

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. В.П. Астафьева»

Л.М. Горностаев, Т.И. Лаврикова, Е.В. Арнольд

**ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ  
В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

Учебно-методическое пособие

Красноярск  
2015

ББК 24.2  
Г697

Г697

Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И., Арнольд Е.В.

Взаимное влияние атомов в органических соединениях: учебно-методическое пособие; Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева. Красноярск, 2015 — 72с.

Рассматриваются вопросы электронного строения, электронных эффектов в молекулах органических соединений. Широко иллюстрируется связь «строение-свойства» представителей различных классов органических веществ. Предназначено для студентов, обучающихся по специальностям, включающим углубленное изучение органической и биорганической химии, а также для учителей химии общеобразовательных школ.

ББК 24.2

Рецензенты:

Т.С. Годовикова, доктор химических наук, профессор кафедры молекулярной биологии НГУ,

Р.В. Митрохин, кандидат химических наук, доцент кафедры химии КГПУ им.В.П. Астафьева.

ISBN 978-5-85981-865-5

© Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева; 2015  
© Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И., Арнольд Е.В.; 2015

Одним из основополагающих положений теории химического строения А.М. Бутлерова является следующее: зная химическое строение, учитывая взаимное влияние атомов в молекулах, можно предвидеть, какими свойствами будет обладать данное вещество. Это гениальное предвидение А.М. Бутлерова неоднократно подтверждалось и развивалось и в итоге переросло в отдельный раздел теоретической органической химии.

В пособии излагаются основы взаимного влияния атомов в молекулах, ионах, радикалах. По мере необходимости рассмотрено строение молекул некоторых «ключевых» для понимания данного материала соединений. Рассмотрены особенности поведения веществ, содержащих сопряженные системы в составе своих молекул.

### **Распределение электронной плотности в органических молекулах. Виды взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений**

Химические реакции можно рассматривать как совокупность разрывов одних и образований других связей. То есть в ходе химических реакций происходит перераспределение электронной плотности. Место сосредоточения реакционного центра, направление и механизм реакции существенно зависят от распределения электронной плотности в молекулах, ионах и радикалах до реакции и во время реакции.

Чаще всего электроны не распределены равномерно по всей молекуле. Даже в формально нейтральных молекулах есть места с повышенным отрицательным зарядом и места с повышенным положительным зарядом вследствие поляризации имеющихся там химических связей. Необходимо учитывать две возможности поляризации. Во-первых, поляризация как отдельной связи, так и всей молекулы может быть постоянным свойством этого соединения в статическом состоянии

(собственно поляризация). Во-вторых, под действием внешнего фактора (например, электрического поля, создаваемого пластинами конденсатора) отдельная связь или в целом молекула может дополнительно поляризоваться (такое влияние называется динамической поляризацией или поляризуемостью). Отметим, что электрическое поле может создаваться не только между пластинами конденсатора, но и при подходе реагента к субстрату (реагент должен содержать при этом на атоме, непосредственно атакующем молекулу субстрата, полный или частичный положительный или отрицательный заряд).

Статическую поляризацию отдельной связи или молекулы можно оценить по дипольному моменту. Поляризуемость же молекулы оценивается более сложным путем, так как она зависит не только от собственных свойств определенного соединения, но и от характеристики (параметров) внешнего фактора.

При рассмотрении вопросов поляризации учитываются электронные влияния («эффекты»), которые заместитель X, связанный полярной связью C-X, оказывает на другие связи молекулы. В настоящее время различают следующие механизмы передачи влияния заместителя:

1. Индукционный (индуктивный) эффект: передача путем последовательной поляризации  $\sigma$ -связей.

2. Эффект поля: передача непосредственно через пространство в соответствии с законами электростатики.

3. Эффект сопряжения (мезомерный эффект): передача путем поляризации  $\pi$ -связей в сопряженной системе.

В органической химии принято два первых эффекта объединять в один, сохраняя за ним название «индуктивный эффект», хотя имеется много данных, подтверждающих существенный вклад эффекта поля и позволяющих различить действие обоих эффектов.

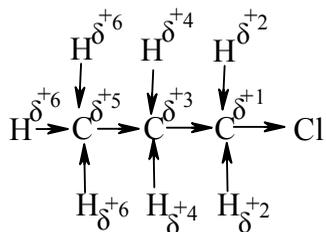
## II. Индуктивный эффект

В случае простой ковалентной связи между двумя разными атомами пара электронов, образующая  $\sigma$ -связь, никогда не поделена совершенно одинаково между атомами, всегда наблюдается ее смещение в сторону более электроотрицательного атома. Отметим, что полярность C-H связи принимается равной нулю, т. е. не учитывается ее небольшой дипольный момент (0,2 — 0,4 Д).

Если заместитель по сравнению с водородом увеличивает электронную плотность по цепи атомов или уменьшает имеющиеся в ней положительные заряды, возникающие при наличии в этой цепи другой полярной группы, то такое влияние оценивается как положительное и обозначается как (+I) (положительный индуктивный) эффект. При этом атом заместителя теряет часть своего отрицательного заряда или, чаще всего, теряет электронную плотность, приобретая положительный заряд. Если же заместитель оттягивает на себя электроны и атомы цепи оказываются положительно заряженными, то его действие оценивается как отрицательное, и такой эффект обозначается как (-I) (отрицательный индуктивный). При этом заместитель компенсирует собственный дефицит электронной плотности и приобретает избыточный отрицательный заряд.

Индуктивный эффект складывается из элементарных последовательных процессов поляризации каждой  $\sigma$ -связи. Смещение электронов происходит в пределах каждой ковалентной связи. Следует ожидать, что индуктивное влияние заместителя должно падать с расстоянием, так как заряд, возникающий при поляризации связей на атоме, возбуждает на соседних атомах меньшие заряды. В итоге, например, в хлорпропане имеется приближенно следующее изменение состояния заряженности атомов, по сравнению с их заряженностью в пропане ( $\rightarrow$  означает поляризацию

ковалентной связи со смещением электронной плотности в сторону, указанную стрелкой):



$$\delta^{+1} > \delta^{+2} > \delta^{+3} > \delta^{+4} > \delta^{+5} > \delta^{+6}$$

В молекуле хлорпропана избыточный отрицательный заряд, появившийся на атоме хлора, равен по абсолютной величине сумме положительных зарядов, имеющихя на отдельных атомах этой молекулы. Очевидно, что с ростом электроотрицательности галогена его отрицательный индукционный эффект возрастает. Сравнивая константы диссоциации моногалогенуксусных кислот, можно заметить увеличение значений этих констант с ростом электроотрицательности галогена. Естественно, что сама уксусная кислота намного слабее, чем любая из галогенуксусных кислот.

| Кислота                                      | $K \cdot 10^{-4}$ |
|--|-------------------|
| $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$             | 0,176             |
| $\text{F}\leftarrow\text{CH}_2-\text{COOH}$  | 25,96             |
| $\text{Cl}\leftarrow\text{CH}_2-\text{COOH}$ | 13,59             |

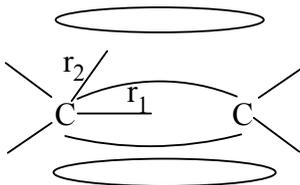
|  |       |
|--|-------|
| $\text{Br} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 12,53 |
| $\text{I} \leftarrow \text{CH}_2 - \text{COOH}$  | 6,68  |

Характерной особенностью индукционного влияния заместителей является его быстрое «затухание» при передаче по цепи простых связей. Это объясняется малой поляризуемостью  $\sigma$ -связей, а также тем, что индукционный эффект передается не только по основной цепи, но и по ответвлениям. Быстрое затухание индукционного эффекта иллюстрируется, например, следующими данными по кислотным свойствам бугановой и изомерных хлорбутановых кислот:

| Кислота  | $K \cdot 10^{-4}$ |
|--|-------------------|
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$          | 0,155             |
| $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \text{COOH}$          | 14,0              |
| $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$          | 0,89              |
| $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ | 0,26              |

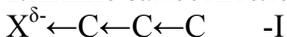
Малая поляризуемость  $\sigma$ -связей по сравнению, например, с  $\pi$ -связями объясняется тем, что в системе, содержащей как  $\sigma$ , так и  $\pi$ -связи, расстояние  $r_1$  от ядер атомов до области наиболее вероятного нахождения электронной плотности  $\sigma$ -связи меньше,

чем расстояние  $r_2$  от ядер до места наибольшей локализации электронной плотности  $\pi$ -связи:

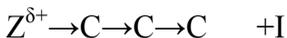


Поэтому электроны  $\sigma$ -связи сильнее притягиваются к ядрам и меньше подвергаются действию внешнего фактора. (Внешним фактором может быть заместитель, проявляющий индукционный эффект).

Индукционный эффект может проявлять не только отдельный атом (как галогены в рассмотренных выше соединениях), но и целые группы атомов, ответственные за свойства данного соединения, т.е. функциональные группы. Направление и сила индуктивного влияния зависят от типа заместителя, связанного с остатком молекулы. В общем виде влияние заместителей можно представить следующей схемой:

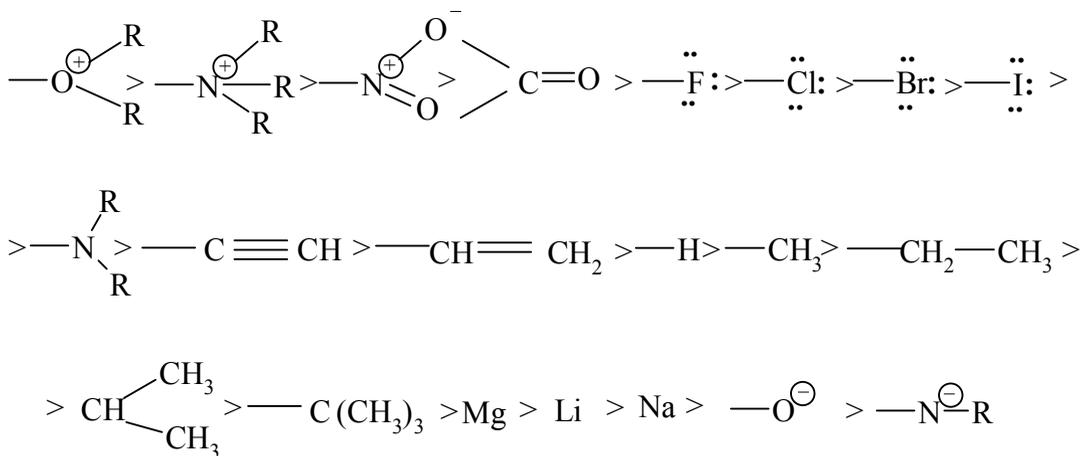


Знак заряда на заместителе  $X$  – отрицательный, такой заместитель называется электроноакцепторным, его эффект – отрицательным индуктивным.

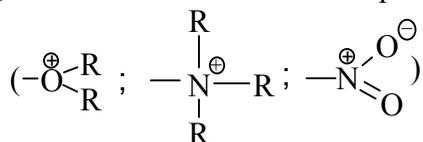


Заместитель  $Z$  называется электронодонорным, он отдает электронную плотность и при этом заряжается положительно.

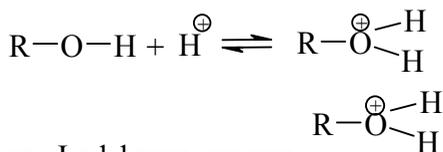
Можно расположить заместители в зависимости от величины и знака индуктивного эффекта в следующий ряд:



Очевидно, наибольшими акцепторными свойствами обладают заместители, содержащие на атоме, связанном с остатком молекулы, полный положительный заряд



Следствием этого является, например, высокая активность спиртов в минеральных кислотах, где они переходят в оксониевые производные

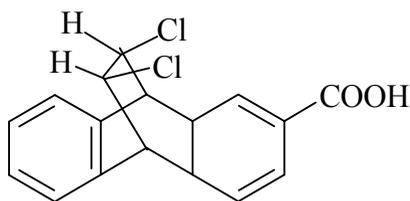


и вследствие сильного -I эффекта группа легко атакуется нуклеофильными реагентами по атому углерода, связанному с гидроксильной группой. Как выше указывалось, принято, что водородный атом не обладает ни донорным, ни

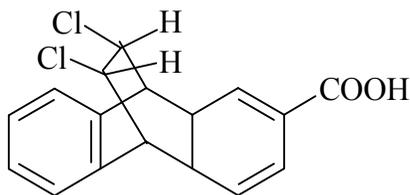
акцепторным индуктивным эффектом. Поэтому в выписанном ряду заместители, стоящие после водорода, проявляют положительный индуктивный эффект, т.е. по сравнению с атомом водорода они являются донорами.

Показано, что индуктивный эффект распространяется примерно на 0,6 нм., т.е. примерно на 4 одинарные связи. Важным видом взаимного влияния атомов в молекулах является также эффект поля. На близком расстоянии индуктивный эффект и эффект поля действуют совместно, и определить долю влияния каждого из них не удастся. На более далеком расстоянии — через две-три С-С связи — влияние индуктивного эффекта затухает, существование же эффекта поля возможно в той конформации, где взаимодействующие группы пространственно сближены.

Доказательство существования эффекта поля можно провести на примере следующих карбоновых кислот (I, II):



I  $pK_a = 5,67$



II  $pK_a = 6,07$

В этих изомерах индуктивные эффекты атомов хлора, влияющие на положение электронов в карбоксильной группе, одинаковы, поскольку между атомами хлора и карбоксильной группой имеется одинаковое число связей. Однако кислотность (сила кислоты) вещества I существенно выше, чем вещества II, что объясняется тем, что атомы хлора и карбоксильная группа в веществе I пространственно сближены, а в продукте II более удалены.

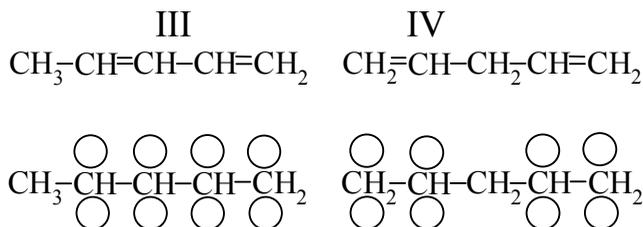
Поскольку в большинстве случаев индуктивный эффект и эффект поля действуют в одном направлении, их часто

рассматривают совместно. Комбинацию индуктивного эффекта и эффекта поля называют полярным эффектом. Однако часто этот суммарный эффект называют индуктивным.

