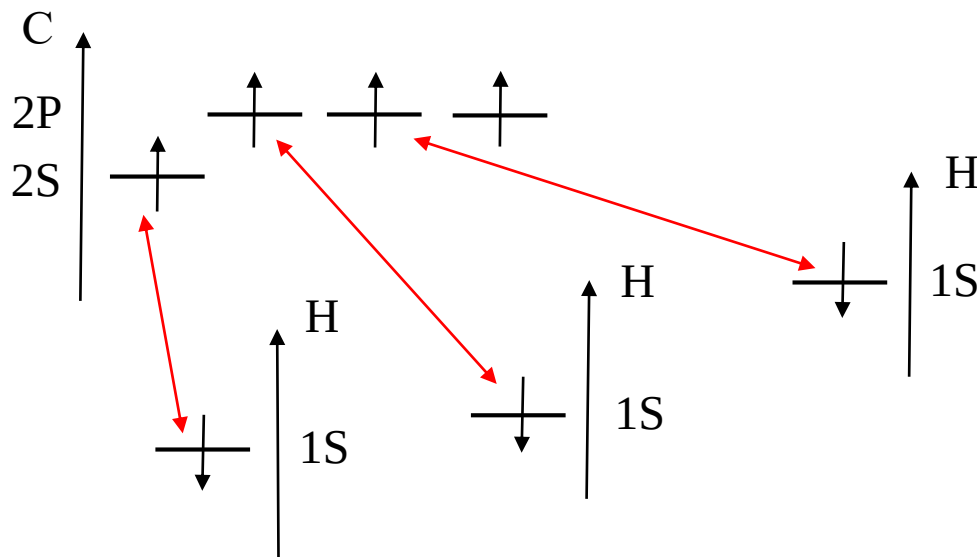


Электронные эффекты в органической химии

Козлов Максим Игоревич

Москва, 2020

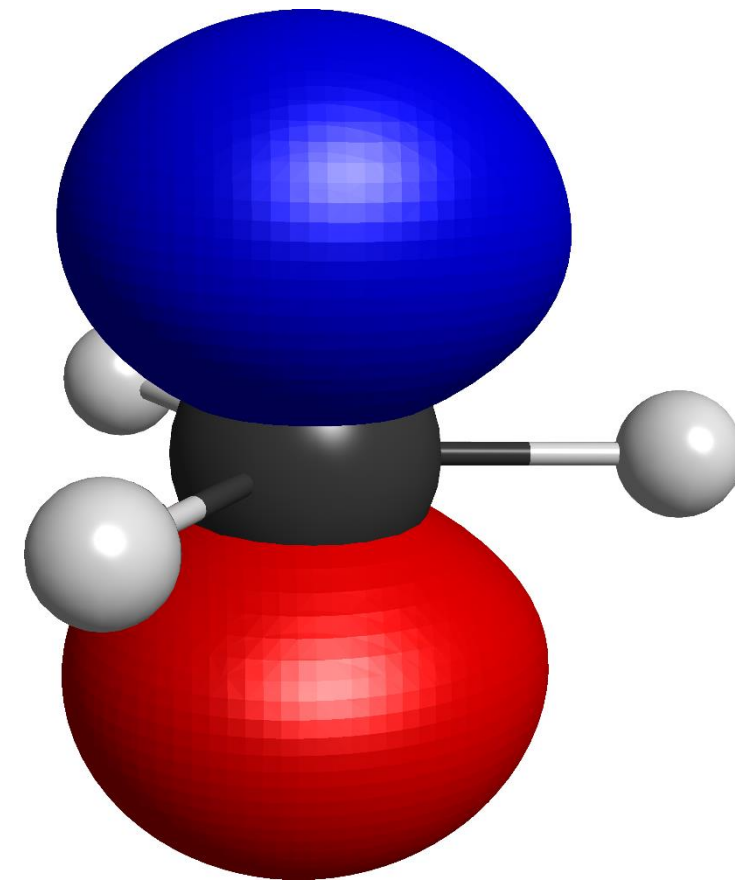
Метил-радикал



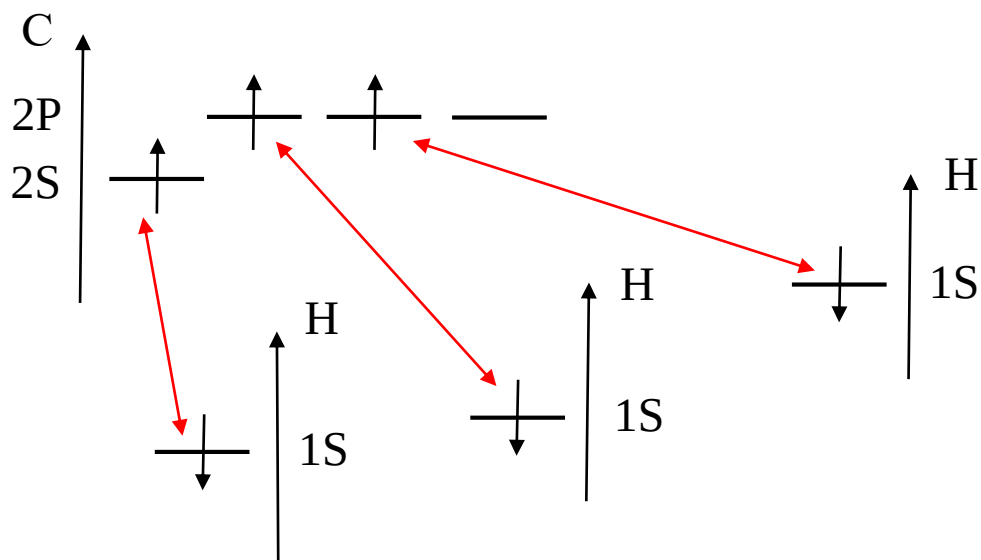
Углерод содержит четыре неспаренных электрона на верхнем энергетическом уровне. Три из них взаимодействуют с неспаренными электронами водорода с образованием ковалентных связей. Последний неспаренный электрон находится на p-орбитали.

В результате вокруг углерода имеется семь электронов – карборадикалы не удовлетворяют правилу октета для углерода, поэтому он неустойчив и электронодефицитен.

Метил-радикал имеет плоскую структуру. Радикалы с более сложной структурой обычно имеют пирамидальную форму из-за более сильного отталкивания электронов.



