

Типы сопряжения в молекулах R₂C=CR-Z

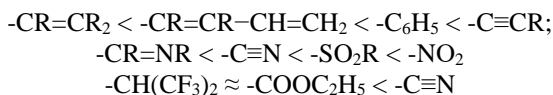
Z	Сопряжение	Z	Сопряжение
>C=C<	π, π-	>C ⁻ -	ρ, π-
>C=O	π, π-	-OR	ρ, π-
>C=N-	π, π-	-SR	ρ, π-
>C=S	π, π-	-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	ρ, π-
>P=O	π, π-	-O ⁻	ρ, π-
-C≡C-	π, π	-S ⁻	ρ, π-
-C≡N	π, π -	-NH ⁻ , -NR ⁻	ρ, π-
>C ⁺ -	ρ, π-	-Hal	ρ, π-
>C ⁻ -	ρ, π-	-CH ₃ , -CH ₂ R, -CHR ₂	σ, π-

Правила определения знака и величины индуктивного I-эффекта

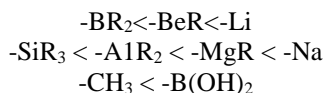
(для H по определению I=0)

- I-эффект** обычно тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероэлемента:
 $-NR_2 < -OR < -F$; $-I < -Br < -Cl < -F$; $-CR=NR < -CR=O$;
 $-OH < -OCH_3 < -OCF_3$;

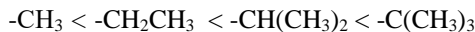
- Непредельные заместители вызывают **-I-эффект**, который увеличивается с ростом степени ненасыщенности заместителя:



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

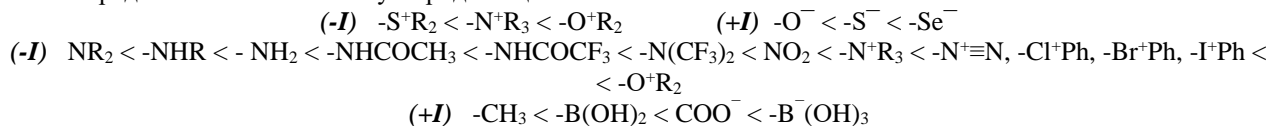


- Благодаря хоть и небольшой полярности связи C-H алкильные группы проявляют **+I-эффект**, который растет с увеличением числа C-H-связей:

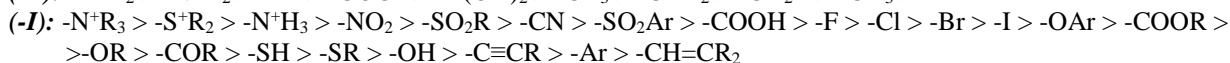


В **+I-эффекте** трет-бутильной группы -C(CH₃)₃ суммируются полярности 9 связей C-H.

- Наибольшим **I-эффектом** обладают группы, имеющие заряд на центральном атоме, т. е. на атоме, непосредственно связанном с углеродной цепочкой:



Таким образом, различные группы в порядке уменьшения **+I** или **-I-эффектов** можно расположить следующим образом:



В качестве количественной меры индуктивного эффекта заместителей могут быть использованы их индукционные константы σ*. Заместители с σ* > 0.49 обладают **-I-эффектом** (по отношению к атому H), а с σ* < 0.49 обладают **+I-эффектом**.

Заместители в порядке уменьшения -I-эффекта и увеличения +I-эффекта

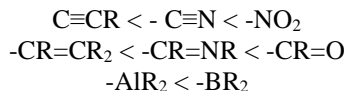
R	σ*	R	σ*	R	σ*
CCl ₃	2.65	CH ₂ COOH	1.05	CH=CHCH ₃	0.36
CHF ₂	2.05	CH ₂ Cl	1.05	CH ₂ C ₆ H ₅	0.22
COOCH ₃	2.00	CH ₂ Br	1.00	CH ₃	0.00
CH ₂ N ⁺ (CH ₃) ₃	1.90	CH ₂ I	0.85	C ₂ H ₅	-0.10
COCH ₃	1.65	CH ₂ COOC ₂ H ₅	0.71	cyclo-C ₆ H ₁₁	-0.15
OCH ₃	1.46	N(CH ₃) ₂	0.65	CH ₂ C(CH ₃) ₃	-0.17
CH ₂ NO ₂	1.40	CH ₂ COCH ₃	0.60	CH(CH ₃) ₂	-0.19
C≡CC ₆ H ₅	1.35	C ₆ H ₅	0.60	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	-0.26
CH ₂ SO ₂ CH ₃	1.32	CH ₂ OH	0.56	C(CH ₃) ₃	-0.30
CH ₂ CN	1.30	H	0.49		
CH ₂ F	1.10	CH=CHC ₆ H ₅	0.41		