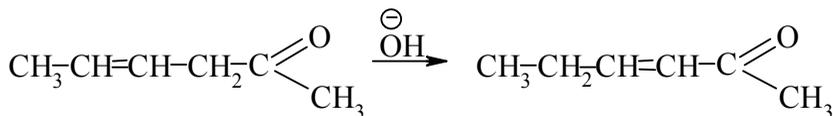
### III. Сопряжение в органических соединениях

#### *π-π — Сопряжение*

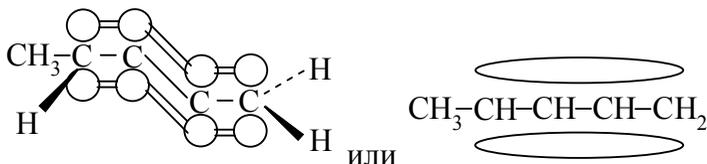
Если перейти к рассмотрению молекул, содержащих больше одной кратной связи, например, диенов с двумя C=C связями, то можно заметить, что соединения типа III (1,3-пентадиен), в котором эти связи сопряжены (т.е. соединения, в которых кратные связи чередуются с простыми), несколько более стабильны по сравнению с соединениями типа IV (1,4-пентадиен), в которых они изолированы.



Повышенная стабильность сопряженных молекул проявляется в том, что соединение III характеризуется меньшей теплотой сгорания и меньшей теплотой гидрирования, чем соединение IV; она следует также из того факта, что изолированные двойные связи часто могут очень легко мигрировать до тех пор, пока не станут сопряженными:



Из приведенных структур соединений III и IV видно, что как в случае III, так и в случае IV перекрывание атомных р-орбиталей соседних атомов углерода в принципе может приводить к образованию двух локализованных  $\pi$ -связей, поэтому можно было бы ожидать, что по своим свойствам оба эти соединения будут напоминать этилен. Однако сходство с этиленом обнаруживает лишь 1,4-пентадиен (IV). В то же время для 1,3-пентадиена характерны несколько большая стабильность и иное направление реакций присоединения. При внимательном рассмотрении структуры III легко заметить, что в подобных соединениях перекрывание может осуществляться не только между атомными р-орбиталями средних и концевых атомов углерода сопряженной системы, но и р-орбиталями только средних атомов. Таким образом, возникает молекулярная орбиталь, охватывающая все четыре атома углерода:



Это подтверждается также применением теории МО для 1,3-диенов: все углеродные атомы бутадиена находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, причем имеющиеся у каждого атома углерода  $sp^2$ -орбитали расходятся на образование  $\sigma$ -связей. Оставшиеся р-орбитали углеродных атомов образуют четыре различные молекулярные орбитали ( $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \Psi_4$ ), которые являются линейной комбинацией атомных орбиталей (рис. 1,2).

Их энергия ( $E$ ) возрастает от  $\Psi_1$  к  $\Psi_4$ . Молекулярная орбиталь  $\Psi_1$  охватывает все четыре атома углерода, устанавливая связь между ними. Орбиталь  $\Psi_2$  усиливает связь между первым и вторым атомами углерода, а также между третьим и четвертым атомами и ослабляет связь между вторым и третьим углеродными атомами. В основном состоянии четыре

p-электрона бутадиена занимают орбитали  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , а разрыхляющие орбитали  $\Psi_3$  и  $\Psi_4$  являются вакантными. Следовательно, p-электроны делокализованы в области четырех атомов углерода сопряженной системы.

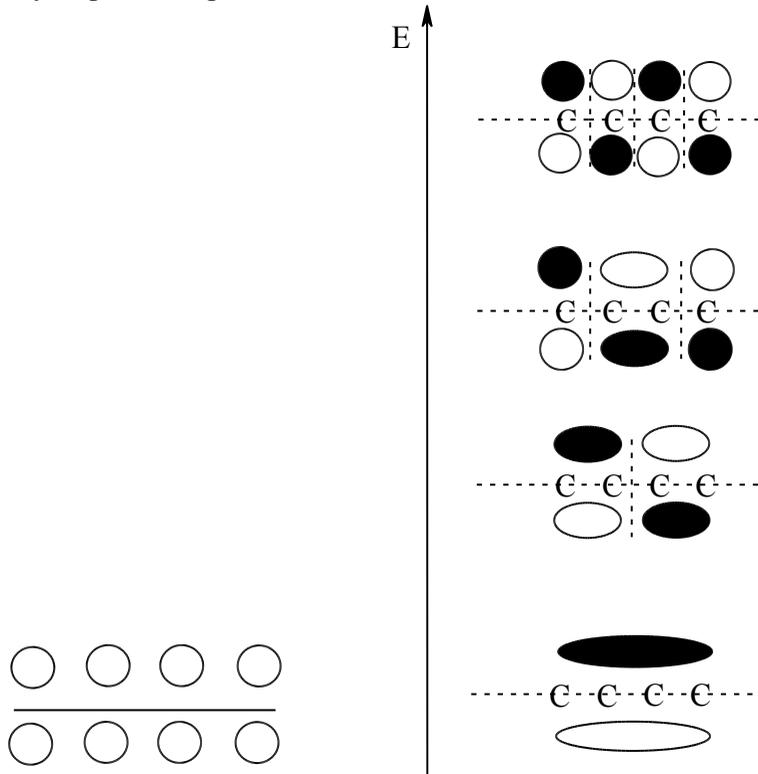
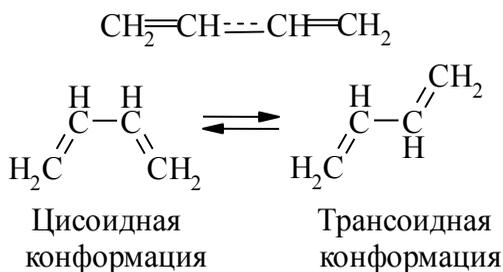


Рис.1 Атомные p-орбитали 1,3-бутадиена

Рис.2 Волновые функции имеют разные знаки в областях орбиталей, которые заштрихованы и оставлены белыми. Узлы, в которых волновые функции меняют знак, изображены пунктирными линиями

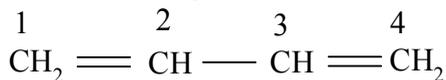
Сопряжение — это наличие в молекуле, катионе, анионе или радикале единого делокализованного облака, охватывающего более чем два атома и образованного в результате перекрывания негибридизированных р-орбиталей, разделенных только одной  $\sigma$ -связью.

Очевидно, что результатом такого рода делокализации, которая действительно имеет место в сопряженных системах, является появление некоторой двойственности между средними атомами углерода и затруднение свободного вращения вокруг связи С-С между этими атомами.



Энергетический барьер свободного вращения (21 кДж/моль) свидетельствует о необходимости разрыва частичной двойственности при переходе одного конформера в другой.

Частичная двойственность приводит к некоторому укорачиванию длины связи между средними атомами углерода. Показано, что связь С2 — С3 в бутадиене

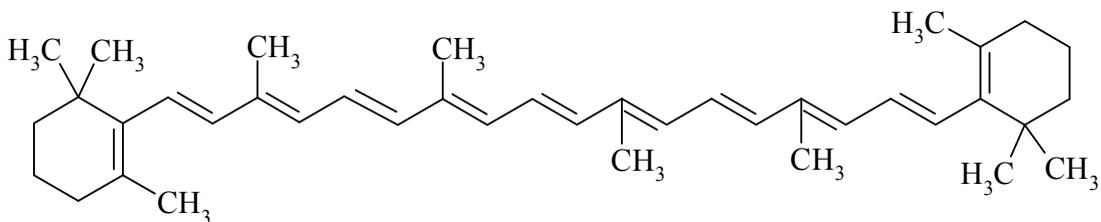


несколько укорочена (0,148нм) по сравнению с обычной одинарной связью С — С(0,154 нм), однако все-таки гораздо длиннее, чем двойная связь, например, в этилене (0,134 нм): перекрывание р-орбиталей атомов С2 и С3, по-видимому, все же менее эффективно, чем их перекрывание с р-орбиталями атомов, соответственно, С1 и С4 (т.е. имеет место реальный вклад орбитали  $\Psi_2$ ).

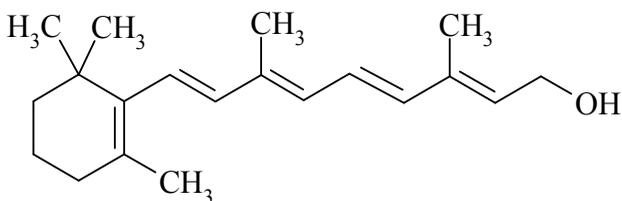
Таким образом, в 1,3-бутадиене центральная связь (связь между вторым и третьим атомами углерода) не является ни простой, ни двойной. Степень двоевязанности этой связи определяется экспериментально. Количественной характеристикой степени двоевязанности (в иных случаях — троевязанности) является порядок связи.

Порядок связи определяется как число ковалентных связей между двумя ядрами. Порядок связи углерод-углерод равен для этана — 1, для этена — 2, для этина — 3. Порядок связи для любой углерод-углеродной связи определяется экспериментальными измерениями длины связи и сравнением ее с углерод-углеродной связью этана, этена и этина. Так, было установлено, что центральная C — C связь в 1,3-бутадиене имеет порядок 1,12. Это означает, что она более похожа на простую связь, чем на двойную. Правда, расчеты, выполненные по методу МО, дают несколько иные результаты. Порядок связей C1 — C2 и C2 — C3 для 1,3-бутадиена имеют значения 1,894 и 1,447 соответственно. Так или иначе, связи C1 — C2 и C3 — C4 — скорее двойные, чем одинарные, а связь C2 — C3 — скорее одинарная, чем двойная.

Сопряжение в сопряженных диенах, например, в 1,3-бутадиене, можно представить не как результат перекрывания атомых p-орбиталей четырех атомов углерода, а как результат взаимодействия двух  $\pi$ -связей, уже имеющих в данной молекуле. Поэтому сопряжение в 1,3-бутадиене и других веществах, в молекулах которых между соседними  $\pi$ -связями имеется только одна одинарная связь, называется  $\pi$ - $\pi$  — сопряжением. Например, в молекуле  $\beta$ -каротина (VI), содержащегося в моркови, томатах, имеется 11 сопряженных  $\pi$ -связей, а в ретиноле (VII) (витамин А) — 5 сопряженных связей.



β-каротин VI



Ретинол (витамин А) VII

### Сопряжение в ароматических углеводородах

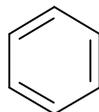
Родоначальником ароматических углеводородов является бензол (VIII).  $\pi - \pi$  — Сопряжение в бензоле приводит к полному выравниванию двойных и одинарных связей. Энергия сопряжения бензола составляет 151 кДж/моль (для сравнения энергия сопряжения в 1,3-бутадиене — 16,3 кДж/моль).

В молекуле бензола все связи С-С одинаковы по длине. Эта молекула является плоской, а углы связей составляют  $120^\circ$ , что соответствует правильному шестиугольнику.



VIII

Реальная формула  
молекулы бензола

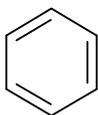


Гипотетическая формула  
молекулы бензола (Ф. Кекуле)

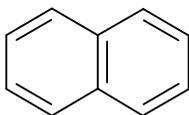
Установлено, что далеко не все вещества, молекулы которых являются карбоциклами с чередующимися двойными и одинарными связями, проявляют ароматический характер.

Ароматичность — повышенная термодинамическая устойчивость и способность вступать в реакции замещения, несмотря на формальную ненасыщенность. Квантово-химические расчеты, проведенные немецким химиком Э. Хюккелем, позволили сформулировать правило  $4n+2$  (правило ароматичности или правило Хюккеля): система является ароматической, если она плоская, замкнутая и содержит  $4n+2$  делокализованных  $p$ -электронов. Правило Хюккеля соблюдается для моно- и полициклических карбо- и гетероциклов.

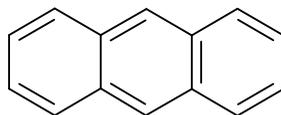
#### Ароматические углеводороды



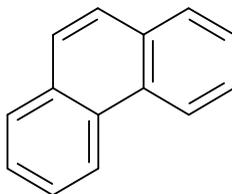
бензол



нафталин



антрацен



фенантрен

#### Неароматические углеводороды



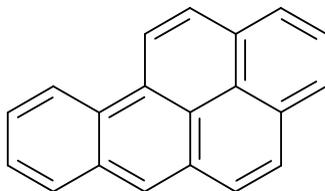
1,3 – циклобутадиен



1,3-циклопентадиен



циклооктатетраен

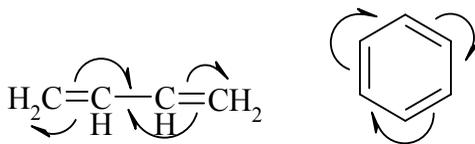


бензпирен

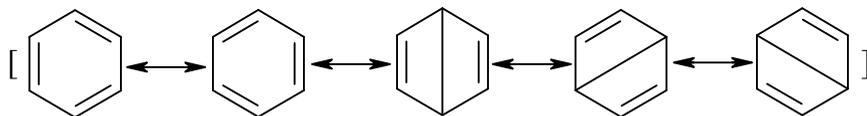
Бензпирен и некоторые другие неароматические полициклические углеводороды легко вступают в реакции, характерные для алкенов, и, возможно, поэтому обладают канцерогенными свойствами.

### *Теория резонанса*

В приведенных выше формулах ароматических углеводородов имеются чередующиеся двойные и одинарные связи. Такой способ изображения сопряженных молекул является не совсем точным. Выравнивание двойных и одинарных связей можно изобразить с помощью изогнутых стрелок:



Другой подход обозначения делокализованных  $\pi$ -связей дает теория резонанса, разработанная американским химиком Л.Полингом. Согласно этой теории реальное распределение электронов сопряженных связей изображают с помощью резонансных (предельных) структур. Например, для бензола можно изобразить пять резонансных структур:

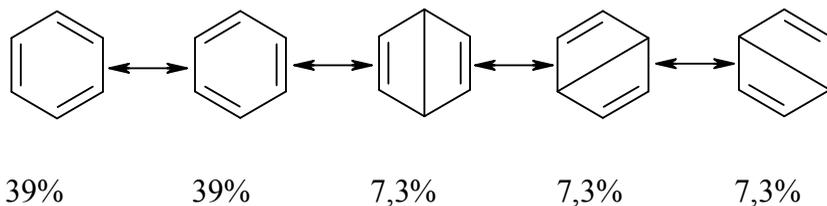


Между предельными структурами ставят обоюдоострую (резонансную) стрелку.