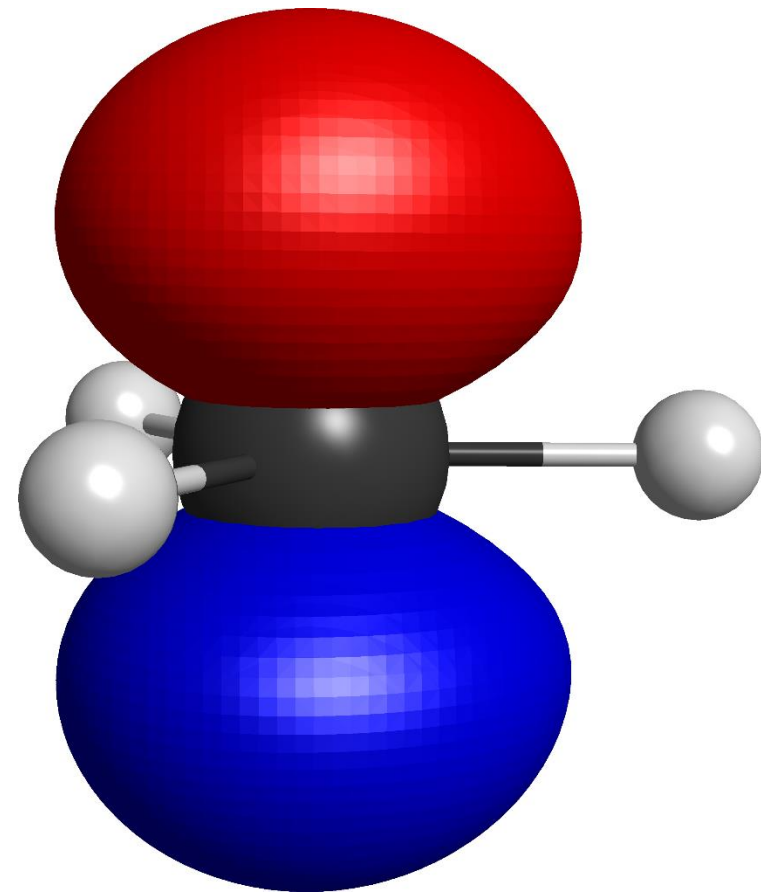
Метил-катион



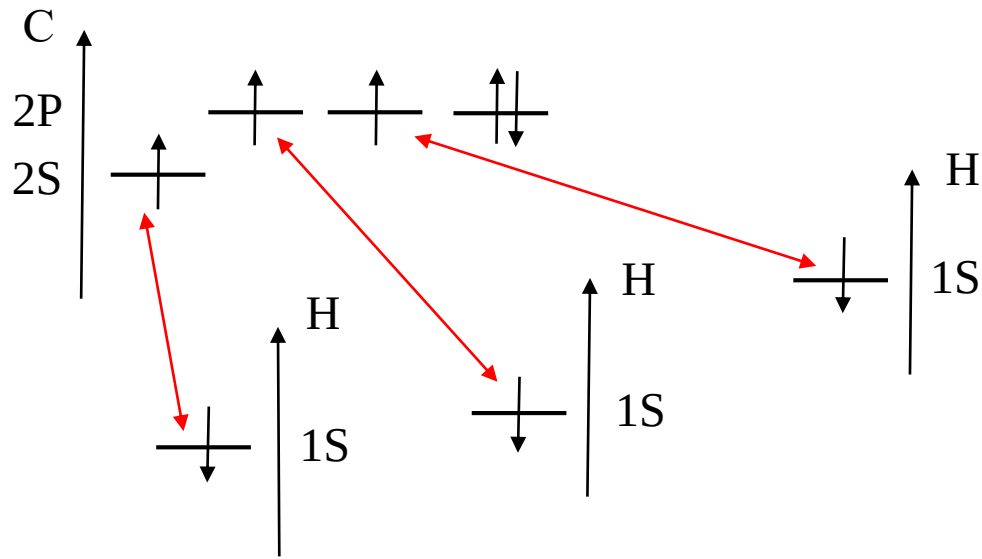
Метил-катион получается из метил-радикала при отрыве одного электрона. Положительный заряд в случае карбокатионов сконцентрирован на p-орбитали.

В карбокатионах вокруг углерода имеется шесть электронов, поэтому карбокатионы, как и карборадикалы, неустойчивы и являются электронодефицитными частицами.

В карбокатионах вокруг углерода находятся три заместителя, поэтому все они стремятся к плоской структуре.



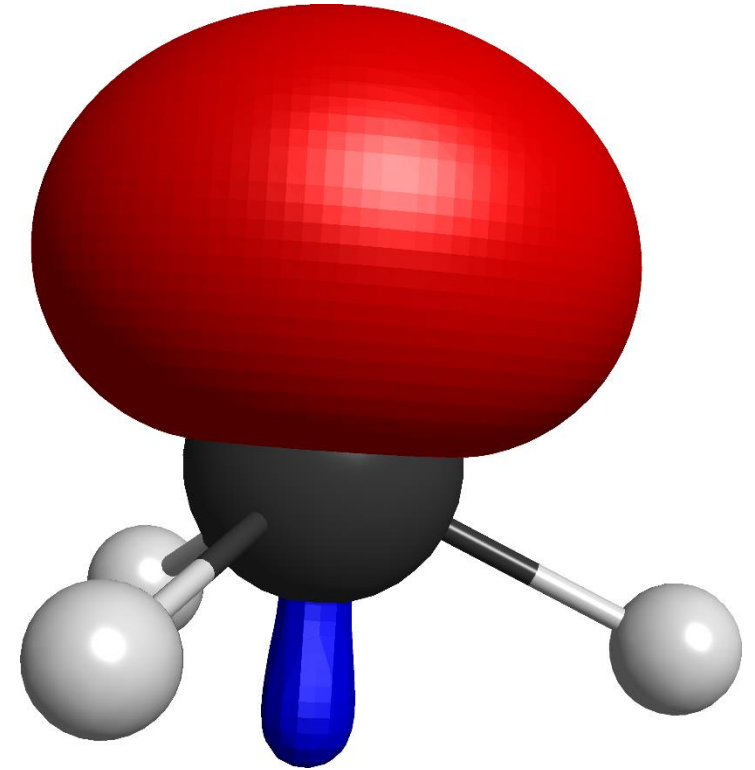
Метил-анион



В карбоанионах пара электронов находится на p-орбитали углерода.

