

II тарау

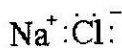
ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯДАҒЫ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ЭФФЕКТИЛЕР

1. Ковалентті байланыстың полярлылығы

Ковалентті байланыс қасиеттері ұқсас немесе бірдей атомдар арасында пайда болады дегенбіз. Егер бірдей атомдар арасында пайда болса, мысалы, $\text{H} : \text{H}$, $:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$, $:\text{N}::\text{N}:$, онда ортақ электрон жұптары (бұлты) екі атомға бірдей, яғни екі атомды да бірдей айналып жүреді. Мұндай жағдайда ковалентті байланыс полярсыз. Ал егер атомдар әр түрлі болса, электрон жұбы электртерістігі жоғары атомға қарай ығысады. **Электртерістік** дегеніміз атомның өзіне басқа элемент атомының электрондарын тарту қабілеті. Нәтижесінде электртерістігі жоғары атом ішінара теріс зарядқа δ^- , ал электртерістігі төмен атом ішінара оң зарядқа δ^+ ие болады. Бұл жағдайда ковалентті байланыс полярлы дейміз. Мысалы:

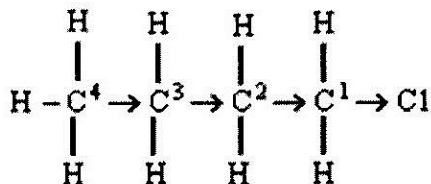


Иондық байланысты полярлы ковалентті байланыстың шеткі түрі (электрондар бір атомнан екінші атомға толық ауысқан) деп қарауға болады:



2. Индуктивті эффект

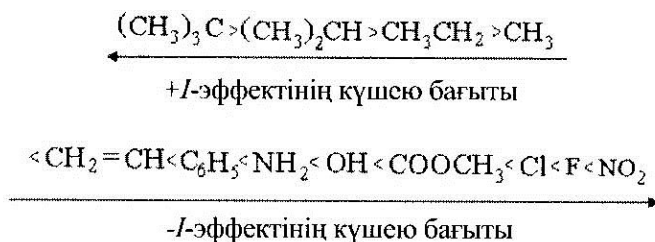
Ортақ электрон жұбы әрдайым электртерістігі жоғары элементке қарай ығысатынын білеміз. Мысалы, $\text{CH}_3^{\delta+} : \text{Cl}^{\delta-}$ молекуласында электрон жұбы хлорға ығысқан. Егер хлормен байланысқан көміртек атомы басқа да көміртек атомдарымен байланысқан болса, электрон жұбының ығысуы тізбек бойында мына бағытта жүрер еді:



Бірақ электртеріс атомның әсері өзінен алыстаған сайын өшеді. Бұл жағдайда хлордың әсері екінші көміртек атомынан (α -атом) кейін мардымсыз, яғни онша білінбейді.

Электртерістігі жоғары атомның ковалентті байланыстың σ -электрон жұбын (жай байланыс – σ -байланыс) өзіне қарай ығыстыру (тарту) қабілеті **индуктивті эффект** деп аталады. Индуктивті эффект оң (+) және теріс (-) болады. Егер атом электрон жұбын өзінен кері ығыстыратын, яғни итеретін болса, ол оң (+) индуктивті

эффект (электрондонорлық) деп аталады және $+I$ -эффект деп белгіленеді. Мұның нәтижесінде атом өзі ішінара оң зарядқа, ал көрші атом ішінара теріс зарядқа ие болады. Және керісінше, атом немесе радикал σ -электрон жұбын өзіне тартып, көрші атомның электрон тығыздығын төмендетсе, ол теріс (-) индуктивті эффект (электронакцепторлық) деп аталады және $-I$ -эффект деп белгіленеді. Мұның нәтижесінде атом өзі ішінара теріс зарядқа, ал көрші атом ішінара оң зарядқа ие болады. Төменде атомдар, атомдар топтары және функционалдық топтар индуктивті эффекттерінің күші бойынша қатарға орналастырылған:



Индуктивті эффект түзу стрелкамен \rightarrow белгіленеді.