Реальную молекулу бензола представляют как резонансный гибрид предельных структур:



Следует иметь в виду, что чем больше резонансных структур можно написать для данной молекулы, тем она более стабильна. Большой вклад вносят те резонансные структуры, в которых наиболее электроотрицательный атом заряжен отрицательно, а наиболее электроположительный атом заряжен положительно. Большой вклад той или иной структуры отождествляют с ее большим удельным весом в резонансном гибриде. Поэтому иногда структурами с меньшим удельным весом пренебрегают. Например, квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что удельный вес первых двух резонансных структур бензола намного больше, чем трех других структур:



Теория резонанса применима не только для нейтральных молекул, но и для ионов и радикалов.

При написании резонансных структур соблюдаются следующие правила:

а) атомы данной молекулы не изменяют своих положений, изменяются лишь положения вакантных р-орбиталей, неподеленных электронных пар и  $\pi$ -электронов кратных связей;

б) в резонансных структурах не обозначают смещение электронной плотности с помощью изогнутых стрелок.

Следует учитывать также, что различные предельные (резонансные) структуры имеют различный «удельный вес», при этом энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из резонансных структур.

Причем:

а) чем больше резонансных структур можно написать для данной молекулы или частицы, тем она стабильнее;

б) при прочих равных условиях более стабильными являются резонансные структуры с отрицательным зарядом на наиболее электроотрицательном атоме и с положительным зарядом на наиболее электроположительном атоме;

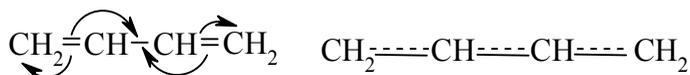
в) резонансные структуры, в которых все атомы имеют октет электронов, более стабильны;

г) максимальную стабильность имеют частицы, для которых резонансные структуры являются эквивалентными, т. е. имеют одинаковую энергию.

### ***Мезомерный эффект в $\pi$ - $\pi$ — сопряженных системах***

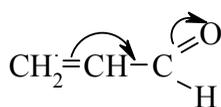
Если сопряженная молекула органического соединения состоит из атомов одного вида и построена симметрично, то сопряжение не приводит к направленному перемещению  $\pi$ -электронной плотности. В этих случаях происходит лишь выравнивание электронной плотности на атомах цепи. Подобное выравнивание обозначается либо методом изогнутых стрелок,

либо методом пунктирных линий, либо набором предельных структур.



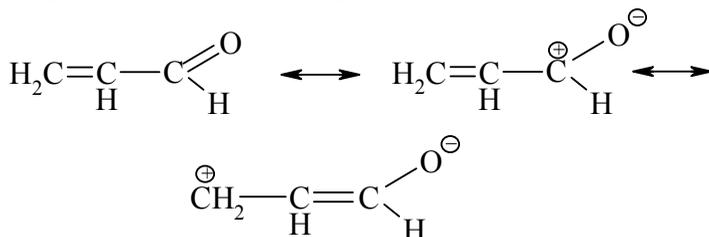
Так, в случае 1,3-бутадиена единая молекулярная орбиталь  $\Psi_1$  более или менее равномерно охватывает всю молекулу.

При введении заместителя молекула может поляризоваться за счет смещения общего  $\pi$ -электронного облака. Например, если в систему сопряженных связей входит кратная связь между разнородными атомами, то общее  $\pi$ -электронное облако смещается в сторону более электроотрицательного атома, как в случае пропенала (IX):



IX

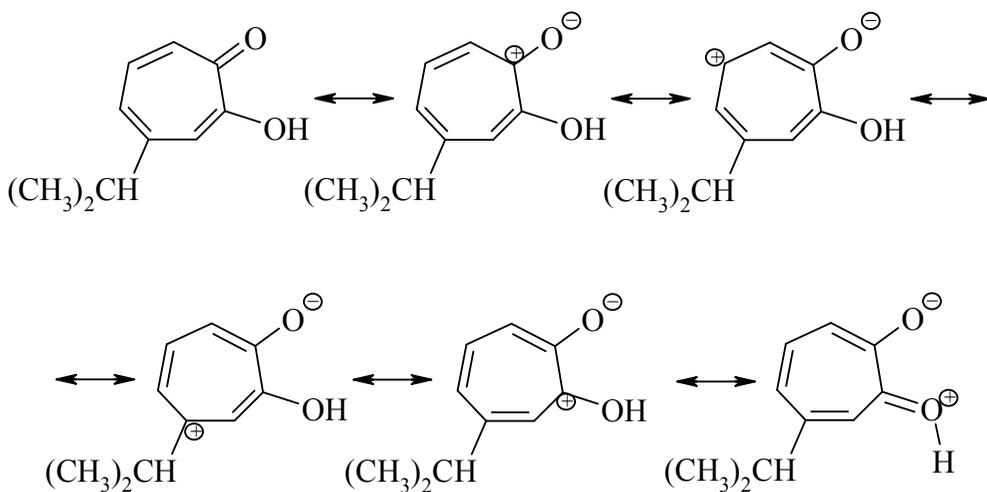
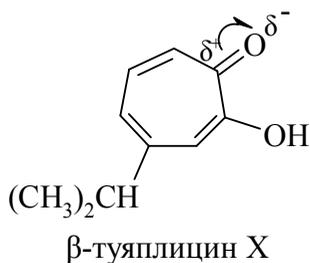
Строение пропенала (IX) можно представить набором следующих резонансных структур:



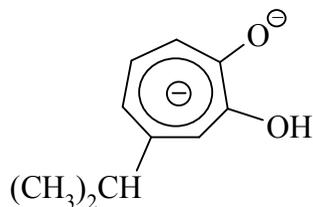
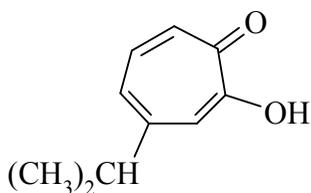
Таким образом, в данном случае происходит направленное перемещение электронной плотности в сопряженной системе.

Интересным примером влияния карбонильной группы на сопряженные  $\pi$ -связи является  $\beta$ -гуяплицин (X). Этот продукт содержится в древесине туи, кедра и обладает фунгицидными

свойствами. Молекула этого вещества является практически ароматической:



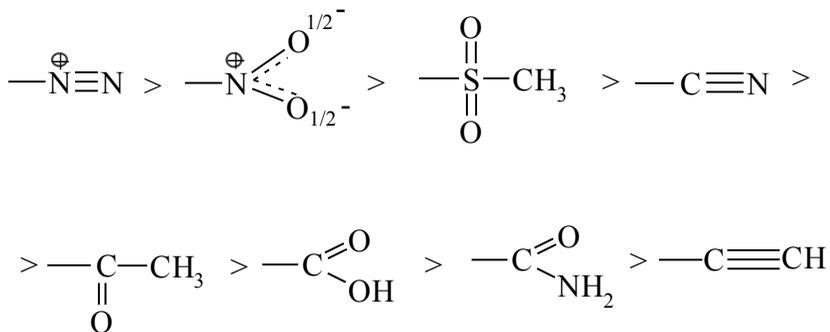
Как видно, во всех предельных структурах, кроме первой и последней, в семичленном карбоцикле делокализовано 6 р-электронов, что подтверждает ароматический характер  $\beta$ -туяплицина.



резонансный гибрид молекулы  $\beta$ -гваяллицина

Эффектом сопряжения (мезомерным эффектом) называют направленное смещение  $\pi$ -электронной плотности в сопряженной молекуле под влиянием заместителя. Принято считать положительным такой эффект сопряжения, при котором заместитель подает электроны в цепь (+M-эффект), а отрицательным, если заместитель оттягивает на себя электроны (-M-эффект).

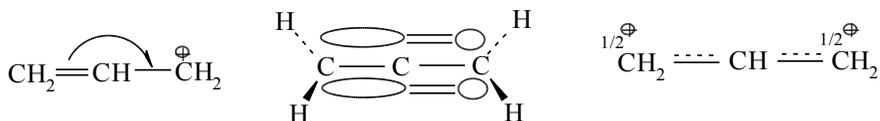
(-M)-Эффект проявляют заместители, имеющие вакантную низколежащую орбиталь (бор), и заместители, имеющие  $\pi$ -связи между атомами с разной электроотрицательностью, если при этом группа присоединена к остатку молекулы менее электроотрицательным атомом ( $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $-\text{C}=\text{NH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ). Вследствие сдвига электронов в сторону более электроотрицательного атома, менее электроотрицательный атом становится электронодефицитным, т. е. он заряжен положительно. Следует ожидать, что чем больше разность электроотрицательностей атомов, связанных  $\pi$ -связью, тем больше (-M)-эффект заместителей. Например, в ряду представленных ниже заместителей отрицательный мезомерный эффект уменьшается слева направо:



Как и следовало ожидать, наибольшим отрицательным эффектом сопряжения обладают диазогруппа и нитрогруппа, которые могут быть присоединены к остатку молекулы атомами азота, несущими полный положительный заряд.

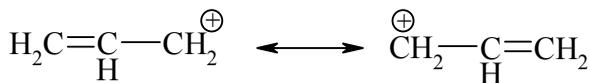
### *Сопряжение $\pi$ -связей с вакантной р-орбиталью в непредельных карбокатионах*

Мезомерный эффект проявляется также в системе, содержащей кратную связь и вакантную р-орбиталь у атома, отделенного от кратной связи всего одной одинарной связью. Примером такого сопряжения является аллильный катион (XI):



XI

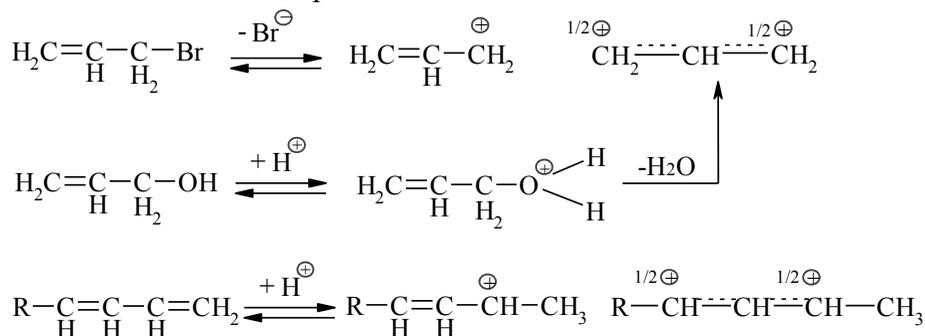
Строение аллильного карбокатиона можно представить набором из двух резонансных структур:



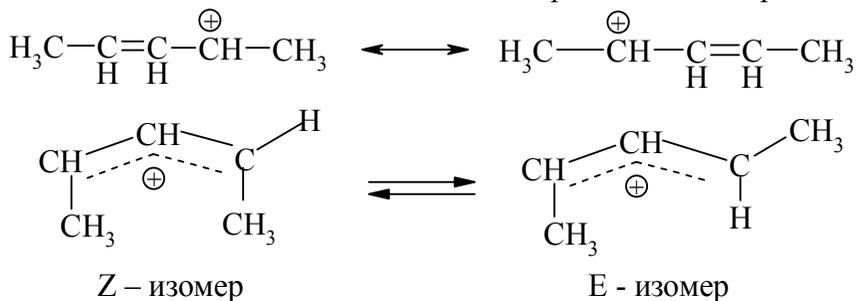
Очевидно, что «удельный вес» этих структур одинаков и равен 50%.

М-эффект в этом катионе приводит к полному разделению положительного заряда между двумя крайними атомами углерода, т. е. сопряжение способствует хорошей делокализации (+)-заряда и этим самым повышает стабильность катиона аллильного типа.

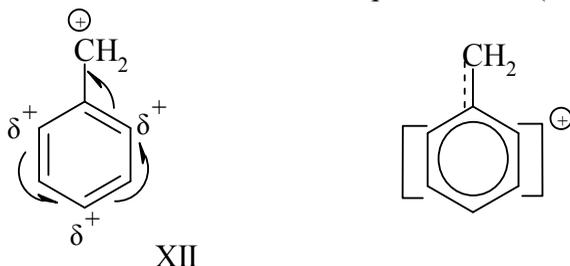
Ниже приводятся примеры генерирования подобных катионов в известных реакциях:



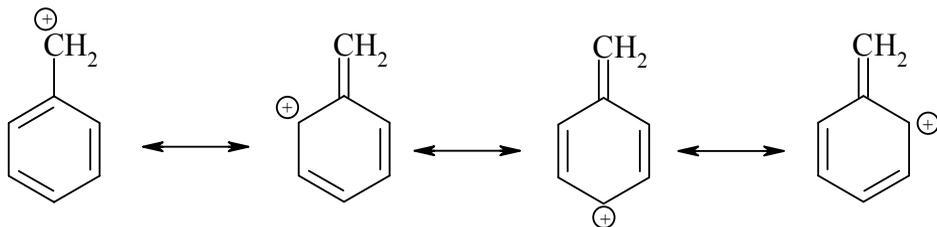
Сопряжение в катионах аллильного типа приводит к появлению частичной двоевязанности между атомами углерода, входящими в сопряженную систему; следовательно, для подобных катионов возможна геометрическая изомерия:



Сопряжение  $\pi$ -связей бензольного цикла с вакантной р-орбиталью  $sp^2$ -гибридного экзоциклического атома углерода приводит к стабилизации бензильного карбокатиона (XII):

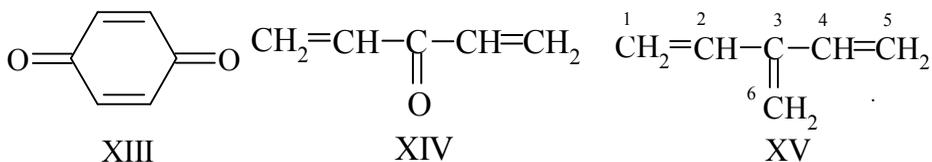


Как видно, частичный положительный заряд находится не только на экзоциклическом атоме углерода, но и в орто- и пара-положениях. Особенно наглядно это можно продемонстрировать, рассматривая резонансные структуры этого катиона:



### *Перекрестное $\pi$ - $\pi$ — сопряжение*

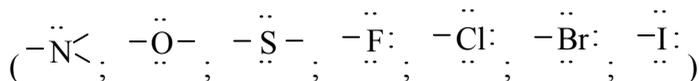
Такой вид сопряжения встречается довольно часто и иначе называется кросс-сопряжением. В кросс-сопряженных соединениях имеются три группы, две из которых не сопряжены друг с другом, но каждая из них сопряжена с третьей группой, например:



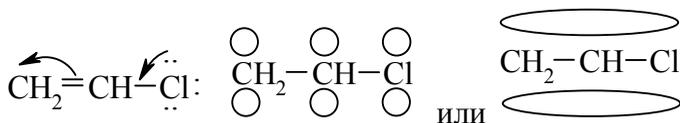
В подобных соединениях, например, в триене (XV) связи между первым и вторым, четвертым и пятым атомами углерода, имеют более выраженный характер двойной связи, а связь C3-C2 — менее выраженный характер двойной связи, чем в 1,3-бутадиене. Порядок связи C1-C2 для триена (XV) составляет 1,930, для связи C3-C6 — 1,859, а для связи C2-C3 — 1,363.