Из-за сравнительно малой электроотрицательности углерода и высокой плотности заряда карбоанионы являются электроноизбыточными частицами и обладают высокой реакционной способностью

В карбоанионах углерод имеет три заместителя и электронную пару. Поэтому большинство карбоанионов имеют пирамидальную структуру.



Индуктивный эффект

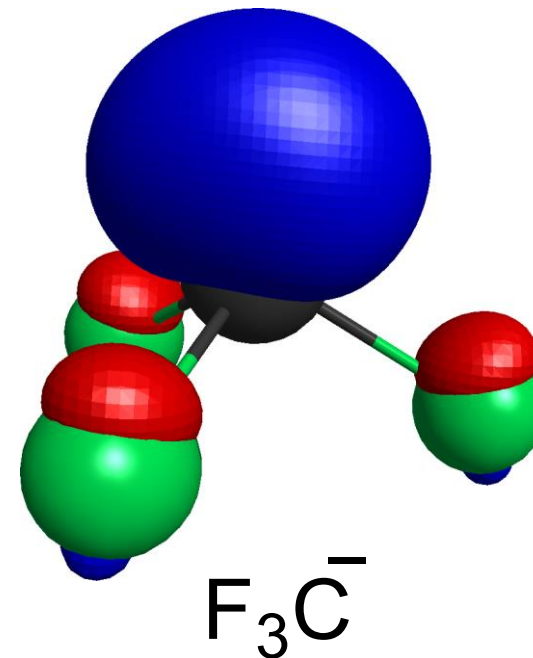
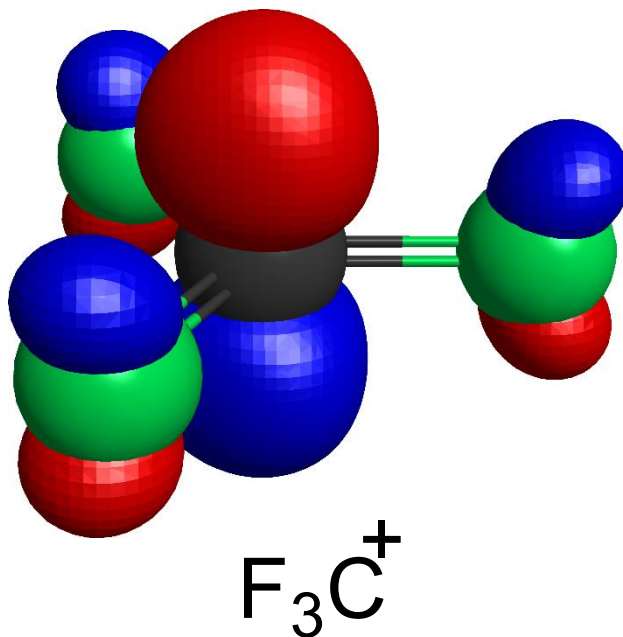
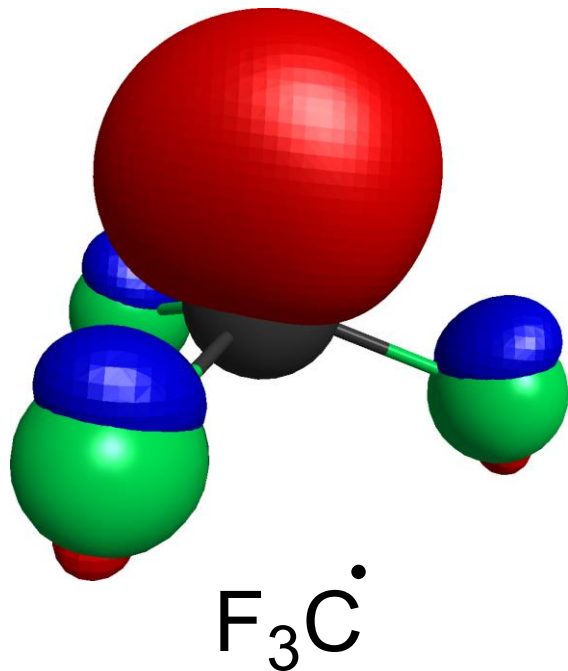
Индуктивный эффект (I-эффект) – смещение электронной плотности, вызванное различной электроотрицательностью элементов.

Если группа является донором электронной плотности, говорят, что это +I-группа, а само увеличение электронной плотности называют +I-эффектом. К таким группам относят группы, содержащие бор, кремний, металлы и фосфор.

Если группа является акцептором электронной плотности, говорят, что это -I-группа, а уменьшение электронной плотности называют -I-эффектом. К -I-группам относятся $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $-\text{Hal}$.

Индуктивный эффект быстро затухает и обычно оказывает влияние только на соседние группы.

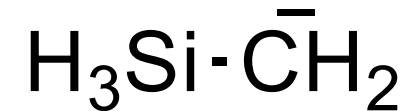
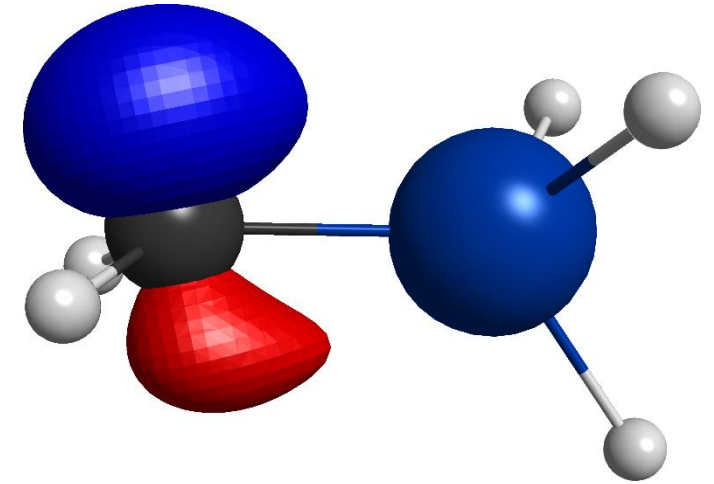
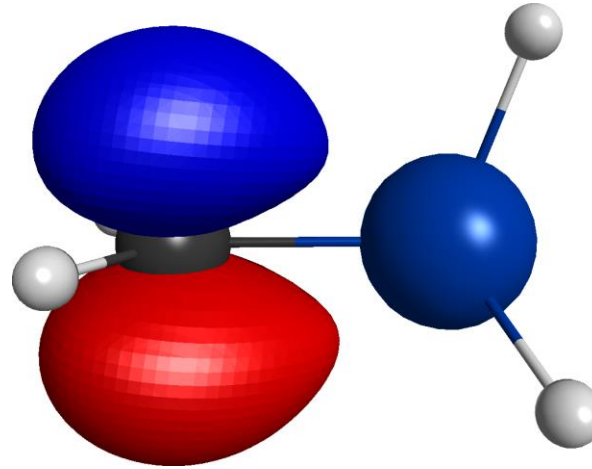
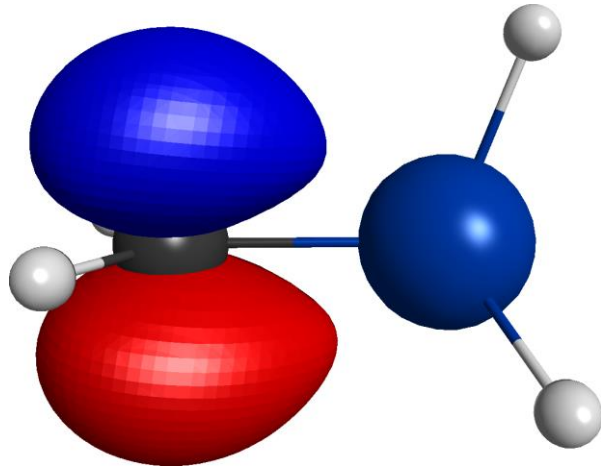
-I-эффект