Правила определения знака и величины мезомерного *M*-эффекта

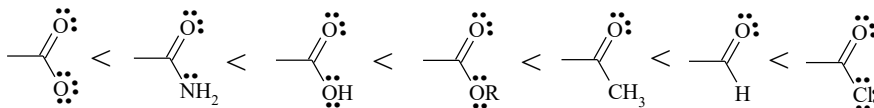
1. Ионы проявляют наиболее сильный *M*-эффект:



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

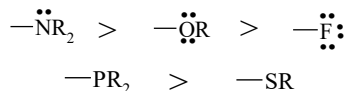


3. *-M*-эффект заместителей тем сильнее, чем меньше их внутренняя мезомерия (делокализация электронов):

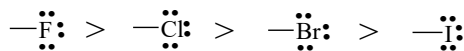


Группа C=O в этом случае связана с группировками, *+M*-эффект которых в ряду O⁻, NH₂, OH, OR уменьшается и, наконец, для CH₃ и H - равен нулю. В хлоркарбонильной группе -COCl атом хлора проявляет *+M*-эффект, однако он значительно слабее *-I*-эффекта (т. к. мезомерное взаимодействие невелико вследствие относительно малой степени перекрывания существенно различающихся орбиталей - 2p-АО sp²-гибризованного атома углерода и 3p-АО хлора).

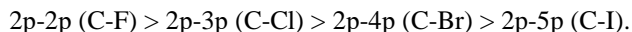
4. *+M*-эффект заместителя тем сильнее, чем меньше электроотрицательность гетероатома, входящего в его состав:



Исключение составляют галогены:



Причина этого явления заключается в том, что эффективность перекрывания 2p-АО sp²-гибризованного углерода уменьшается с увеличением различий с p-орбиталями галогенов:



По той же причине (*+M*)-эффект $-OR > -SR > -SeR$

5. Алкильные группы, которые содержат C-H-связи, способные к сверхсопряжению, проявляют слабый *+M*-эффект:



Электронные эффекты некоторых заместителей в молекулах типа C_xH_y-Z

Заместитель Z	Электронные эффекты	
	индуктивный	мезомерный
Алкильные группы (R)	+I	слабый +M*
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR	-I	+M
-OH	-I	+M
-OR	-I	+M
Галогены	-I	+M
-NO ₂	-I	-M
-NO	-I	-M
-COOH, -COX (X=OR, NH ₂ , Hal, NHNH ₂ , OCOR и др.)	-I	-M
-C≡N	-I	-M
-SO ₃ H, -SO ₂ X (X=OR, NH ₂ , Hal, NHNH ₂ и др.)	-I	-M
>C=O	-I	-M

* если алкильная группа содержит C-H-связи, способные к гиперконъюгации.

Жесткие и мягкие кислоты и основания

Основания	Кислоты
Жесткие	
H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , ROH, RO ⁻ , ROR, NH ₃ , N ₂ H ₄ , RNH ₂ , NH ₂ ⁻ , RNH ⁻ , RCOO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , O ²⁻	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ , CO ₂ , RC ⁺ =O, SO ₃ , B(OR) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , AlH ₃ , Be(CH ₃) ₂ , HX (молекулы с водородной связью), CN ⁺ , RPO ₂ ⁺ , ROPO ₂ ⁺ , RSO ₂ ⁺ , ROSO ₂ ⁺
Мягкие	
RSH, RSR, RS ⁻ , HS ⁻ , S ²⁻ , N≡C ⁻ , SCN ⁻ , H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ (карбанионы), R ₂ C=CR ₂ , бензол, CO, S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, RNC, R ₃ As	Ag ⁺ , Cu ⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Br ⁺ , I ⁺ , I ₂ , Br ₂ , RHal, RCH ₂ ⁺ , CH ₃ ⁺ , π-акцепторы (хиноны, тринитробензол, тетрацианоэтилен), BH ₃ , карбены, HO ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , ROTs, ICN, GaCl ₃ , RO ⁺ , RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ , M ⁰ (нейтральные атомы)
Промежуточные	
Br ⁻ , C ₆ H ₅ NH ₂ , пиридин, N ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₅ ⁺ , SO ₂ , BR ₃ , NO ⁺ , GaH ₃