Көріп тұрғанымыздай, индуктивті эффект молекуладағы атомдардың полярлануын туғызады. Ол, өз кезегінде, қосылыстың қасиеттеріне, химиялық реакцияның бағытына әсер етеді. Мысалдар қарастырайық. Сірке қышқылында метил тобы CH_3 $+I$ -эффект, яғни электрондонорлық қасиет көрсетеді. Осының әсерінен карбоксильдік көміртектің ішінара оң заряды кеміп, оның гидроксильдік оттекті өзіне тартуы әлсірейді де, О-Н байланысы күшейеді. Мұның нәтижесінде сутек протонының бөлінуі (диссоциация) нашарлап, қышқылдың күші кемиді. Хлорсірке қышқылында жағдай басқаша. Хлор атомы, керісінше, $-I$ -эффект, яғни электронакцепторлық қасиет көрсетеді. Осының әсерінен карбоксильдік көміртектің ішінара оң заряды артып, оның гидроксильдік оттекті өзіне тартуы күшейеді де, О-Н байланысы әлсірейді. Мұның нәтижесінде карбоксил тобының диссоциациясы, яғни сутек протонының бөлінуі оңайлайды, қышқылдың күші артады:



3. Мезомерлі эффект

Қанықпаған қосылыстарда, әсіресе, қосарланған қос байланысы бар немесе ароматты қосылыстарда электрон ығысуы өзгеше болады. Мұндай электрондонорлы немесе электронакцепторлы қосылыстарда π -электрон бұлты ығысады. Оның нәтижесінде қос байланысты жүйенің бір ұшында оң (+), келесі ұшында теріс (-) заряд пайда болады.

Қосарланған эффектлі, яғни қос байланысты және ароматты қосылыстарда байқалатын бұл құбылыс – **мезомерлі эффект** деп аталады. Химиялық әдебиетте бұл құбылыс басқаша **қосарлану эффектісі** немесе **құрылымдық резонанс** деп те аталады. Басқаша айтқанда, мезомерлі эффект дегеніміз молекулада π -электрон

бұлты қатысуымен жүретін электрон тығыздығының қайта таралу (делокалдану) құбылысы. Мезомерлі ығысуға қанықпаған және ароматты қосылыстардың π -орбитальдері қатысады. Мезомерлі эффект оң (+M) және теріс (-M) болады.

+M – қосарланған жүйеде электрон тығыздығын арттырады.

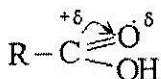
-M – қосарланған жүйеде электрон тығыздығын кемітеді.

Бөлінбеген электрон жұбы бар атомдардың мезомерлі эффектiсi әрдайым оң +M. Төменде атомдардың мезомерлі эффектiлерi келтірілген:

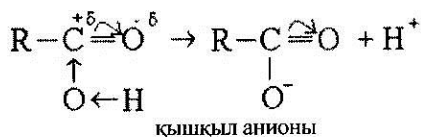
+M-эффект - O⁻, -OH, -OR, -SH, NH₂, -CH₃, галогендер.

-M-эффект - NO₂, -CN, -CHO, -COOR, -CONH₂, -SO₂R, -CF₃.

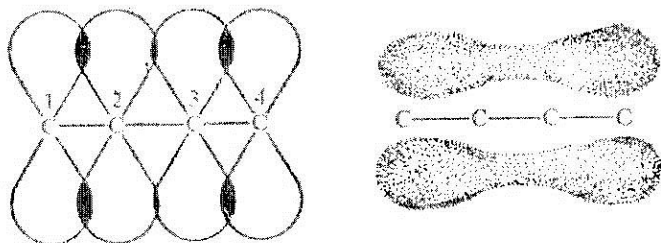
Мезомерлі эффект де индуктивті эффект тәрізді молекулаларды полярлайды, сондықтан қосылыстардың физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер етеді. Айырмашылығы: а) индуктивті эффект қаныққан, ал мезомерлі эффект қанықпаған қосылыстарда байқалады; ә) индуктивті эффект жылдам өшеді, ал мезомерлі эффект бүкіл молекулаға беріледі. Мезомерлі эффект имек стрелкамен көрсетіледі. Мысалы:



