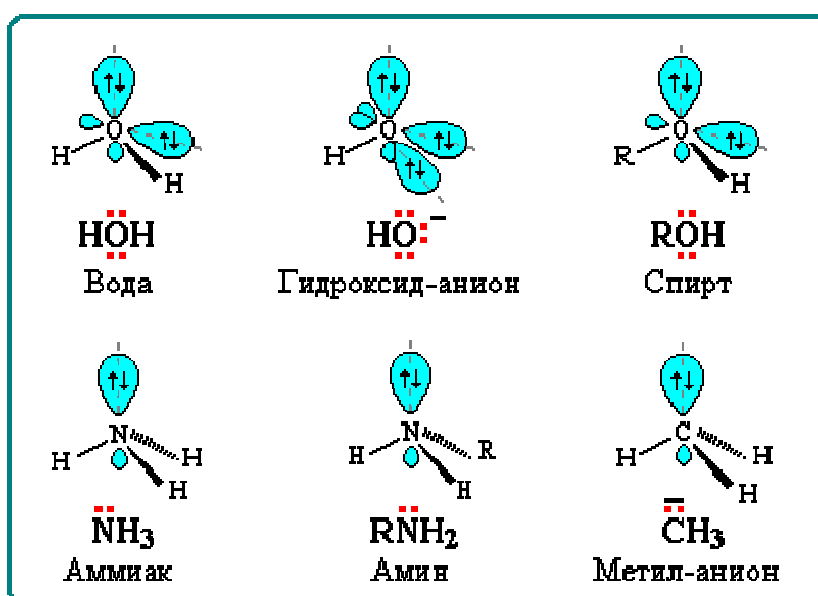
Катион NO_2^+ образуется в смеси конц. кислот HNO_3 и H_2SO_4 .

Обозначение механизма - S_E (S – substitution [замещение]).

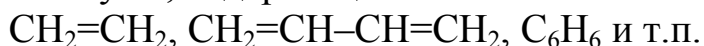
Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию **нуклеофильного реагента**.

Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или **нуклеофилы** – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне. Примеры нуклеофильных частиц: OH^- , Cl^- , Br^- , CN^- , H_2O , CH_3OH , NH_3 .

Строение некоторых нуклеофильных реагентов



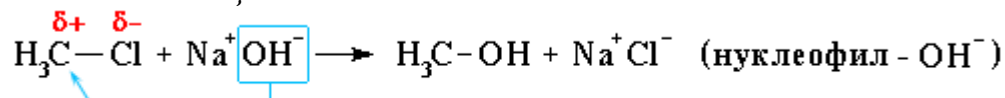
Благодаря подвижности π -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие π -связи:



(Между прочим, это объясняет, почему этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и бензол C_6H_6 , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами).

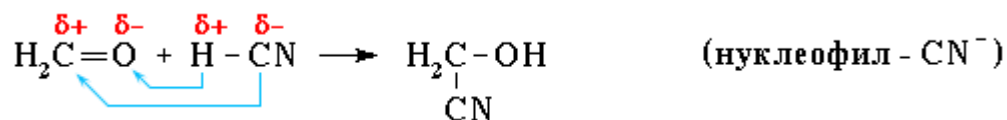
Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



Механизм нуклеофильного замещения обозначается символом S_N (по первым буквам английских терминов: S – substitution [замещение], N – nucleophile [нуклеофил]).

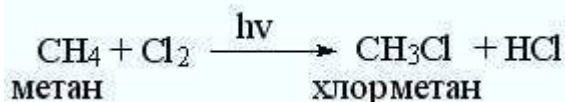
Нуклеофильное присоединение:



Обозначение механизма - A_N (A – addition [присоединение]).

По характеру химических превращений органические реакции делят на следующие типы.