Фтор является -I-группой и перетягивает на себя часть электронной плотности с углерода.

Поскольку -I-эффект приводит к снижению электронной плотности, он стабилизирует электроноизбыточные группы – карбоанионы и дестабилизирует электронодефицитные группы – карборадикалы и карбокатионы.

+I-эффект



Силильная группа является +I-группой и отдаёт свою электронную плотность углероду.

Поскольку +I-эффект приводит к повышению электронной плотности, он стабилизирует электронодефицитные группы – карборадикалы и карбокатионы и дестабилизирует электроноизбыточные группы – карбоанионы

Гиперконъюгация

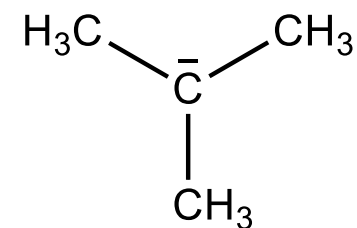
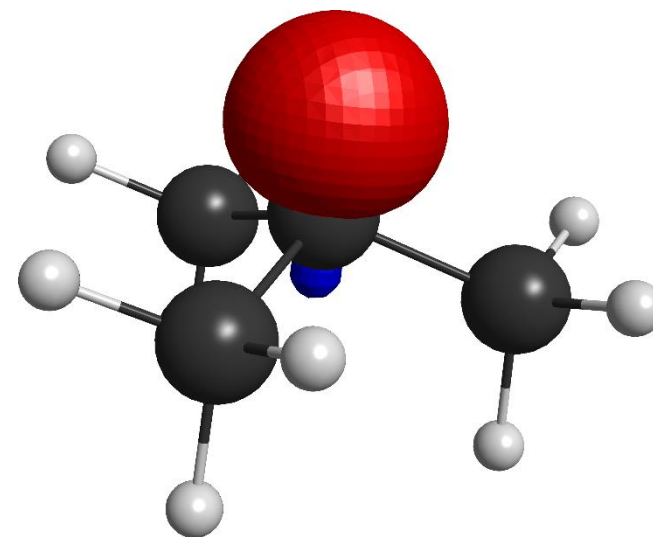
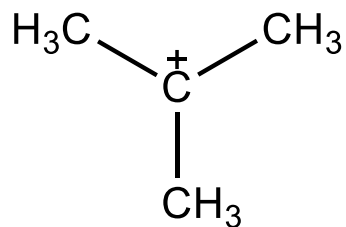
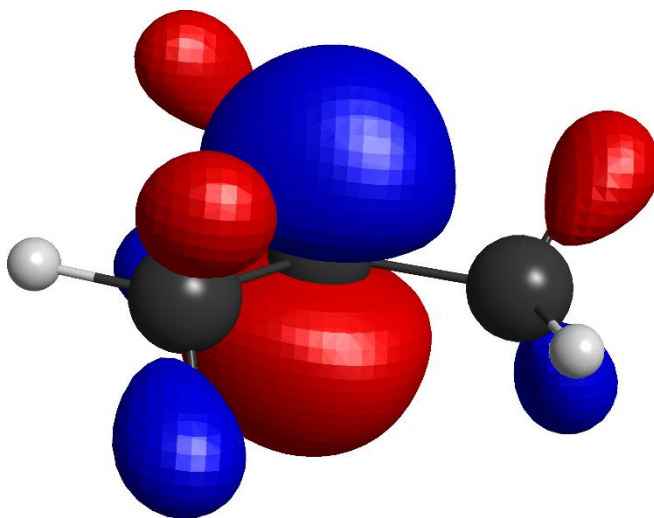
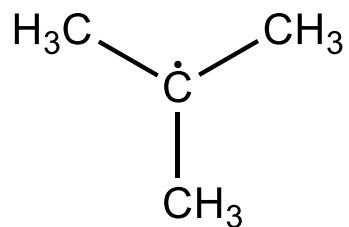
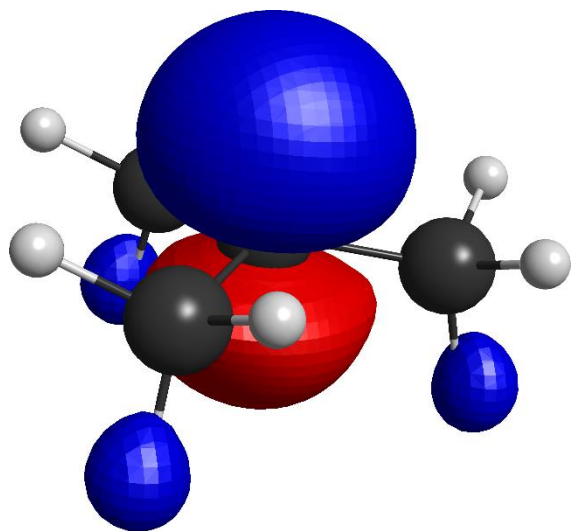
Гиперконъюгация (сверсопряжение) – частный случай индуктивного эффекта, в котором задействованы алкильные группы.

Свободная орбиталь карбокатиона может взаимодействовать с электронной плотностью С-Н связей соседних углеродов. Поскольку водород менее электроотрицателен, чем углерод, часть электронной плотности переходит на карбокатион, стабилизируя его.