### *Мезомерный эффект в p-π — сопряженных системах*

В сопряжении с кратной π-связью могут участвовать не только заместители, имеющие π-связь, но и гетероатомы, если они обладают неподеленными электронными парами на p-орбиталях



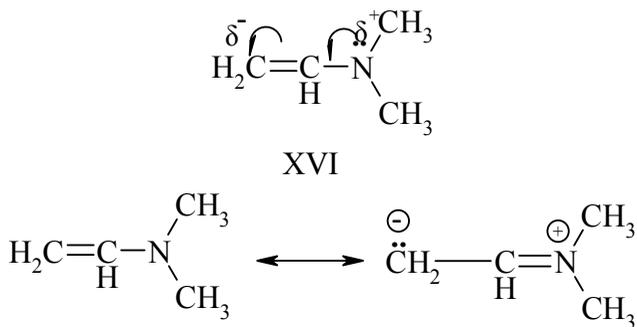
Такой вид сопряжения называют p-π-сопряжением. Например, в молекуле хлористого винила p-электроны атома хлора взаимодействуют с электронной плотностью π-связи:



Результатом такого взаимодействия является образование молекулярной орбитали, охватывающей более чем два атома.

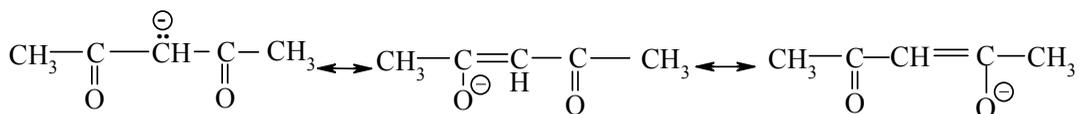
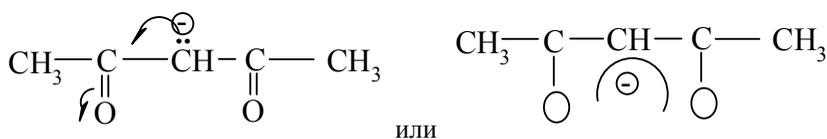
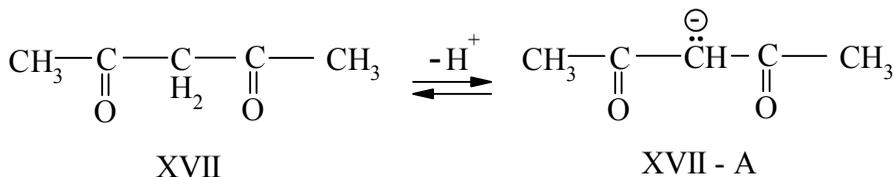
Характерно, что р-электроны атома, имеющего неподеленные электронные пары, при сопряжении с кратной связью смещаются в область соседней  $\sigma$ -связи, т.е. группы, содержащие неподеленные электронные пары, обладают положительным эффектом сопряжения. Итак, (+M)-эффект проявляют все атомы, имеющие неподеленные электронные пары, причем, внутри второго периода он тем больше, чем меньше заряд ядра соответствующего атома. Поэтому (+M)-эффект атомов изменяется в следующем порядке:  $N > O > F$  (заряды ядер, соответственно, равны 7, 8 и 9). (+M)-Эффект проявляют отрицательно заряженные атомы; их эффект также тем больше, чем меньше заряд ядра, и больше, чем тех же атомов в незаряженном состоянии.

Распределение электронной плотности в р-п — сопряженных системах можно изобразить с помощью изогнутых стрелок и пунктирных линий, однако и в этих случаях весьма полезной является теория резонанса. Например, в диметиламиноэтилене (XVI) р-п сопряжение приводит к существенному смещению электронной пары, находящейся на р-орбитали  $sp^2$ -гибридного атома азота к крайнему атому углерода:



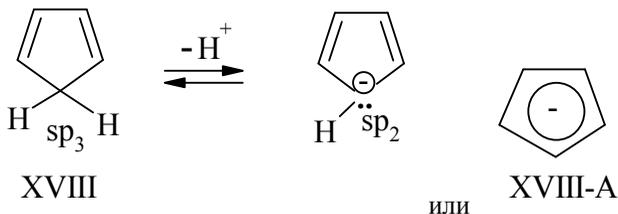
Благодаря р-п — сопряжению в некоторых сопряженных карбанионах наблюдается хорошая делокализация отрицательного заряда, что повышает их устойчивость. Ниже

это показано на примере аниона ацетилацетона (XVII-A) с помощью изогнутых стрелок, а также с помощью резонансных структур:



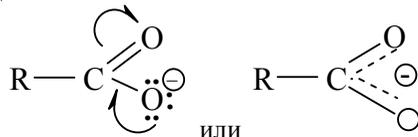
Заметим, что в ходе депротонирования атом углерода, теряющий протон, переходит из  $sp^3$  в  $sp^2$  – гибридное состояние, и таким образом в анионе (XVII-A) неподеленная пара электронов атома углерода находится на p-орбитали, что делает возможным ее сопряжение с  $\pi$ -связью.

Особый интерес вызывает карбанион, получаемый из циклопентадиена (XVIII). Циклопентадиенид-анион (XVIII-A) благодаря p- $\pi$  — сопряжению становится ароматическим:



Атомы углерода в анионе XVIII-A становятся совершенно равноценными; в его цикле делокализовано шесть p-электронов, правило  $4n+2$  соблюдается.

Анионы карбоновых кислот также отличаются повышенной устойчивостью вследствие p-π — сопряжения, причем атомы кислорода в этих анионах оказываются совершенно равноценными:



Рассмотрим, как влияет (+M)-эффект заместителя на физико-химические свойства органического соединения. Для этого сравним характеристики этил- и винилгалогенидов.

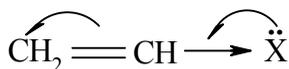
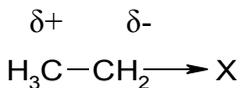
**Таблица 1**

*Длины связей и дипольные моменты  
галогенпроизводных*

| Галогенид                           | Длины связей, (нм) |       | Дипольные моменты, (Д) |      |
|-------------------------------------|--------------------|-------|------------------------|------|
|                                     | C-Cl               | C-Br  | R-Cl                   | R-Br |
| CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -X | 0,177              | 0,191 | 2,05                   | 2,02 |
| CH <sub>2</sub> =CH-X               | 0,169              | 0,186 | 1,44                   | 1,41 |

X=Cl, Br

Как следует из таблицы, длина связи углерод-галоген для винилгалогенидов существенно короче, чем для соответствующих этилгалогенидов. Обращает на себя внимание и меньшая полярность винилгалогенида по сравнению с этилгалогенидом. Нетрудно сообразить, что эти изменения связаны с тем, что в молекулах винилгалогенида, вследствие проявления (+M)-эффекта галогена, его (-I)-эффект несколько компенсируется, в то время как в молекуле этилгалогенида действует только (-I)-эффект галогена.

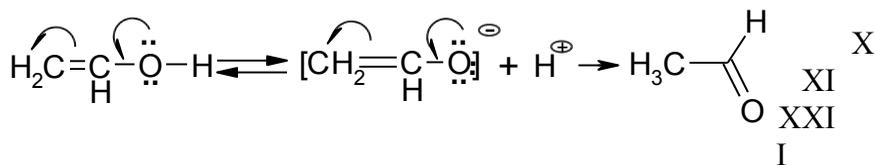


XIX (-I)-эффект

XX (-I)-эффект, (+M)-эффект

Преобладающим все-таки является (-I)-эффект, однако из-за (+M)-эффекта галогена в винилгалогенидах связь С-Х укорачивается и упрочняется, поэтому галоген здесь малоактивен в реакциях нуклеофильного замещения.

Главная причина неустойчивости винилового спирта (XXI) также заключается в проявлении (+M)-эффекта атома кислорода, неподеленная пара электронов которого сопряжена с π-связью. Вследствие этого атом кислорода несет дробный положительный заряд, и подвижность протона, связанного с ним, резко повышена. Поэтому происходит легкая диссоциация винилового спирта с образованием протона и аниона (XXII), который в свою очередь присоединяет протон к углеродному атому и дает уксусный альдегид.



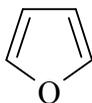
### *p-π — Сопряжение в ароматических циклах*

Некоторые гетероциклические соединения, подобно бензолу, проявляют ароматические свойства. Для таких гетероциклов характерными являются реакции замещения, а не присоединения.

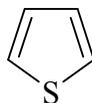
Например, такие вещества, как пиррол (XXIII), фуран (XXIV), тиофен (XXV), проявляют ароматические свойства.



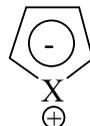
XXIII



XXIV

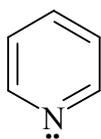


XXV



XXVI

Ароматический характер этих соединений объясняется тем, что гетероатомы, находясь в  $sp^2$ -гибридном состоянии, предоставляют неподеленную электронную пару в гетерокольцо. Таким образом, в гетероциклах (XXIII-XXV) делокализовано шесть  $p$ -электронов, и правило Хюккеля для них соблюдается. Естественно, атом кислорода вследствие своей сравнительно высокой электроотрицательности не так охотно смещает свою электронную пару в кольцо, поэтому фуран характеризуется наименьшей энергией ароматичности, следовательно, изображение таких гетероциклов с помощью формулы XXVI является не совсем корректным. Такие азотистые гетероциклы, как пиридин (XXVII), имидазол (XXVIII), входящие в состав некоторых биологически активных молекул, также проявляют ароматические свойства.



XXVII



XXVIII

В пиридине неподеленная электронная пара атома азота находится на  $sp^2$ -гибридной орбитали и не участвует в сопряжении. Ароматичность молекулы пиридина объясняется наличием в цикле шести делокализованных  $p$ -электронов (по одному от каждого атома). В имидазоле один из атомов азота предоставляет в кольцо  $p$ -орбиталь, занятую двумя электронами,

а другой атом азота содержит неподеленную электронную пару на  $sp^2$ -орбитали, не участвующей в сопряжении. Первый атом азота называют пиррольным, а второй — пиридиновым.

Итак, нами рассмотрены два важнейших электронных эффекта, действующих в органических соединениях. В таблице 2 сведены характерные особенности этих эффектов.

**Таблица 2**

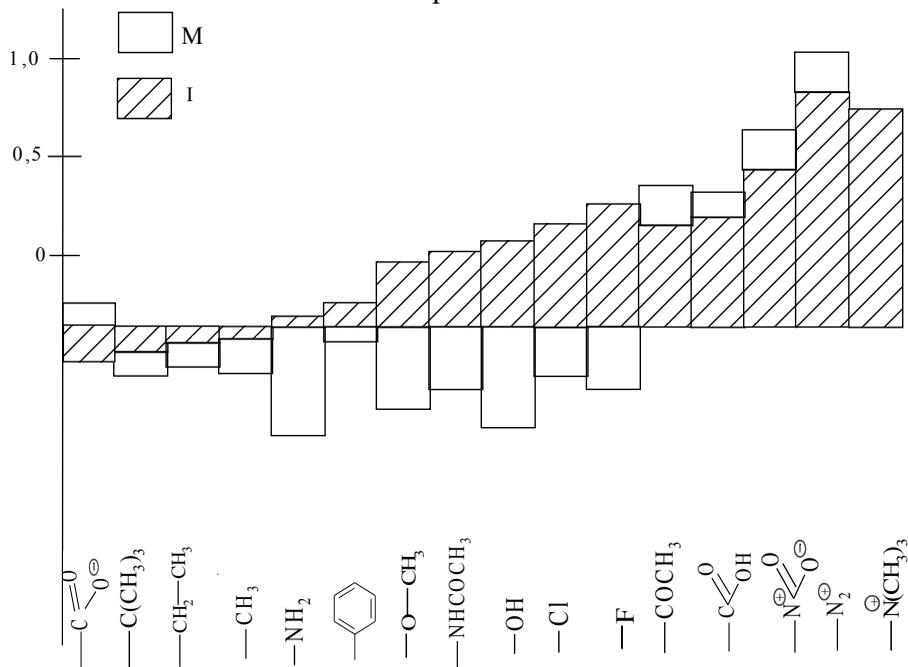
| Вид взаимного влияния  | Способ передачи   | Эффективность передачи по цепи   |
|------------------------|---|--|
| Индуктивный (I)-эффект | Передается по $\sigma$ -связи, а также через пространство (эффект поля) | Быстро затухает при удлинении цепи благодаря малой поляризуемости $\sigma$ -связей |
| Мезомерный (M)-эффект  | Передается по системе сопряженных $\pi$ -связей                         | Хорошо распространяется по цепи, благодаря высокой поляризуемости $\pi$ -связей    |

Как мы видели, галогены обладают +M и -I эффектами. Очень часто заместители могут проявлять два эффекта, действующие в различных направлениях. На рисунке 3 приводятся направление и относительная величина электронных эффектов, проявляемых основными заместителями в органических молекулах.

Анализируя рисунок 3, можно отметить, что часть заместителей проявляет оба эффекта одного знака, другая часть — эффекты с разными знаками. Имеются заместители, обладающие лишь индуктивным эффектом.