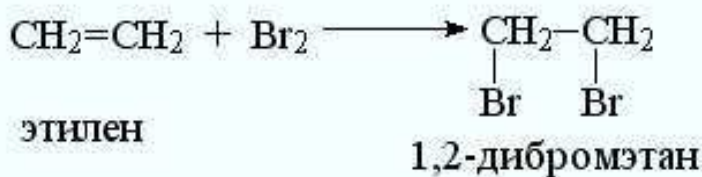
Реакция замещения. Один атом (или группа атомов) замещается на другой атом (или группу атомов) с образованием новой молекулы:



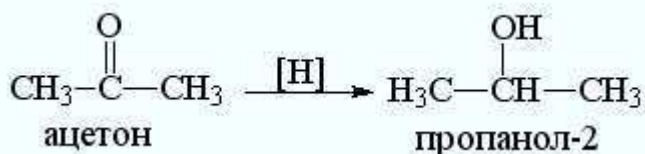
Название крупных классов органических реакций часто связывают с химической природой действующего реагента или с типом вводимой в соединение органической группы:

- а) галогенирование – введение атома галогена,
- б) нитрование – введение нитрогруппы NO_2
- в) металлизирование – введение атома металла
- г) алкилирование – введение алкильной группы
- д) ацилирование – введение ацильной группы RC(O)-

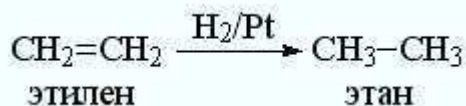
Реакция присоединения. В этом случае из двух (или нескольких) молекул образуется одно новое вещество:



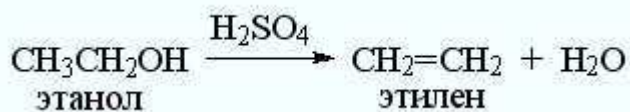
К реакции присоединения можно отнести *реакцию восстановления* (действие восстанавливающего реагента обозначают символом $[\text{H}]$):



Частным случаем реакции восстановления является *гидрирование*:

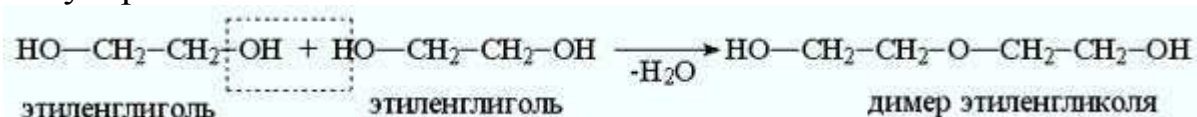


Реакция отщепления. В результате этой реакции образуется новое вещество, содержащее кратную связь:



Реакции конденсации и поликонденсации являются также частным случаем реакции присоединения. В результате соединения нескольких

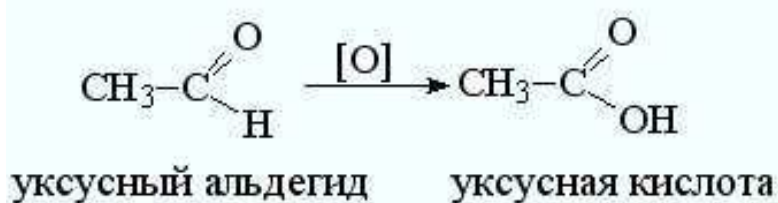
молекул друг с другом, сопровождающегося выделением простых веществ (H_2O , NH_3 и др.), образуется сложное вещество с более высокой молекулярной массой:



Реакции изомеризации (перегруппировки). Такие реакции приводят к внутримолекулярным перемещениям атомов или групп атомов без изменения молекулярной формулы веществ, участвующих в реакциях:



Окисление – реакция, при которой под действием окисляющего реагента (его обозначают символом $[\text{O}]$) образуется новое соединение:



Реакция разложения (расщепления) приводит к образованию новых веществ более простого строения:



4 Взаимное влияние атомов в молекуле

Все составляющие молекулу атомы находятся во взаимосвязи и испытывают взаимное влияние. Это влияние передается в основном через систему ковалентных связей с помощью так называемых электронных эффектов: **индуктивный эффект, эффект поля, мезомерный эффект, гиперконъюгация**

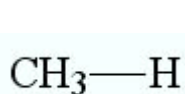
- **Индуктивный эффект** – смещение электронной плотности по цепи σ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов.

Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону одного из атомов.

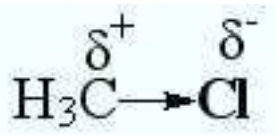
Если ковалентной связью связаны два совершенно тождественных атома, то электронная плотность будет равномерно распределена между этими атомами и связь будет неполярной. Атомы, связанные неполярной ковалентной связью, не несут зарядов, они электронейтральны, например, в молекуле этана $\text{CH}_3\text{—CH}_3$.

Если один из атомов более электроотрицателен, чем его партнер по связи, то электронная плотность будет смещена в сторону этого атома и связь будет полярной.

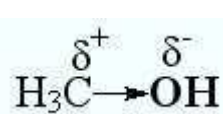
Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой "дельта" (δ). Атом, оттягивающий электронную плотность σ -связи в свою сторону, приобретает частичный отрицательный заряд δ^- . При рассмотрении пары атомов, связанных ковалентной связью, более электроотрицательный атом называют электроноакцептором. Его партнер по σ -связи соответственно будет иметь равный по величине дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд δ^+ , и будет называться электронодонором. Например, если в неполярную молекулу метана CH_4 ввести электроноакцепторные заместители, то их связь с атомом углерода будет полярной. Смещение электронной плотности полярной σ -связи обозначается прямой стрелкой, совпадающей с валентной черточкой.



Метан



Хлорметан



Метанол

Связь C—H малополярна Связь C—Cl полярна Связь C—O полярна

Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону электроотрицательного элемента, т.е. происходит передача электронного эффекта.

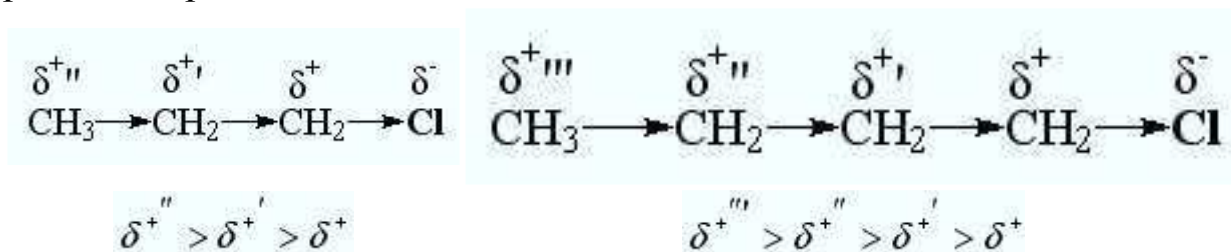
Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается буквой I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей также обозначают прямыми стрелками.