Аналогично алкильные группы могут передавать свою электронную плотность карборадикалам и карбоанионам.

Таким образом, алкильные группы являются донорами электронной плотности (+I-группами). При этом в сверсопряжении участвуют С-Н связи только соседних углеродов.

Гиперконъюгация



Благодаря взаимодействию C-H связей с p-орбиталями центрального углерода, электронная плотность на углероде возрастает. Поэтому у карбокатионов и карборадикалов устойчивость повышается, а у карбоанионов понижается.

Мезомерный эффект

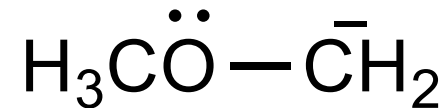
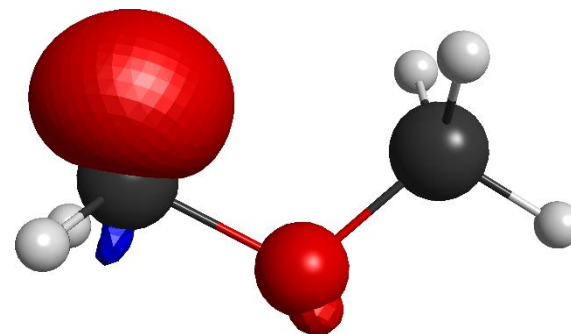
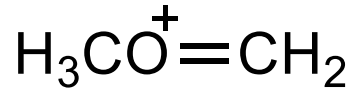
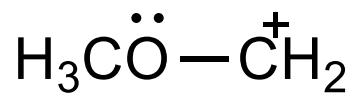
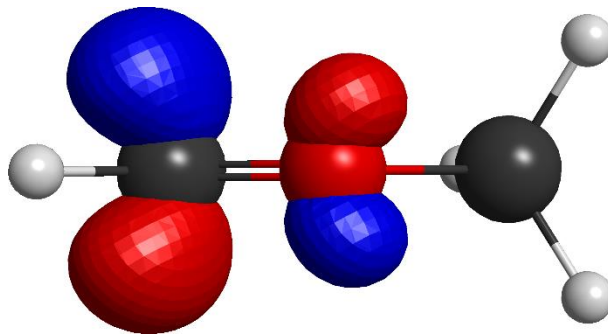
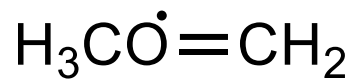
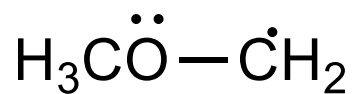
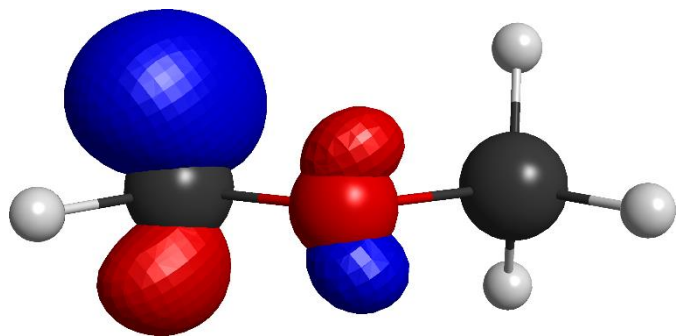
Мезомерный эффект (М-эффект, резонансный эффект) – перераспределение электронной плотности между кратными связями или неподелёнными парами электронов.

Наличие мезомерного эффекта в частице обозначает, что существуют различные резонансные формы. Мезомерный эффект передаётся без затухания по всей цепочке двойных связей. Для эффективного взаимодействия р-орбитали углерода и р-орбитали М-группы должны быть строго параллельны.

Если мезомерный эффект приводит к увеличению электронной плотности, говорят о +М-эффекте и о +М-группе, к таким группам относятся -OR, -NR₂, -Hal.

Если мезомерный эффект приводит к понижению электронной плотности, говорят о -М-эффекте и о -М-группе, к таким группам относятся -COOR, -CN, -NO₂, -COR.

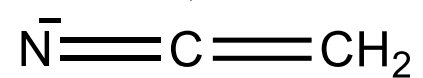
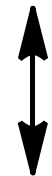
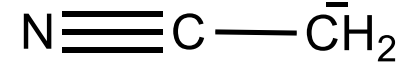
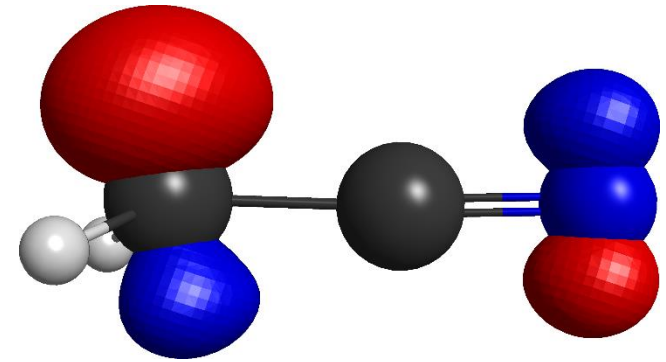
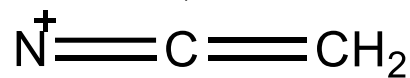
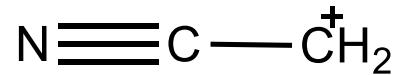
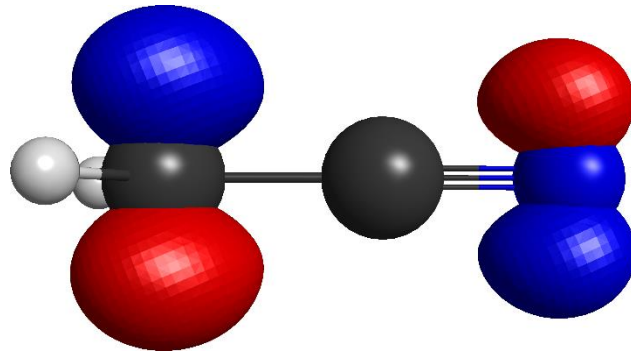
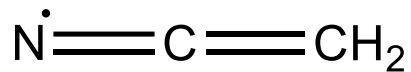
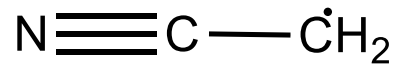
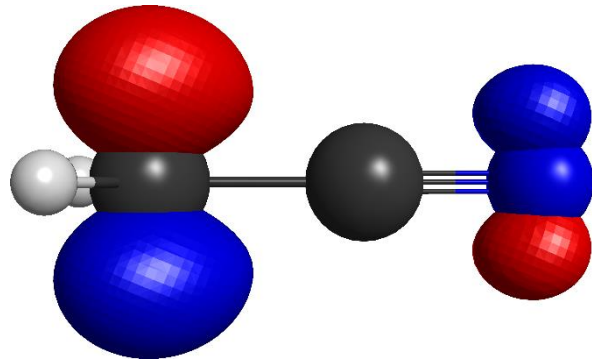
+M-эффект



Кислород может отдать свою неподелённую пару электронов катиону или радикалу, образуя донорно-акцепторную связь. Таким образом, частица может существовать в двух резонансных формах и её стабильность повышается; +M-эффект стабилизирует электронодефицитные частицы – карборадикалы и карбокатионы.