C=O байланысының электрон жұбы мезомерлі эффект -M нәтижесінде оттекке ығысады, нәтижесінде карбоксильдік көміртек атомы + δ зарядталып, O-H байланысындағы электрон жұбын өзіне тартады. O-H байланысы әлсіреуі нәтижесінде диссоциация оңайлайды:

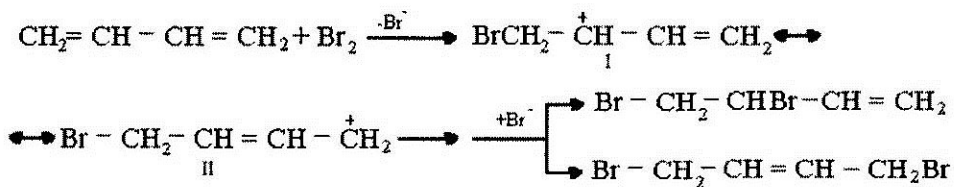


Мезомерлі эффектiнiң (қосарлану эффектiсiнiң) тағы бір түрі бірнеше қос байланысты қосылыстарда кездеседі. Қос байланыстар бір жай байланыспен бөлінген қосылыстар, айталық CH₂=CH-CH=CH₂ (бутадиен-1,3), бірқатар ерекше қасиеттер танытады. Мұндай қосылыстарда барлық көміртек атомдарының гибридтелмеген бір-бірден p -электроны бар. Олар тек бірінші мен екінші, үшінші мен төртінші көміртек атомдары арасында ғана емес, кеңістіктік орналасуына байланысты екінші және үшінші көміртек арасында да бүркеседі. Осылайша барлық төрт көміртек атомына ортақ π -электрон бұлтын түзеді (10-сурет).



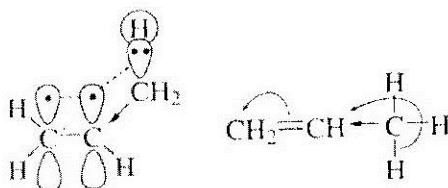
10-сурет. Бутадиен молекуласында орбитальдердің бүркесуі

Осындай қосарлану эффектiсiнiң әсерiнен қосарланған диендерге электрофильді қосылу 1,2-қосылумен қатар 1,4-орындарға да жүреді:



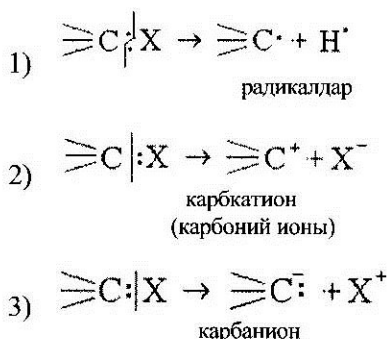
Бірінші сатыдан кейін түзілген карбокатион қосарлану әсерінен екі түрлі формада болады (I және II), карбокатион II 1,4-қосылу өнімін береді.

Қос байланысты атом бір мезгілде екі түрлі эффект көрсете алады: σ -байланыс индуктивті эффект көрсетсе, π -байланыс мезомерлі эффект береді. Бұл эффекттер бір бағытта немесе қарама-қарсы бағытта да болуы мүмкін. Сонымен бірге, электрон тығыздығының делокалдануы σ -байланыстың электрондары қатысуымен де жүзеге асуы мүмкін. σ -байланыстың орбитальдері мен көрші π -байланыстың орбитальдері бүркесуін **асқын қосарлану (гиперконъюгация)** деп атайды және M_h деп белгілейді. Мұның мысалы ретінде пропилендегі алкил тобы σ -орбитальдері мен π -орбитальдердің бүркесуін келтіруге болады:



4. Гомолиттік және гетеролиттік үзілу

Химиялық реакцияларда ковалентті байланыс әр түрлі: гомолиттік және гетеролиттік болып үзіледі. Гомолиттік үзілгенде электрон жұбы екі атомға бірдей бөлініп үзіледі, ал гетеролиттік үзілгенде электрон жұбы бір атомда қалады. Мысалы:



- 1) гомолиттік үзілу, нәтижесінде бос радикалдар түзіледі;
- 2), 3) гетеролиттік үзілу, нәтижесінде зарядталған иондар пайда болады.