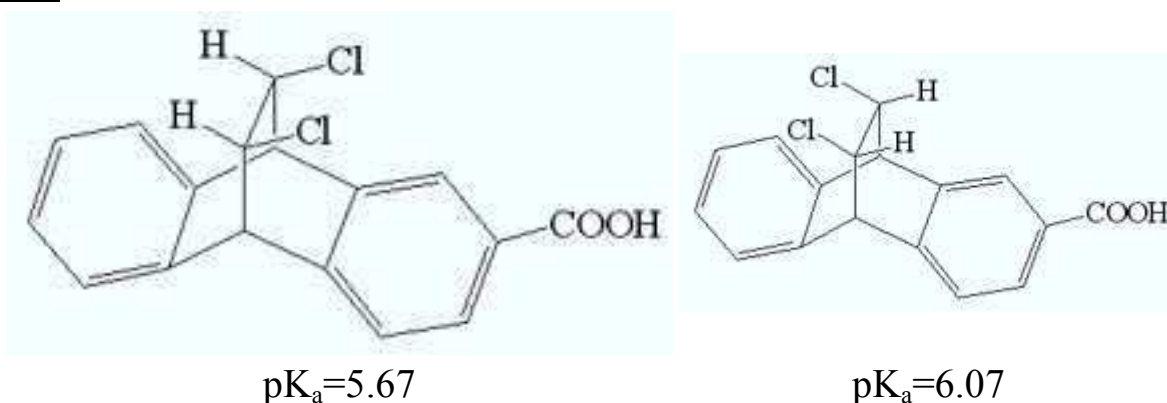
Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи **от атома углерода**, проявляют отрицательный индуктивный эффект (**–I-эффект**). Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность **к атому углерода**, проявляют положительный индуктивный эффект (**+I-эффект**).

+I-Эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.). Большинство функциональных групп проявляют -I-эффект: галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы (см. табл. 1).

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех s-связей также обозначают прямыми стрелками.



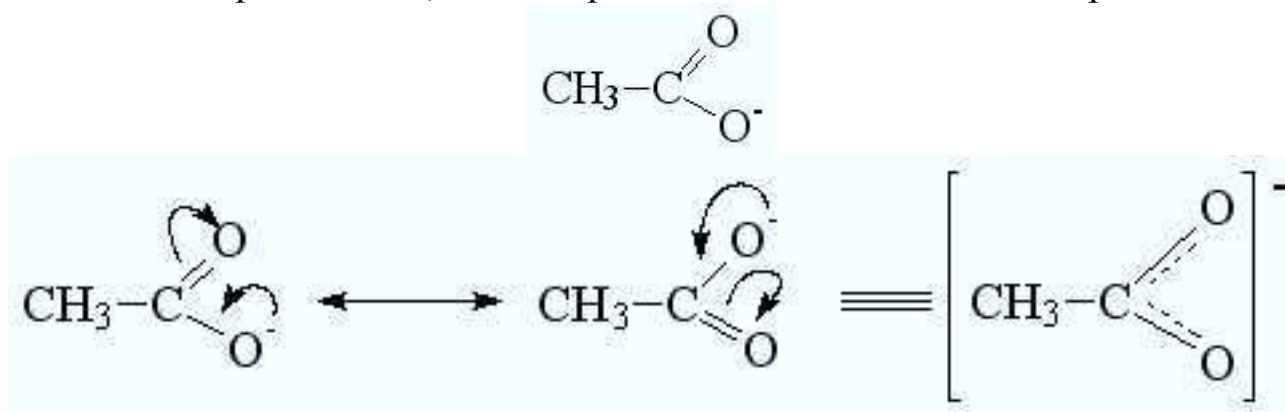
• **Эффект поля** – действует не через связи, а непосредственно **через пространство** или **молекулы растворителя**. Часто очень трудно разделить эти два эффекта, но во многих случаях это было сделано; при этом, как правило, исходили из того факта, что эффект поля зависит от геометрии молекулы, а индуктивный эффект зависит только от природы связей.



Например, в показанных ниже изомерах 1 и 2 индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в группе COOH (а следовательно, и на кислотность, см. гл. 8), одинаковы, поскольку между Cl и COOH находятся одни и те же связи, а эффекты поля различны, так как пространственное расположение в изомере 1 таково, что атомы хлора находятся ближе к группе COOH, чем в изомере 2. Сравнение кислотности изомеров 1 и 2 должно показать, действительно ли имеют место эффекты поля. Полученные экспериментальные данные подтвердили, что во многих случаях эффекты поля гораздо более важны, чем индуктивные эффекты. Чаще всего оба типа эффектов рассматривают вместе.

• **Мезомерный эффект (эффект сопряжения)** – смещение электронной плотности по цепи делокализованных (сопряженных) π -связей.