В случае карбоаниона невозможно образование донорно-акцепторной связи, а отталкивание электронных пар аниона и кислорода приводит к понижению стабильности.

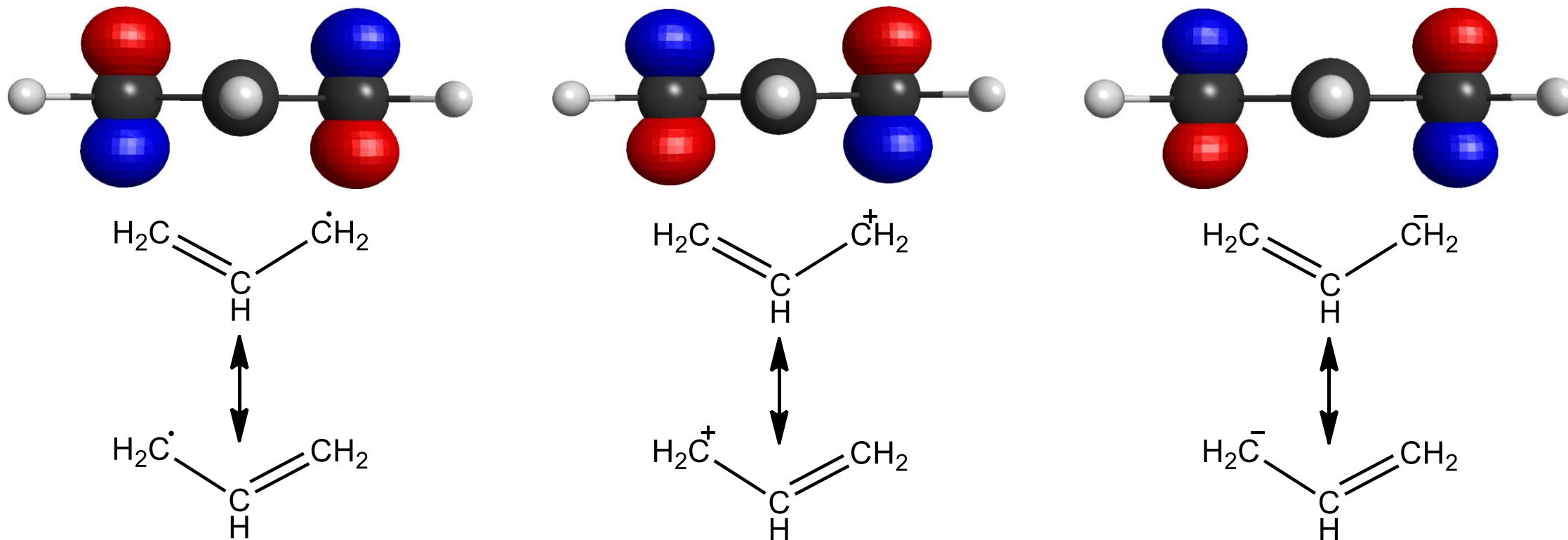
-M-эффект



Электронная плотность цианогруппы взаимодействует с р-орбиталью углерода, образуя новую резонансную форму. В случае карбоаниона на азоте оказывается отрицательный заряд, что приводит к повышению стабильности частицы, поскольку азот более электроотрицателен, чем углерод.

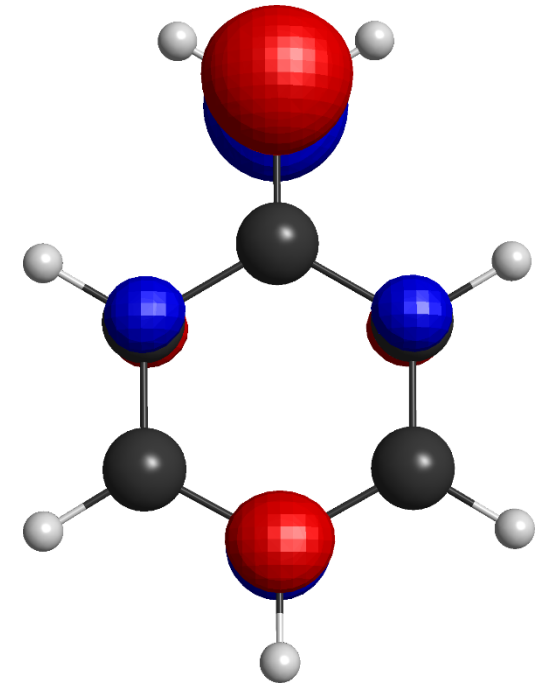
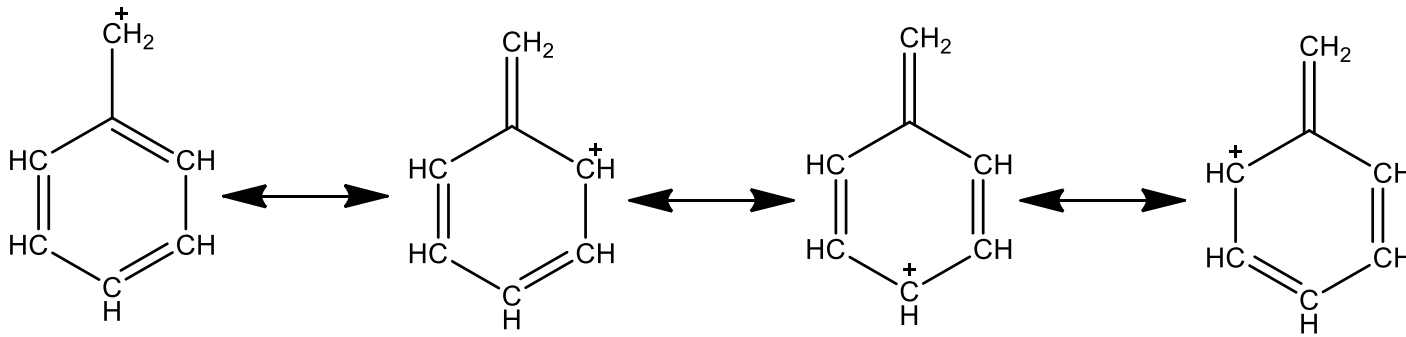
В случае карборадикала и карбокатиона на азоте оказывается положительный заряд или радикал – из-за этого частицы дестабилизируются.