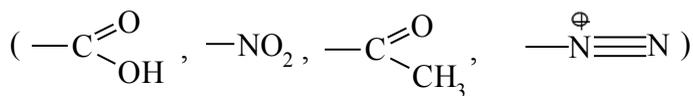
Полезно запомнить, что индуктивный эффект проявляют все заместители (кроме атома водорода), а мезомерный эффект — заместители, содержащие атом с неподеленными электронными парами (по крайней мере одной) или группы,

содержащие кратную связь. Небольшим (+M)-эффектом обладают также алкильные группы. Безусловно, мезомерный эффект заместитель может проявить лишь тогда, когда он является составной частью сопряженной системы.



**Рис.3** Электронные эффекты типичных заместителей

Если заместитель проявляет оба эффекта, то для прогнозирования свойств вещества важно знать, каким же является результирующий или суммарный эффект заместителя. Как видно на рис.3, заместители, проявляющие (-M)-эффект, проявляют и (-I)-эффект,



т. е. суммарный эффект этих заместителей — отрицательный; заместители, проявляющие (+M)-эффект, проявляют и (-I)-эффект, причем у галогенов преобладающим является именно индуктивный эффект заместителя. Поэтому суммарный эффект галогенов — электроноакцепторный, или отрицательный.

Естественно, алкильные группы, проявляющие (+I) и (+M) — эффекты, проявляют суммарный положительный эффект.

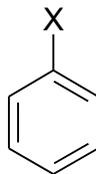
#### IV. Электронные эффекты заместителей, связанных с бензольным циклом

Если заместитель связан с бензольным циклом, то он может проявлять оба электронных эффекта.

Как известно, бензольный цикл является идеально сопряженной ароматической системой с полностью выравненными двойными и одинарными связями. Введение любого заместителя в бензольный цикл приводит к некоторой деформации этой идеально сопряженной системы. Поэтому, а также для удобства изображения электронных смещений в бензольном цикле под влиянием заместителя, формулы производных бензола принято изображать в виде шестиугольников с чередующимися двойными и одинарными связями. При этом все-таки имеют в виду, что эти связи в значительной степени выравнены.



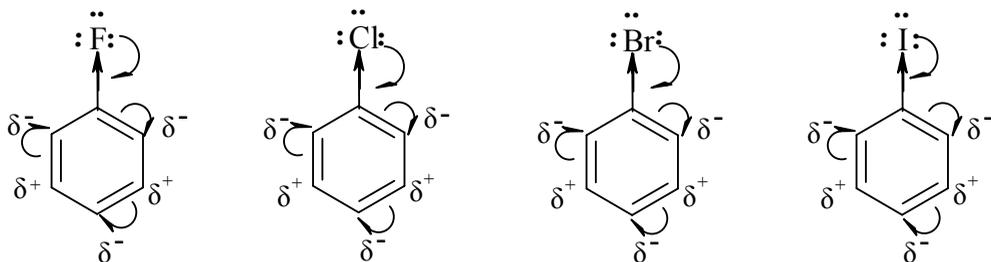
Бензол



Производное бензола

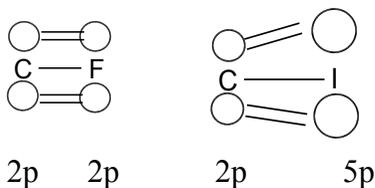
Используя такие формулы, легко уяснить, как же влияет заместитель X на распределение электронной плотности в ароматическом цикле. Для этого используют также принципы, которые применялись при рассмотрении действия электронных эффектов в алифатических соединениях.

Так, заместитель X, содержащий непосредственно примыкающий к бензольному циклу атом с неподеленными электронными парами, будет проявлять (+M)-эффект и, как правило, (-I)-эффект. Причем, если X — атом галогена, то преобладать будет (-I)-эффект (см. рис.3), а если X — это -NH<sub>2</sub>, -OH или -O-CH<sub>3</sub> -группы, то преобладать будет (+M)-эффект. Таким образом, галогены проявляют отрицательный суммарный эффект, а -NH<sub>2</sub>, -OH и подобные группы — положительный суммарный эффект. Т. е. галогены в целом обедняют цикл, а -NH<sub>2</sub>, -OH группы обогащают кольцо электронной плотностью:



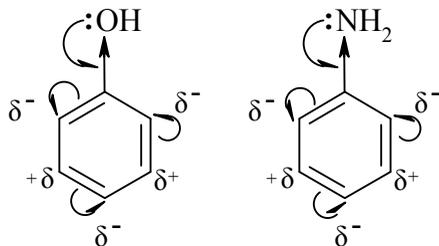
(+M)-, (-I) – эффекты, преобладает (-I) – эффект

С учетом большей электроотрицательности атома фтора следовало бы ожидать, что мезомерная составляющая электронного эффекта заместителя должна увеличиваться в ряду: F<Cl<Br<I. Однако в действительности (+M)-эффект атома фтора превосходит (+M)-эффект атома I. Это объясняется большей длиной связи C-I и большей разницей в размерах р-орбиталей в иодопроизводных:



Вместе с тем индуктивная составляющая — (-I)-эффект атома фтора — намного выше, чем у других галоидных атомов.

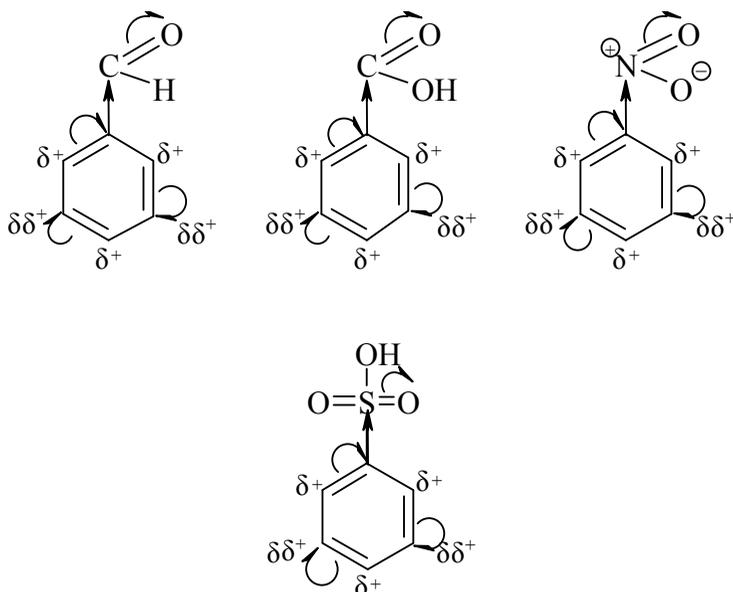
Мезомерный эффект передается лишь на орто- и пара-положения, а индуктивный эффект — на все положения бензольного цикла. Таким образом, мета-положения ощущают лишь отрицательный эффект галогена, а орто- и пара-положения — и (+M) и (-I) — эффект галогена. Т. е. орто- и пара-положения будут в меньшей степени обедняться электронной плотностью под влиянием галогена, чем мета-положения. Тем не менее поскольку суммарный электронный эффект галогена отрицательный, постольку любой из атомов углерода бензольного цикла будет заряжен частичным положительным зарядом по сравнению с любым из равноценных атомов углерода самого бензола. В таких соединениях, как фенол, анилин, напротив, в орто- и пара-положениях будет локализован избыточный отрицательный заряд, т. е. эти положения обогащены электронной плотностью по сравнению с любым из положений бензола.



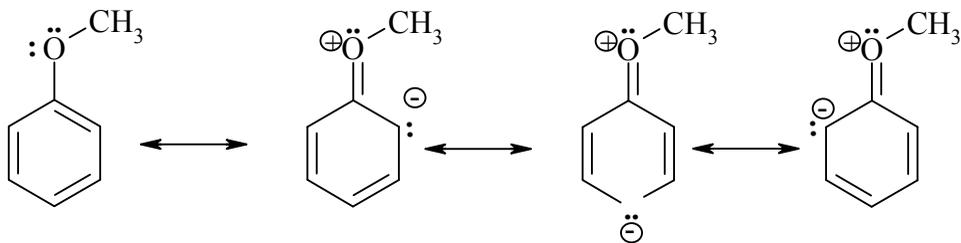
(+M)-, (-I) – эффекты, преобладает (+M) – эффект

Заместители, содержащие кратную связь и атомы, более электроотрицательные, чем атом углерода, проявляют (-M) и (-I)-эффекты (см. рис.3).

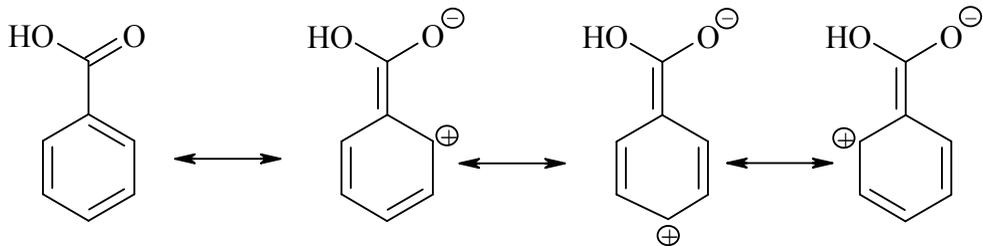
Мезомерный эффект этих заместителей также передается лишь в *орто*- и *пара*-положения, а (-I)-эффект — во все положения. Т. е. в этом случае особенно сильному электроноакцепторному влиянию заместителя подвергаются *орто*- и *пара*-положения:



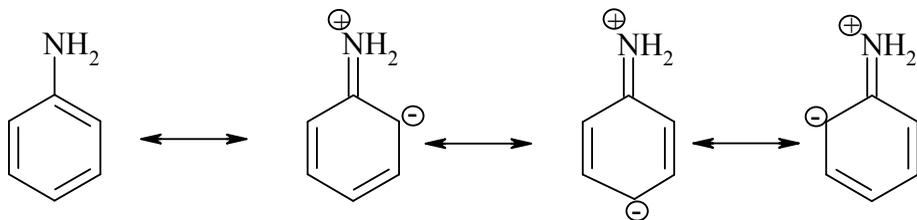
Метод резонансных (предельных) структур также применяется при рассмотрении влияния заместителей на размещение электронной плотности в молекулах ароматических соединений. Этот метод особенно удобен для оценки влияния заместителей, проявляющих +M и -M -эффекты. Как видно из представленных ниже структур, наибольшее влияние такие заместители оказывают на *орто*- и *пара*-положения:



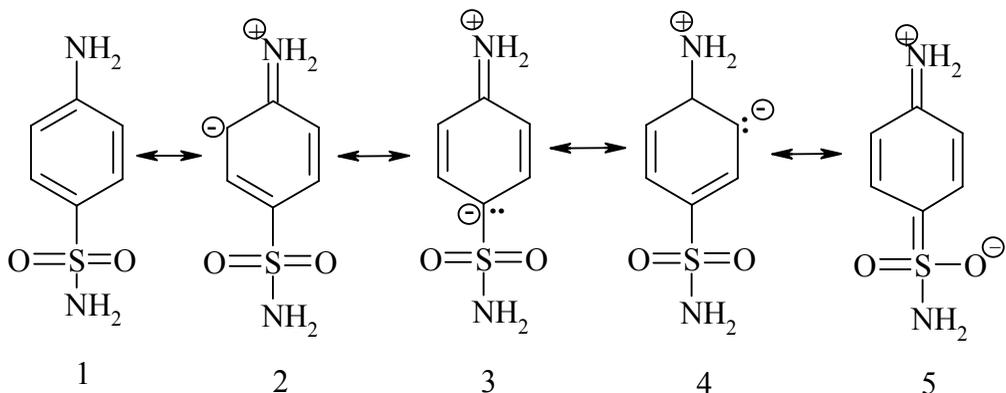
Анизол



Бензойная кислота

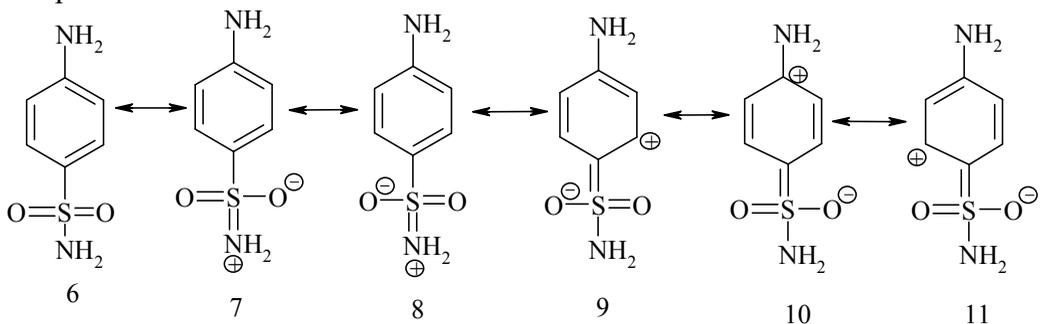


Анилин



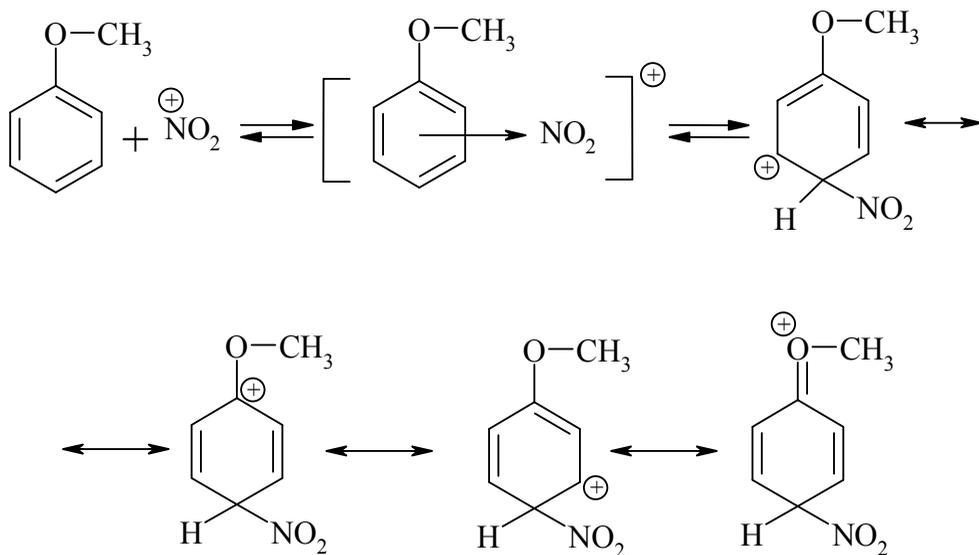
#### 4-Аминобензолсульфамид

Недостатками метода резонансных структур является необходимость выписывания их большого количества, особенно если в ароматическом цикле имеются несколько заместителей. Например, для сульфаниламида, кроме структур, представленных выше, можно выписать формулы предельных структур, учитывающих сопряжение в сульфамидной группе, а также электроноакцепторное влияние сульфамидной группы на ароматический остаток:

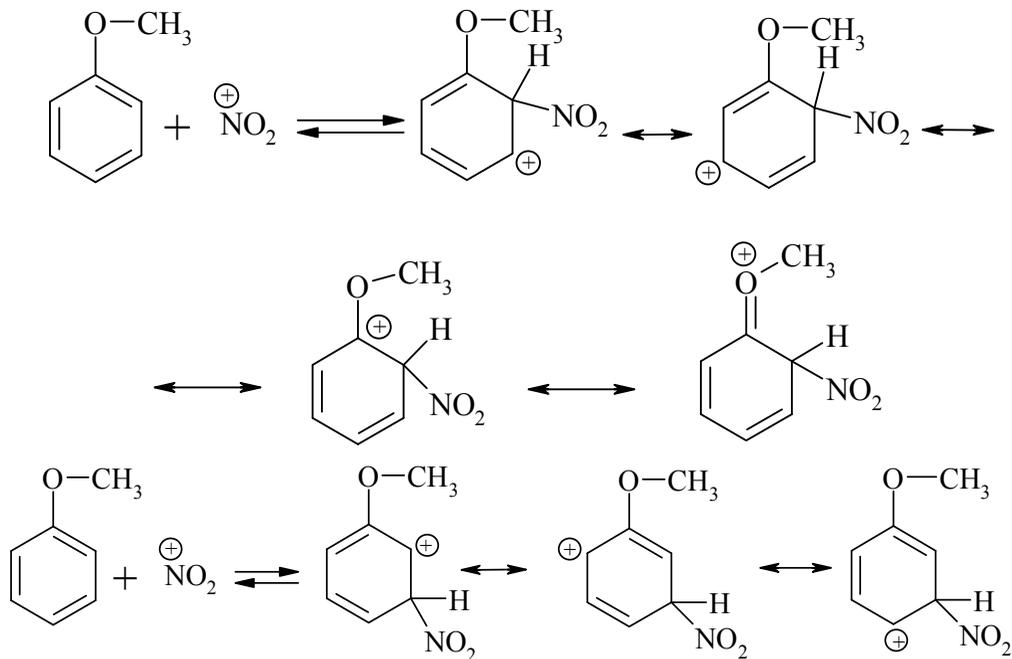


В таких случаях число предельных структур можно сократить. Например, если рассматриваются реакции

электрофильного замещения для 4-аминобензолсульфамида, протекающие с участием ароматического цикла, то число рассматриваемых структур можно сократить до 5(1-5), если рассматривают реакции, протекающие с непосредственным участием сульфамидной группы, то следует рассматривать структуры 6-8. Строение  $\sigma$  – комплексов – интермедиатов реакций электрофильного замещения также удобно представлять набором предельных структур. Например, рассматривая механизм реакции нитрования анизола, можно заметить, что последняя предельная структура 4 учитывает делокализацию положительного заряда в  $\sigma$  – комплексе за счет участия метоксигруппы:

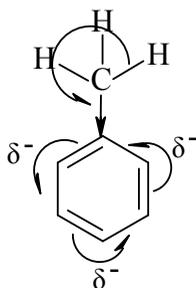


Подобная делокализация положительного заряда имеет место лишь при атаке молекулы анизола катионом  $\text{NO}_2^+$  в *орто*- или *пара*-положения и отсутствует при атаке в *мета*-положение:

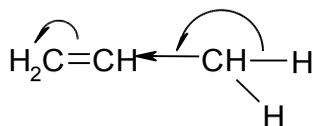


Кроме того, метод предельных структур наглядно демонстрирует, что делокализация положительного заряда в  $\sigma$ -комплексах происходит с участием именно *орто*- и *пара*-положений по отношению к реакционному центру.

Особый интерес представляют алкилбензолы. Здесь алкильная группа проявляет и (+I)- и (+M)-эффекты, хотя у атома углерода, связанного с бензольным циклом, нет свободных электронных пар. Полагают, что в данном случае с  $\pi$ -связями ароматического цикла сопрягаются электронные пары  $\sigma$ -связей С-Н-алкильной группы. Такой эффект называют эффектом сверхсопряжения (гиперконъюгации), или эффектом  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения.



По-видимому, аналогично влияет метильная группа и в алкенах:



Количественной мерой электронных эффектов заместителей, находящихся в мета- или пара-положениях по отношению к рассматриваемому атому углерода (реакционному центру) бензольного цикла, являются  $\sigma$ -константы Гаммета.

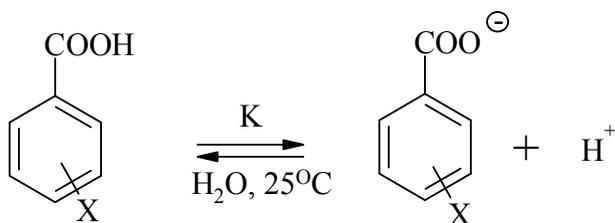
В табл.3 приводятся  $\sigma$ -константы заместителей.

**Таблица 3**

*Значения  $\sigma$ -констант заместителей*

| Заместитель                                   | $\sigma_m$ | $\sigma_p$ | Заместитель                      | $\sigma_m$ | $\sigma_p$ |
|---|------------|------------|----------------------------------|------------|------------|
| H   | 0          | 0          |                                  |            |            |
| N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | -0,21      | -0,83      | NH <sub>2</sub>                  | -0,16      | -0,66      |
| OCH <sub>3</sub>                              | 0,12       | -0,27      | OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | 0,10       | -0,24      |
| CH <sub>3</sub>                               | -0,07      | -0,17      | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  | -0,07      | -0,15      |
| CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>             | -0,07      | -0,15      | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | -0,10      | -0,20      |
| F   | 0,34       | 0,06       | Cl                               | 0,37       | 0,23       |
| Br  | 0,39       | 0,23       | I                                | 0,35       | 0,28       |
| COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>              | 0,37       | 0,45       | COCH <sub>3</sub>                | 0,38       | 0,50       |
| CN  | 0,56       | 0,66       | NO <sub>2</sub>                  | 0,71       | 0,78       |
| <sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 0,88       | 0,82       |                                  |            |            |

Величина  $\sigma$  (сигма) положительна, если заместитель проявляет суммарный электроноакцепторный эффект, и отрицательна, если заместитель является электронодонорным. Эти  $\sigma$ -константы были определены на основе сравнения констант диссоциации бензойных кислот, содержащих заместители X в мета- или пара-положениях. Такой подход особенно удобен потому, что электронные эффекты заместителей не осложнены стерическими взаимодействиями, которые были бы возможны при орто-расположении заместителя.



$$\sigma_x = \lg K - \lg K_0 = -\text{p}K_a + (\text{p}K_a)_0,$$

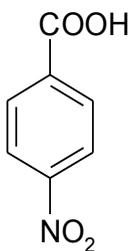
где  $K$  — константа диссоциации для замещенной бензойной кислоты, а  $K_0$  — константы диссоциации бензойной кислоты. Естественно, константы диссоциации различных кислот определялись в одних и тех же условиях (вода, 25°C).

**Таблица 4**  
**Значение  $\text{p}K_a$  некоторых бензойных кислот ( $\text{H}_2\text{O}$ , 25°C)\***

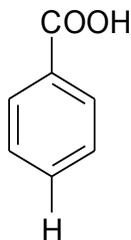
| X             | $\text{p}K_a(\text{мета})$ | $\text{p}K_a(\text{пара})$ | $\sigma_m$ | $\sigma_p$ |
|---------------|----------------------------|----------------------------|------------|------------|
| $\text{NO}_2$ | 3.50                       | 3.43                       | 0.71       | 0.78       |
| $\text{CH}_3$ | 4.28                       | 4.38                       | -0.07      | -0.17      |

\*  $\text{p}K_a$  бензойной кислоты равно 4.21

Например, пара-нитробензойная кислота является более сильной, чем бензойная, т. е. константа равновесия  $K$  для пара-нитробензойной кислоты будет выше, а  $\text{p}K_a$  этой кислоты (иначе  $-\lg K$ ) будет иметь, наоборот, меньшее значение.



$$pK_a = 3,43$$



$$pK_a = 4,21$$

Электронное влияние заместителей на реакционный центр может быть описано количественно с помощью уравнения Гаммета:

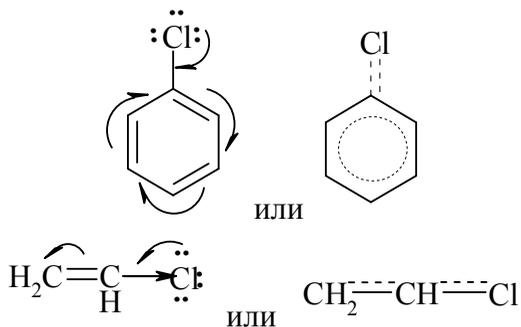
$$\lg K/K_0 = \rho\sigma,$$

где  $K$  — константа скорости или константа равновесия для замещенного соединения ( $X \neq H$ ),  $K_0$  — аналогичная константа для незамещенного соединения ( $X = H$ ),  $\rho$  — константа, определяющая степень чувствительности реакционного центра к полярным (электронным) эффектам. Реакционная константа  $\rho$  может принимать положительные или отрицательные значения в зависимости от механизма реакции. Она положительна, если увеличение скорости реакции вызывается электроноакцепторными заместителями.

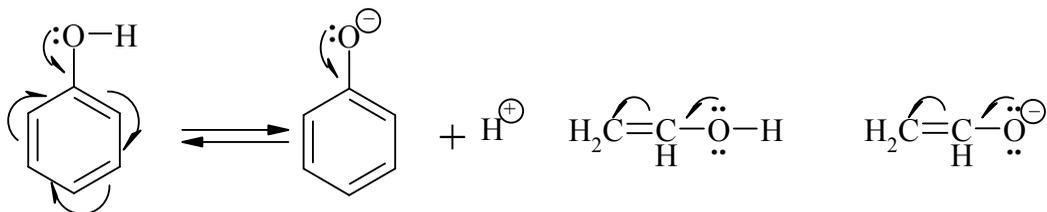
Установление возможности применения различных корреляционных уравнений, в частности, уравнения Гаммета, для описания исследуемых реакционных серий называется корреляционным анализом. Корреляционный анализ широко и успешно используется в органической химии для установления механизмов реакций, строения реагирующих веществ.

Отметим, что заместители, связанные с бензольным циклом, проявляя электронные эффекты, не только изменяют реакционную способность ароматического кольца, но и сами приобретают новые свойства. Так, например, благодаря  $p$ - $\pi$ -

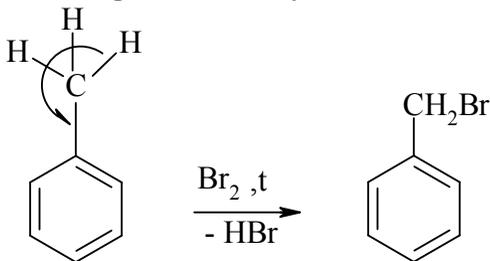
сопряжению галогены в галогенбензолах весьма прочно связаны с ароматическим циклом (ср. с винилхлоридом) и с большим трудом замещаются под действием нуклеофилов.



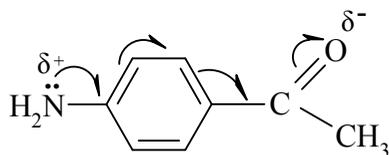
p-π-Сопряжение (или иначе +M-эффект) гидроксигруппы в фенолах существенно повышает их кислотные свойства (ср. с виниловым спиртом):



(+I)-Эффект и (+M)-эффекты алкильных групп в алкилбензолах существенно повышают способность атомов водорода боковой цепи к радикальному замещению:

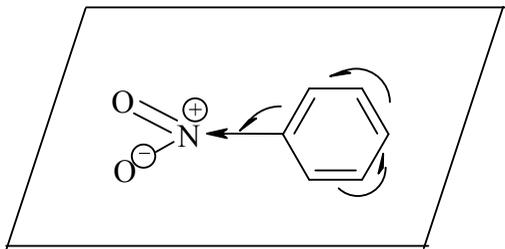


В ряде случаев ароматическое ядро не просто подвергается электронному влиянию заместителя, а становится проводником такого влияния. Это наблюдается в ароматическом ядре, где в *орто*- или *пара*-положениях один к другому находятся заместители, один из которых обладает сильным (+M)-эффектом, а другой — сильным (-M)-эффектом. Такого рода взаимодействие заместителей называют прямым полярным сопряжением:

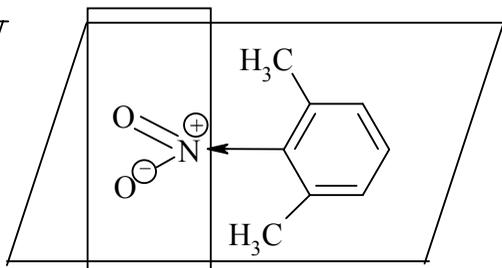


На эффективности сопряжения в значительной степени сказывается пространственный фактор. Максимальное р- $\pi$ - или  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение возможно лишь в тех случаях, когда ось р-орбитали, содержащей неподеленную электронную пару заместителя, параллельна осям р-орбиталей, образующих  $\pi$ -связи бензольного кольца. Если же заместитель содержит двойную связь, то максимальное сопряжение достигается, если оси р-орбиталей, образующих эту  $\pi$ -связь, параллельны осям р-орбиталей, образующих  $\pi$ -связи ароматического цикла. Таким образом, сопряжение требует копланарности молекулы.