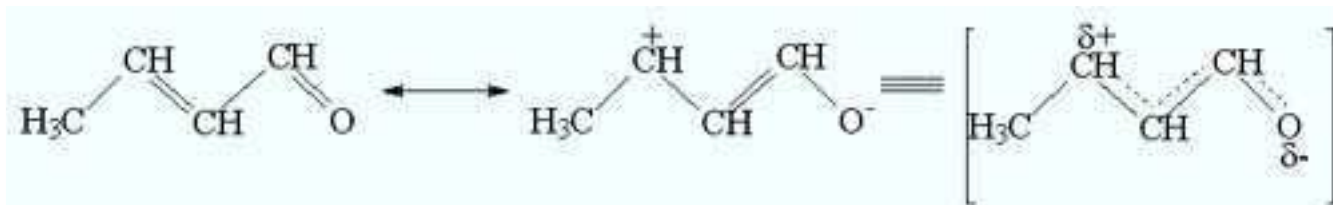
Многие соединения можно адекватно описать структурной формулой, однако для целого ряда других соединений этого недостаточно. Речь идет о соединениях, в которых одна или более связывающих орбиталей принадлежат не только паре атомов, но охватывают три ядра или даже большее число ядер. Такого рода связь называют **делокализованной**. Поэтому используемый, обычно, химиками способ изображения связей между атомами в виде одной, двух или трех черточек, обозначающих участие в этих связях соответственно двух, четырех или шести электронов, совершенно неудовлетворителен. В действительности в образовании некоторых связей участвуют другие, и даже дробные числа электронов. Это можно видеть на примере этаноат-аниона (ацетат-анион), в котором, по данным рентгеноструктурного анализа, атомы кислорода неразличимы, а обе углерод-кислородные связи имеют одинаковые межатомные расстояния, т.е. содержат одинаковое число электронов



Эти трудности привели к тому, что молекулы, структуры которых не могут быть описаны в виде одной классической формулы, стали изображать комбинацией двух или большего числа классических структур, так называемых *канонических структур*, связанных стрелками с двумя остриями. Путь, по которому одна из этих структур может переходить в другую, часто указывают с помощью изогнутой стрелки, "хвост" которой показывает, откуда движется электронная пара, а ее острие - куда она движется:

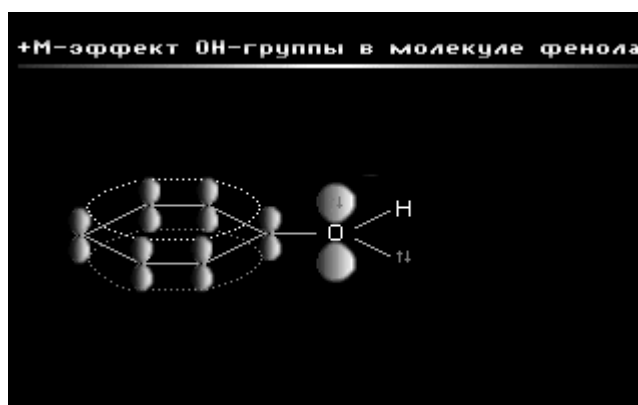
Нельзя, однако, слишком настаивать на том, что этаноат-анион имеет не две возможные альтернативные, быстро взаимопревращающиеся структуры, а лишь одну, реальную структуру, иногда рассматриваемую в качестве гибридной, по отношению к которой классические канонические структуры и могут рассматриваться как предельные приближения.

Если группа $C=O$ сопряжена со связью $C=C$, поляризация может передаваться дальше посредством π -электронов, как, например, для 2-бутеналь:



При этом происходит делокализация заряда, что приводит к нехватке электронов на атомах С-3 и С-1, как в простом карбонильном соединении. Различие между такой передачей через сопряженную систему и индуктивным эффектом в насыщенной системе состоит в том, что в данном случае при передаче по цепи эффект ослабляется в гораздо меньшей степени, а полярность соседних атомов углерода чередуется.