Аллильное положение



Аллильным называется положение рядом с двойной связью. В образовании двойной связи участвуют р-орбитали углеродов, которые могут взаимодействовать с радикалом/катионом/анионом в аллильном положении. Это приводит к тому что радикал/катион/анион делокализуется по двум углеродам, а стабильность любой из частиц повышается.

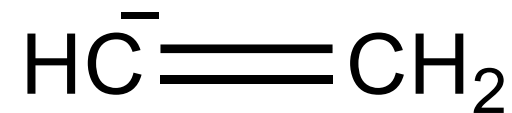
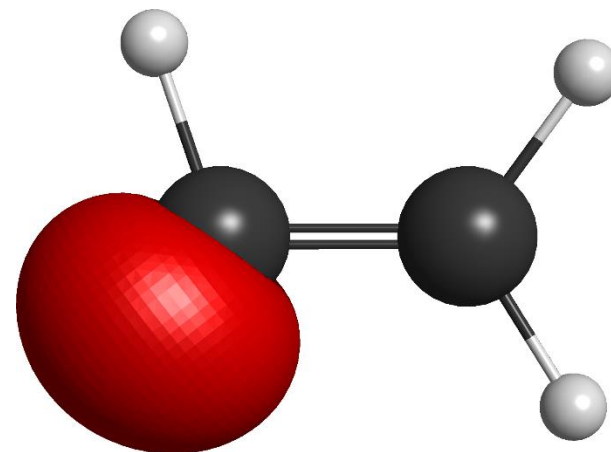
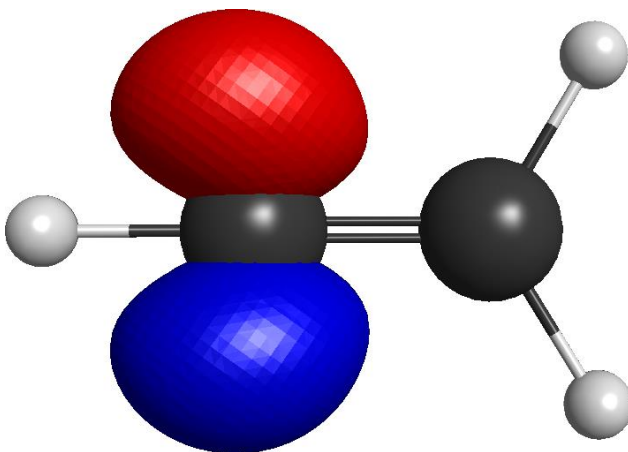
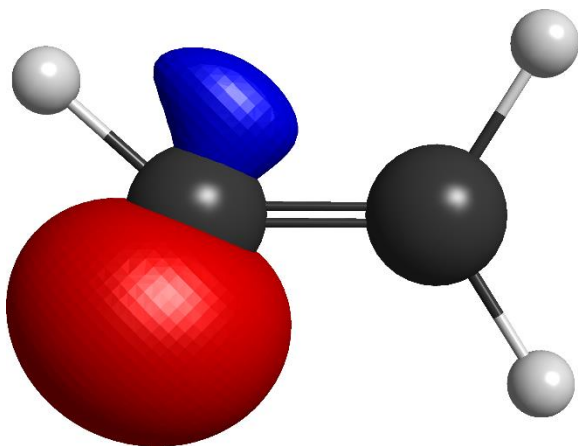
Бензильное положение



Бензильным называют положение по соседству с бензольным кольцом. Электронная плотность бензольного кольца может взаимодействовать с карбокатионом, приводя к образованию четырёх различных резонансных форм. Таким образом, положительный заряд делокализован на нескольких углеродах, что приводит к повышению его устойчивости.

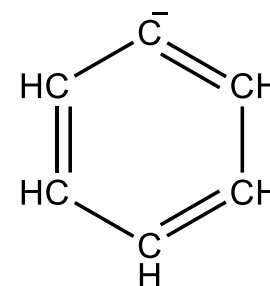
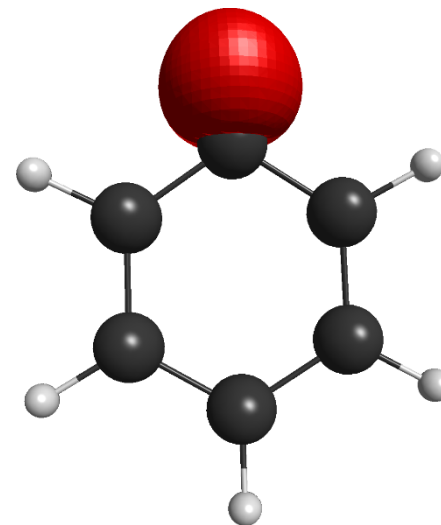
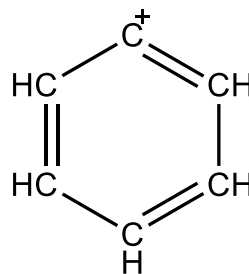
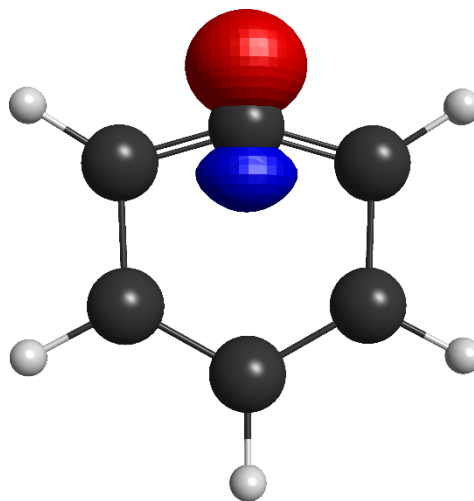
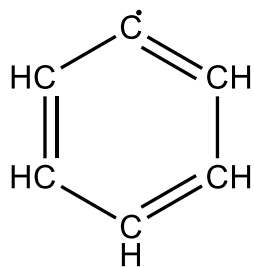
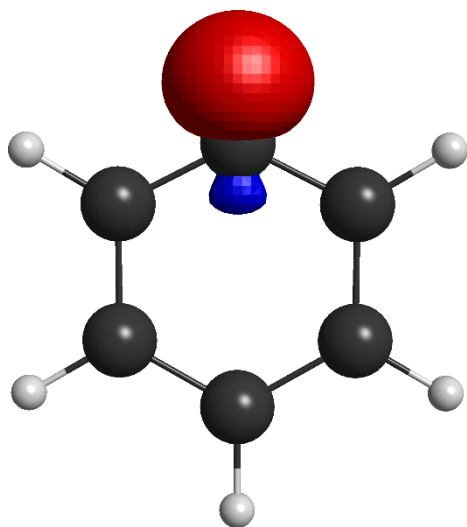
Аналогично несколько резонансных форм существует и для радикала, и для аниона в бензильном положении, а их стабильность так же повышена.