Так, в нитробензоле нитрогруппа расположена в плоскости бензольного цикла и проявляет сильный (-M)-эффект. В то же время в 2,6-диметилнитробензоле метильные группы заставляют вывернуться нитрогруппу из копланарного положения, и (-M)-эффект ее резко снижается:



Сильный (-M)-эффект и (-I)-эффект нитрогруппы



Сильный (-I)-эффект нитрогруппы, (-M)-эффект почти не проявляется

Таким образом, лишь с учетом электронных и пространственных эффектов заместителей можно прогнозировать свойства ароматических соединений.

## Основные термины

2. **Алкильная группа** — фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана.
3. **Атомная орбиталь** — элемент пространства, где вероятность пребывания электрона наибольшая.
4. **Вступающая (входящая) группа** — атом или группа атомов, замещающих атом водорода или какую-либо функциональную группу в субстрате в ходе реакции.
5. **Высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО)** — занятая молекулярная орбиталь, обладающая высшей энергией.
6. **Гетеролиз связи (гетеролитический разрыв)** — способ разрыва ковалентной связи, в результате которого пара электронов остается у одного из атомов.
7. **Гибридизация атомных орбиталей** — квантово-химический способ описания построения (смешивания) атомных орбиталей.
8. **Гибридная орбиталь** — атомная орбиталь, имеющая характеристики, отличные от s-, p-, d- или f-орбиталей.
9. **Гомолиз связи (гомолитический разрыв)** — способ разрыва ковалентной связи, в результате которого каждый из атомов, участвующий в её образовании, сохраняет один электрон.

10. **Главное квантовое число ( $n$ )** определяет номер валентного слоя, энергию и число орбиталей в данном слое элементов 2<sup>го</sup> периода; второй слой является внешним (валентным); число орбиталей в нем  $n^2=4$
11. **Дипольный момент связи** — векторная величина, характеризующая степень смещения электронной плотности связи к одному из атомов.
12. **Дигональная гибридизация** — вид гибридизации, при которой две эквивалентные sp-орбитали располагаются под углом  $180^\circ$ .
13. **Длина связи** — среднее расстояние между двумя ковалентно связанными ядрами.
14. **Донорно-акцепторная связь** — ковалентная связь, образующаяся при взаимодействии двух частиц, одна из которых является донором электронной пары, а другая — донором вакантной орбитали.
15. **Ионная связь** — связь, обусловленная электростатическим притяжением между противоположно заряженными ионами.
16. **Молекулярная орбиталь** — орбиталь, образовавшаяся в результате перекрывания (взаимодействия) двух или более атомных орбиталей.
17.  **$\sigma$  (сигма)-орбиталь** — орбиталь, образовавшаяся при

перекрытии атомных орбиталей, симметричных относительно линии, соединяющей центры атомов.

18.  **$\pi$  (пи)-орбиталь** — орбиталь, образовавшаяся при боковом перекрытии атомных орбиталей (p- или d- типа) антисимметричных относительно линии связи.
19.  **$\tau$  (тау)-орбиталь** — орбиталь, образовавшаяся при внеосевом (боковом) перекрытии  $sp^3$ -гибридных атомных орбиталей.
20. **Поляризуемость связи** — способность связи к дополнительной поляризации под действием внешних факторов.
21. **Полярность связи** — мера смещения электронной плотности к одному из атомов, происходящее вследствие различной величины их электроотрицательности.
22.  **$\sigma$  (сигма) связь** — ковалентная связь, формируемая  $\sigma$ -орбиталями.
23.  **$\pi$  (пи)-связь** — ковалентная связь, формируемая  $\pi$ -орбиталями.
24.  **$\tau$  (тау)-связь** — ковалентная связь, формируемая  $\sigma$ -орбиталями.
25. **Семиполярная связь** — связь, образованная путем перехода электронной пары от незаряженного донора

на вакантную орбиталь незаряженного акцептора. Семиполярная связь является сочетанием ковалентной и ионной связи между двумя атомами.

26. **Тетраэдрическая гибридизация** — вид гибридизации, при которой четыре эквивалентные  $sp^3$ -орбитали направлены к вершинам углов тетраэдра под углом  $109^{\circ} 28'$ .
27. **Тригональная гибридизация** — вид гибридизации, при которой три эквивалентные  $sp^2$ -орбитали располагаются в одной плоскости под углом  $120^{\circ}$ .
28. **Электроотрицательность** — способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки.
29. **Энергия связи (энергия диссоциации связи)** — средняя величина энергии, требуемая для гомолитического расщепления связи.
30. **Порядок связи** — частное от деления реального количества электронов, образующих ковалентную связь (или связи) между данными атомами, на два.
31. **Индуктивный эффект** — эффект смещения электронной плотности вдоль  $\sigma$ -связей. Стандартом сравнения является атом водорода. Индуктивный эффект изображается прямой стрелкой вдоль  $\sigma$ -связи,

которая указывает направление смещения электронной плотности.

32. **Эффект поля** — влияние одной функциональной группы на другую, передающееся не через электроны связи, а через пространство между этими группами.
33. **Полярный эффект** — комбинация индуктивного эффекта и эффекта поля.
34. **Сопряжение** — это дополнительное боковое перекрывание  $\pi$ -молекулярных орбиталей в системах, где чередуются двойные и одинарные связи или дополнительное боковое перекрывание  $\pi$ -молекулярных орбиталей с  $p$ -атомными орбиталями в системах, где рядом с двойной связью имеется атом с несвязывающей атомной орбиталью (занятой одним электроном, двумя электронами или вакантной орбиталью). Другими словами, **сопряжение** — это делокализация  $\pi$ -связи или механизм выравнивания электронной плотности, а значит, и энергии.
35. **Ароматичность** — повышенная термодинамическая устойчивость и способность вступать в реакции замещения, несмотря на формальную ненасыщенность.
36. **Правило ароматичности (правило Хюккеля)** —

система является ароматической, если она плоская, замкнутая и содержит  $4n+2$  делокализованных  $p$ -электрона.

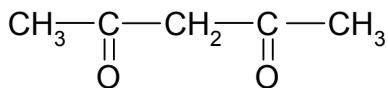
37. **Мезомерный эффект (эффект сопряжения)** — смещение  $\pi$ -электронов (электронов  $\pi$ -связи) в сопряженных системах.
38. **Положительный мезомерный эффект** — смещение  $\pi$ -электронной плотности в сопряженной системе под действием атома, содержащего неподеленную электронную пару на  $p$ -орбитали и отделенную от  $\pi$ -связи только одной одинарной связью.
39. **Отрицательный мезомерный эффект** — смещение  $\pi$ -электронной плотности в сопряженной системе в сторону более электроотрицательного атома, входящего в сопряженную систему, либо в сторону вакантной  $p$ -орбитали атома, отделенного от  $\pi$ -связи только одной одинарной связью.
40. **Резонанс** — изображение реальной молекулы с помощью гипотетических (предельных, канонических, резонансных) структур.
41. **Резонансный гибрид** — суперпозиция резонансных структур.

## Вопросы и упражнения

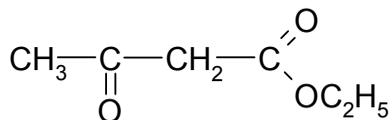
1. Расположите в порядке возрастания констант диссоциации следующие кислоты: цианоуксусную,  $\alpha$ -цианопропионовую,  $\beta$ -цианопропионовую. Будут ли эти кислоты сильнее уксусной?
2. Дипольный момент дихлорэтана при обычной температуре составляет 1,1 Д. При повышении температуры он увеличивается и при  $270^{\circ}\text{C}$  достигает величины 1,54 Д. Объясните этот результат.
3. Расположите следующие кислоты в порядке убывания их силы:
  - (1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
  - (2)  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$ ;
  - (3)  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ;
  - (4)  $\text{CH}_2\text{BrCOOH}$
  - (5) трет.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ ;
  - (6)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ;
  - (7)  $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ ;
  - (8)  $\text{HCOOH}$
4. Зная, что поляризуемость связей S-H и O-H составляют 4,65 и 1,88 соответственно, сравните константы кислотности тиоспирта  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SH}$  и спирта  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
5. Сравните индуктивный эффект амино- и гидроксигрупп. Объясните различие в величине (I)-эффекта этих заместителей.

6. Объясните, почему алкильные группы обладают (+I)-эффектом.

7. Ацетилацетон



и ацетоуксусный эфир



являются СН-кислотами. Объясните, чем вызвана подвижность протонов метиленовой группы ( $\text{CH}_2$ ) группы в этих соединениях.

8. Бромистый аллил (1) и бромистый пропил (2) имеют очень близкие температуры кипения ( $70^\circ\text{C}$  и  $71^\circ\text{C}$ ). В то же время температура кипения бромистого винила (3) ( $15,8^\circ\text{C}$ ) значительно ниже, чем температура кипения бромистого этила (4) ( $38,4^\circ\text{C}$ ). Чем это объясняется?

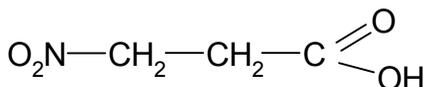
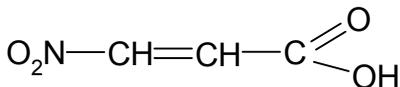
(1)  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$   $T_{\text{кип.}} = 70^\circ\text{C}$

(2)  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $T_{\text{кип.}} = 71^\circ\text{C}$

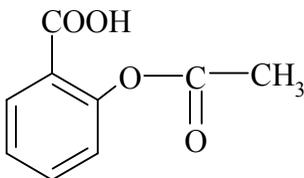
(3)  $\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $T_{\text{кип.}} = 15,8^\circ\text{C}$

(4)  $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$   $T_{\text{кип.}} = 38,4^\circ\text{C}$

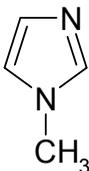
9. Какое соединение имеет более высокую температуру кипения: 1-бром-1-бутен или 1-бром-2-бутен?
10. Сравните силу следующих кислот:



11. Рассмотрите электронное строение аспирина. Отметьте соответствующими стрелками электронные эффекты заместителей.

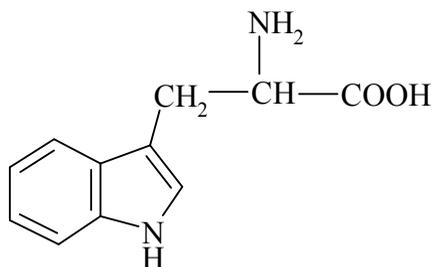


12. Рассмотрите строение N-метилимидазола.

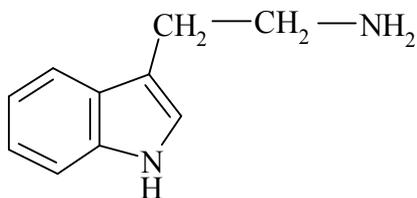


Укажите, в каких гибридных состояниях находятся атомы углерода и азота в этом соединении. С помощью стрелок укажите действие электронных эффектов в этом веществе. Является ли оно ароматическим?

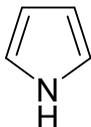
13. Рассмотрите электронное строение триптофана – α-амино-β-(β'-индолил)пропионовой кислоты. С помощью стрелок отметьте взаимное влияние функциональных групп и гетероатомов.



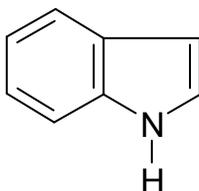
14. Рассмотрите электронное строение триптамина. Взаимное влияние атомов изобразите с помощью стрелок и предельных (резонансных) структур.



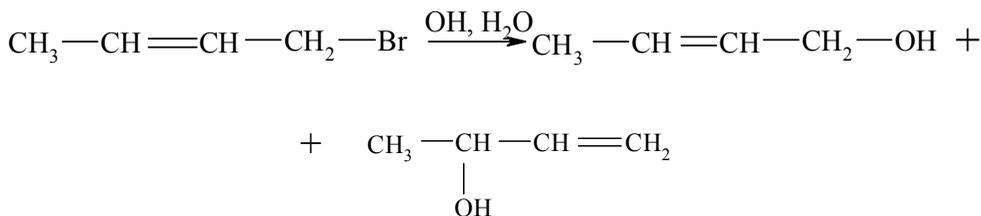
15. Рассмотрите размещение электронной плотности в молекуле пиррола. При этом используйте изогнутые стрелки, а также предельные структуры.



16. Рассмотрите размещение электронной плотности в молекуле индола. При этом используйте изогнутые стрелки, а также предельные структуры.

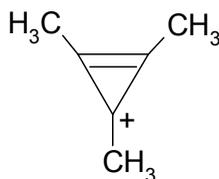
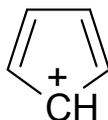
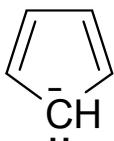


17. Известно, что щелочной гидролиз 1-бром-2-бутена протекает по механизму  $S_N1$  и приводит к двум изомерным спиртам:

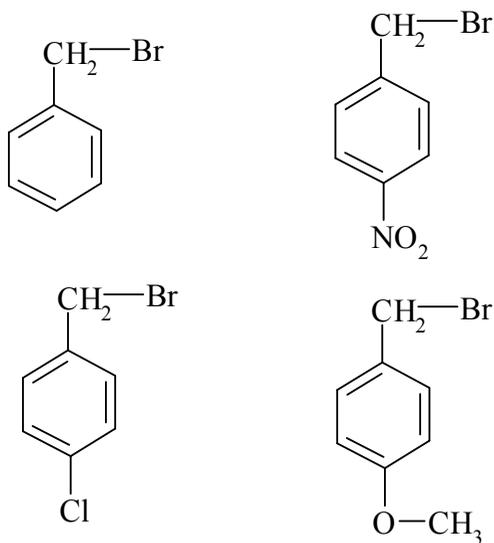


Рассмотрите механизм этой реакции, укажите причину образования двух продуктов.

18. Дайте оценку устойчивости следующих ионов. Ваш ответ обоснуйте с использованием критериев ароматичности.

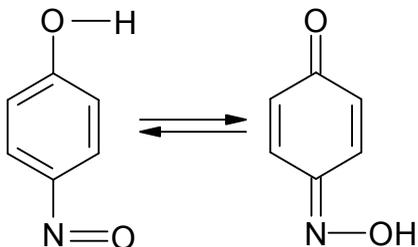


19. Является ли ароматическим соединением 1,3-циклопентадиен. Какие ионы, генерированные из циклопентадиена, обладают ароматическим характером?
20. Сравните устойчивость карбокатионов, образующихся в результате гетеролитической диссоциации следующих веществ:

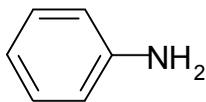


Для объяснения используйте «метод стрелок» и метод резонансных структур.