+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые содержат атомы с неподеленной парой электронов, способные к передаче этой пары электронов в общую систему сопряжения. +M-эффект характерен для групп **-ОН** и **-NH₂**. Так, в молекуле фенола C₆H₅ОН группа **-ОН** проявляет +M-эффект за счет участия одной из неподеленных электронных пар атома кислорода в системе сопряжения:

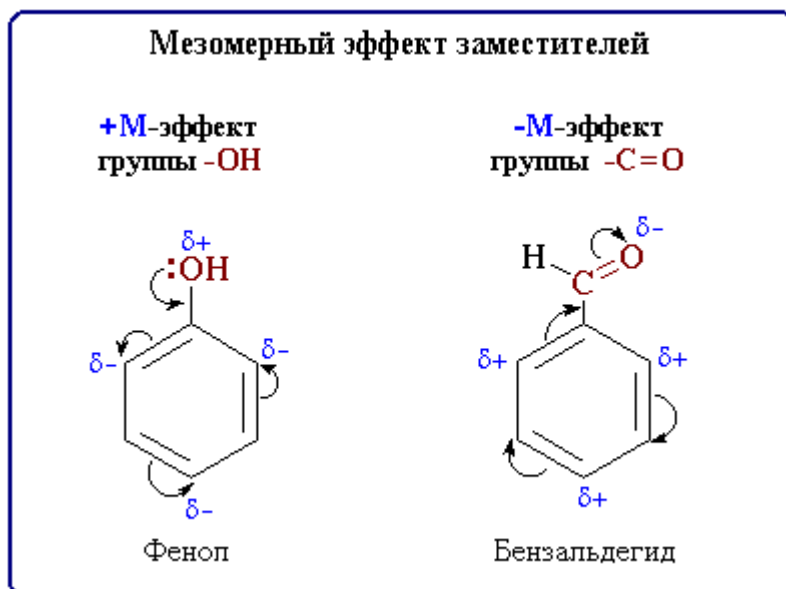


-M-эффект проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя. -M-эффект характерен для групп **-СН=О**, **-СООН**, **-NO₂**.

Хотя эти группы имеют неподеленные электронные пары, пространственное расположение орбиталей с этими электронами не позволяет им вступать в систему сопряжения. Таким образом, в данном случае заместитель может лишь оттягивать электроны из общей системы сопряжения за счет своей более высокой электроотрицательности.

Для определения знака M-эффекта полезно строить *атомно-орбитальные модели*, отражающие пространственную ориентацию орбиталей и возможности их перекрывания. Например:

Направление смещения электронной плотности под влиянием M-эффекта обозначается изогнутыми стрелками.

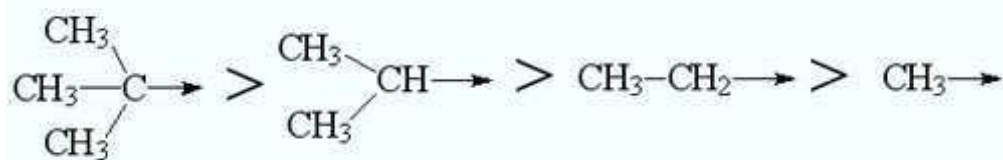


Мезомерные эффекты, подобно индуктивным, вызывают поляризацию молекул в их основных состояниях и поэтому сказываются на физических свойствах соединений. Существенное различие между индуктивными и мезомерными эффектами состоит в том, что если индуктивные эффекты могут действовать как в насыщенных, так и в ненасыщенных соединениях, то мезомерные эффекты могут действовать только в ненасыщенных и, особенно, в сопряженных соединениях. Индуктивные эффекты передаются только на сравнительно короткие расстояния в насыщенной цепи, в то время как мезомерные эффекты могут передаваться от одного конца сравнительно больших молекул к другому при условии наличия сопряжения (т. е. делокализованных π -орбиталей).