Винильное положение



Винильным называют атом углерода, образующий двойную связь. В винильном положении одна из p-орбиталей углерода задействована в образовании двойной связи, а неспаренный электрон/положительный или отрицательный заряд находится на p-орбитали, перпендикулярной ей. Такое положение приводит к тому, что она не может взаимодействовать ни с электронной плотностью двойной связи, ни с электронной плотностью водородов. Поэтому винильное положение является крайне электронодефицитным. Оно крайне не выгодно для радикалов и катионов и выгодно для анионов.

Фенильное положение



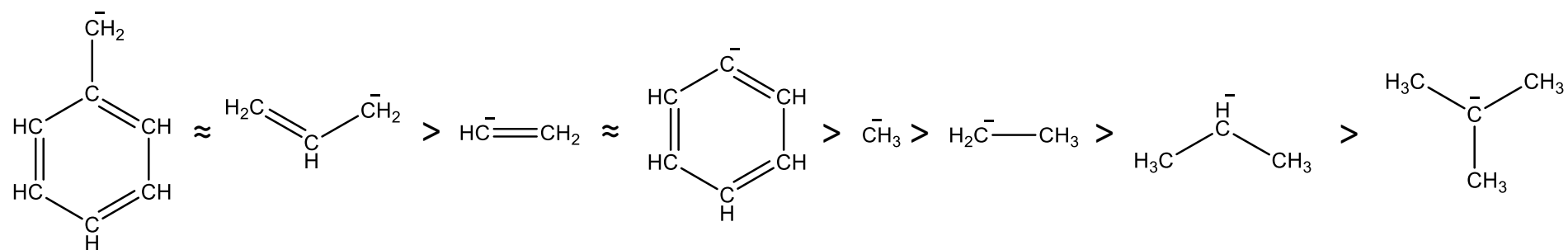
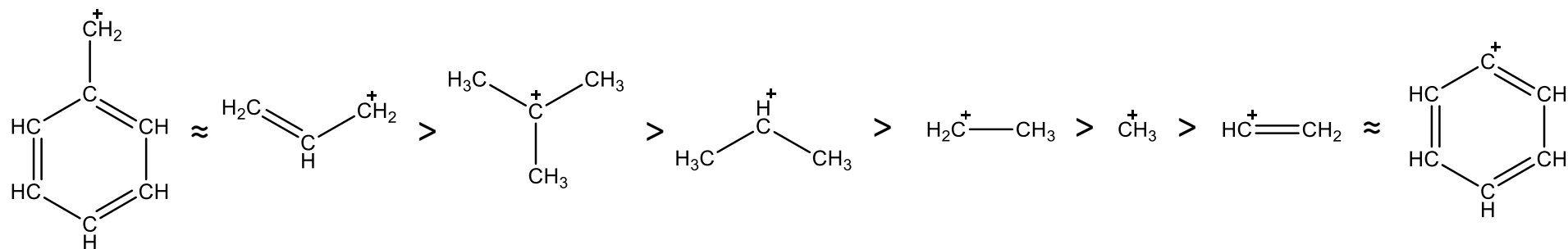
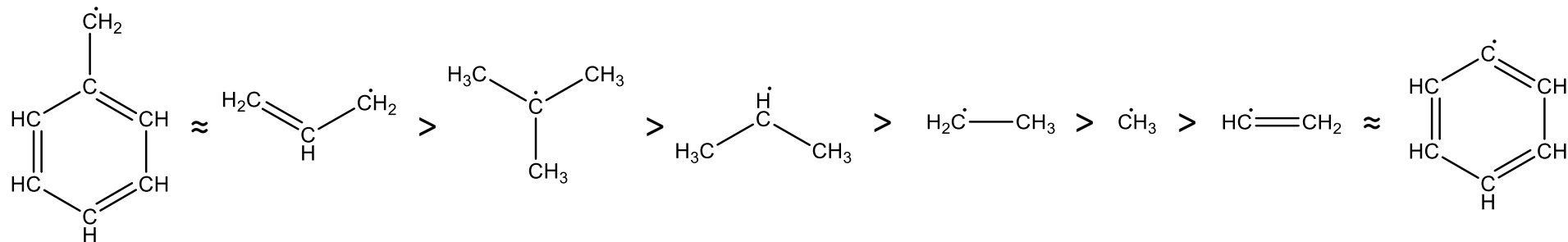
Фенильный углерод – один из углеродов, образующих бензольное кольцо. Как и винильное положение, фенильное положение является крайне электронодефицитным, что дестабилизирует карборадикалы и карбокатионы и стабилизирует карбоанионы. Кроме того, карбокатион стремится к плоской геометрии, а это невозможно в случае циклической молекулы, что также отрицательно сказывается на устойчивости карбокатиона.

Влияние различных эффектов на устойчивость

	Карборадикалы	Карбокатионы	Карбоанионы
+I-эффект	+	+	-
-I-эффект	-	-	+
Гиперконъюгация	+	+	-
+M-эффект	+	+	-
-M-эффект	-	-	+
Аллильное положение	+	+	+
Бензильное положение	+	+	+
Винильное положение	-	-	+
Фенильное положение	-	-	+

Самое сильное влияние оказывает мезомерный эффект, затем индуктивный эффект и в последнюю очередь следует учитывать эффект гиперконъюгации.

Устойчивость различных частиц



Частицы расположены в порядке понижения их устойчивости