- **Сверхсопряжение (гиперконъюгация)** – это взаимодействие σ -связей с π -системой.

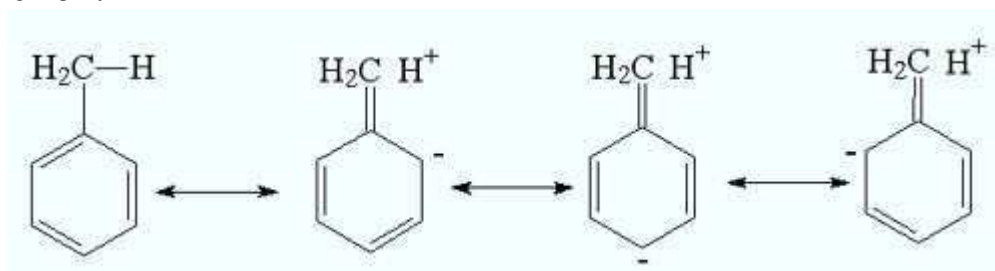
Это понятие распространяется на карбониевые ионы и радикалы, где имеется взаимодействие между σ -связями и незаполненными или частично заполненными p - или π -орбиталями.

Индуктивный эффект алкильных групп, как и следовало ожидать, уменьшается в ряду:



Однако, если алкильные группы связаны с ненасыщенной системой, например с двойной связью или бензольным кольцом, этот порядок нарушается и в случае некоторых сопряженных систем изменяется на обратный. Таким образом, по-видимому, алкильные группы способны при некоторых обстоятельствах вызывать смещение электронов с помощью

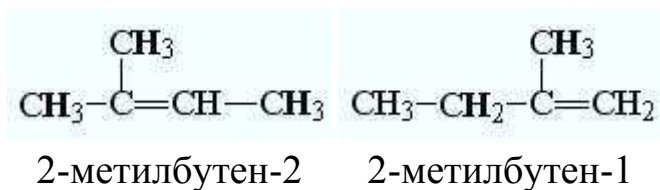
механизма, отличного от индуктивного эффекта. Это удалось объяснить, расширив понятие сопряжения или мезомерного эффекта и предположив, что делокализация электронов происходит с участием электронов σ -связей с π -системой.



Этот эффект получил название *сверхсопряжения (гиперконъюгации)*, с его помощью удалось объяснить ряд непонятных ранее явлений. Следует подчеркнуть, что в действительности не происходит отщепление протона или, поскольку, если он переместится из первоначального положения, то одно из условий, необходимых для делокализации, будет нарушено.

Обращение ожидаемого (индуктивного) ряда электронодонорных свойств ($\text{CH}_3 > \text{MeCH}_2 > \text{Me}_2\text{CH} > \text{Me}_3\text{C}$) можно объяснить тем, что эффект гиперконъюгации зависит от наличия атомов водорода, связанных с углеродным атомом ненасыщенной системы. Ясно, что эффект гиперконъюгации должен быть максимальным у CH_3 -группы и отсутствовать у Me_3C -группы.

Эффект гиперконъюгации был использован для объяснения большей термодинамической устойчивости таких алкенов, у которых двойная связь не является концевой, например в 2-метилбутене-2, по сравнению с изомерными соединениями с концевой двойной связью, например 2-метилбутене-1; в 2-метилбутене-2 имеется девять водородных атомов, способных участвовать в гиперконъюгации, а в 2-метилбутене-1 только пять:



В результате этого преимущественно образуются алкены с неконцевой двойной связью в реакциях, в которых возможно также образование соответствующих изомеров с концевой двойной связью, а также наблюдается очень быстрая изомеризация менее стабильного соединения в более стабильное (2-метилбутен-1 в 2-метилбутен-2).