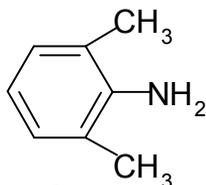
21. Объясните, почему аминогруппа обладает большим (+M)-эффектом, чем гидроксигруппа?
22. Объясните, почему аминогруппа обладает (+M)-эффектом, а нитрогруппа – (-M)-эффектом?
23. Напишите схему реакции пропеналя с HBr. Разберите механизм этой реакции. Почему в данном случае не соблюдается правило Марковникова?
24. Учитывая действие (+M) и (-I)-эффектов атома хлора в хлористом виниле, объясните ход взаимодействия этого вещества с хлороводородом.
25. Известно, что бромистый бензил легко реагирует с нуклеофилами по S<sub>N</sub>1-механизму. Объясните эти данные.
26. Сравните кислотные свойства 3-нитрофенола и 4-нитрофенола.
27. Известно, что 4-нитрозофенол находится в таутомерном равновесии с *пара*-бензохинонмонооксимом. Объясните, чем обусловлен переход ароматического в неароматическое соединение:



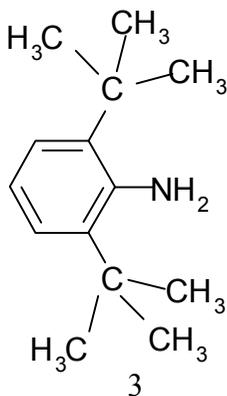
28. Как объяснить небольшую разницу в силе оснований (1), (2) и резкое увеличение основных свойств соединения (3)?



1

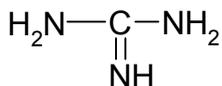


2

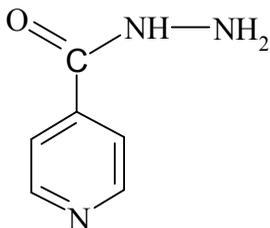


3

29. Гуанидин является очень сильным органическим основанием. Определите место протонирования гуанидина, оцените степень делокализации положительного заряда в катионе гуанидиния:

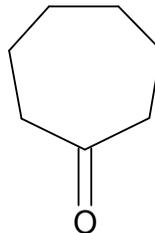
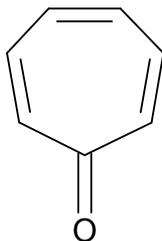


30. Установите тип гибридизации атомов азота в молекуле изониазида (тубазида)

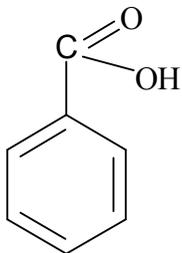


С помощью стрелок изобразите проявление электронных эффектов в данном соединении.

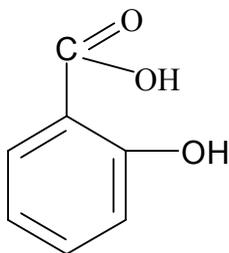
31. Объясните, почему одно из двух приведенных ниже веществ обладает существенно большей основностью:



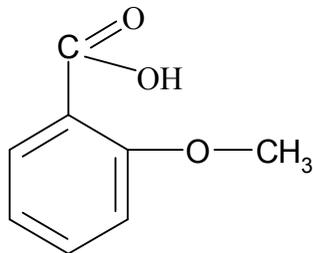
32. Дайте оценку следующим данным о заметном различии кислотных свойств приведенных ниже веществ:



$pK_a = 4,21$

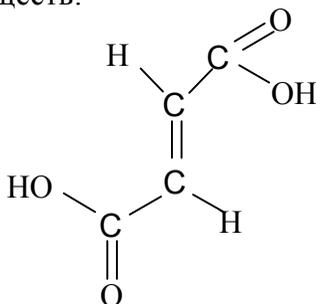


$pK_a = 2,98$



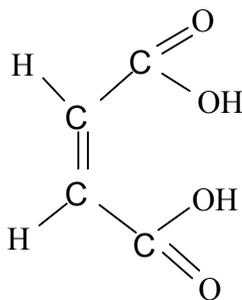
$pK_a = 4,02$

33. Дайте оценку следующим данным о заметном различии кислотных свойств приведенных ниже веществ:



$pK_{a_1} = 3,02$

$pK_{a_2} = 4,32$

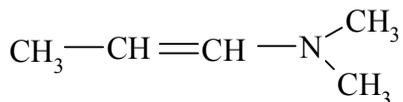
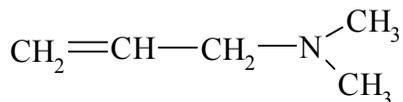


$pK_{a_1} = 1,85$

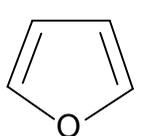
$pK_{a_2} = 6,07$

34. Одно из приведенных ниже веществ проявляет свойства N- и C-нуклеофила, а другое – лишь N-

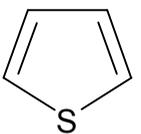
нуклеофила. Сделайте выбор и обоснуйте его с помощью стрелок и предельных структур.



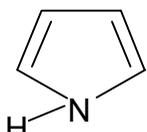
35. Циклопентадиен проявляет высокую С-Н- кислотность в отличие от циклопентана. Дайте объяснения.
36. Сравните направления и величины дипольных моментов фурана, тиофена, пиррола и их тетрагидропроизводных.



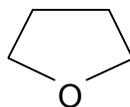
$$\mu = 0,70 \text{ D}$$



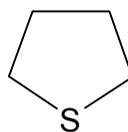
$$\mu = 0,51 \text{ D}$$



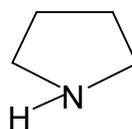
$$\mu = 1,81 \text{ D}$$



$$\mu = 1,73 \text{ D}$$

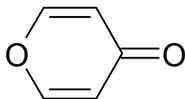


$$\mu = 1,90 \text{ D}$$

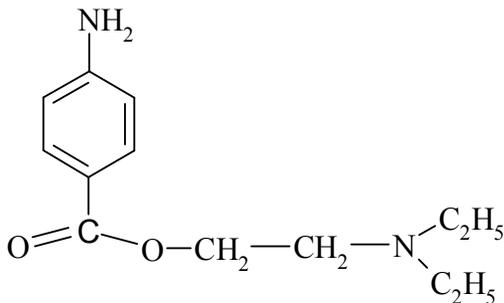


$$\mu = 1,58 \text{ D}$$

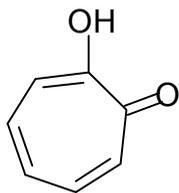
37.  $\gamma$ -Пирон обладает ароматическими свойствами. Объясните это наблюдение с помощью изогнутых стрелок и предельных структур.



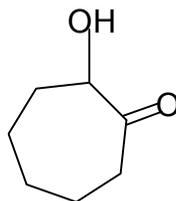
38. Известно, что сопряженные диены вступают в реакции электрофильного присоединения, образуя продукты 1,2- и 1,4-присоединения. Рассмотрите реакцию 2,4-гексадиена с бромоводородом и механизм образования двух продуктов.
39. Рассмотрите электронное строение новокаина. Укажите, в каком гибридном состоянии находятся атомы азота в этом веществе и как они влияют на размещение электронной плотности.



40. Кетоспирты (1), (2) являются ОН-кислотами. Сравните силу этих кислот

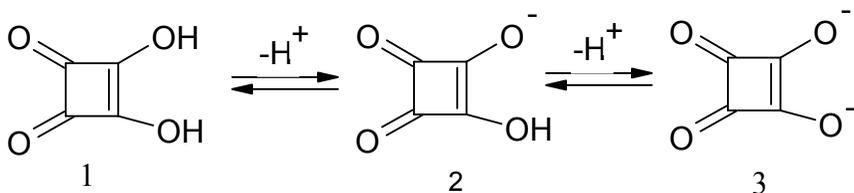


1



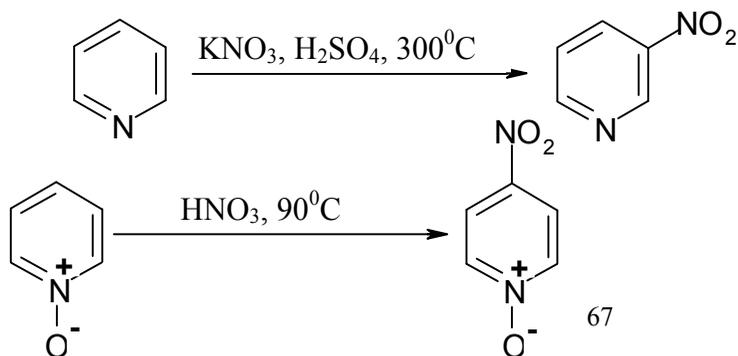
2

41. Квадратная кислота (1) обладает ярко выраженными кислотными свойствами ( $pK_1=1.5$ ;  $pK_2=3.5$ )



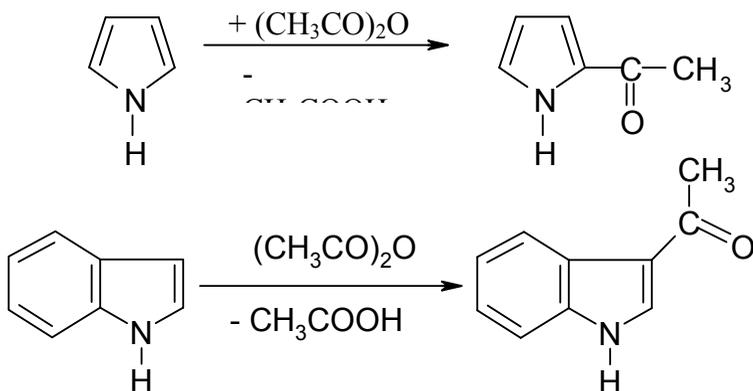
То есть даже анион (2) является более сильной кислотой, чем, например, уксусная кислота. Как это объяснить?

43. Объясните, почему нитрование пиридина осуществляется в очень жестких условиях и идет в положение 3, а нитрование N-оксида пиридина осуществляется сравнительно легче и идет в положение 4.

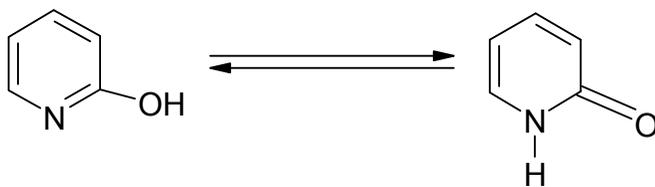


67

44. С помощью метода резонансных структур объясните, почему реакции электрофильного замещения для пиррола идут в положение 2, а индола – в положение 3.



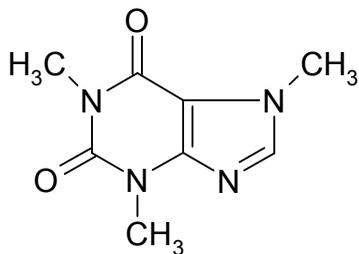
45. Известно, что имидазол является более сильным основанием, чем пиридин. Дайте объяснение.
46. 2-Гидроксипиридин существует в двух таутомерных формах. Дайте объяснение.



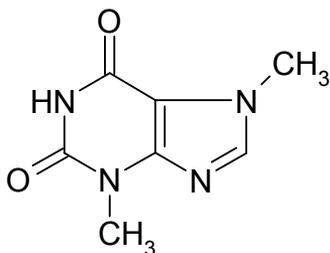
2-гидроксипиридин

2-пиридон

47. Кофеин и теобромин содержатся в чае, кофе, какао. Являются ли эти соединения ароматическими?

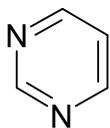


кофеин

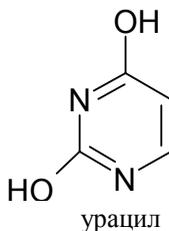


теобромин

48. Пиримидин является ароматическим гетероциклом, а 2,4-дигидропиримидин (урацил) существует в неароматических таутомерных формах. Дайте объяснение.

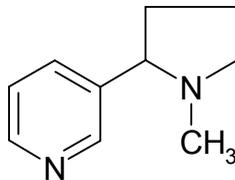


пиримидин

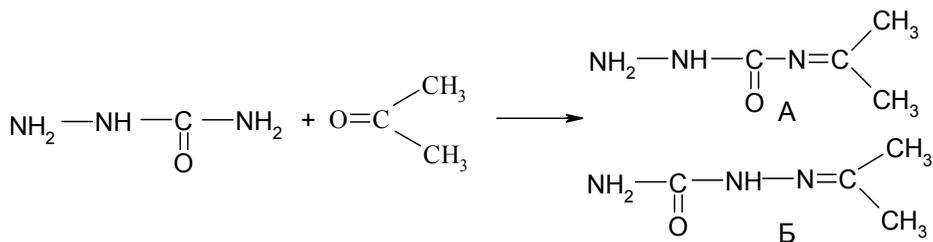


урацил

49. Является ли никотин ароматическим соединением? Укажите, в каком гибридном состоянии находятся атомы азота.



50. Аминогуанидин легко реагирует с альдегидами и кетонами, образуя продукты конденсации. Объясните, какой из продуктов А или Б получается при взаимодействии аминогуанидина с ацетоном:



51. Известно, что при нитровании нафталина эквимолярным количеством нитрующей смеси образуется мононитронафталин, а при действии двукратного избытка нитрующей смеси получается смесь динитронафталинов. Рассмотрите строение  $\sigma$ -комплексов данных реакций и объясните какие нитропроизводные нафталина получают в этой задаче.

## Библиографический список

1. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974.
2. Джонсон К. Уравнение Гаммета. – М.: Мир, 1977. – 240 с.
3. Терней А. Современная органическая химия. Т. 1-2. – М.: Мир, 1981.
4. Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4-х т. – М.: Мир, 1987.
5. Реутов О.А. , Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 1: Учебник – М.: Изд-во МГУ, 1999. – 560 с.
6. Реутов О. А. , Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Часть 2: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 1999. 624 с.
7. Реутов О.А. , Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 3: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2004. 544 с.
8. Реутов О.А. , Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 4: Учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2004. 726 с.
9. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 1: Учебник. – М.: Бином, 2013. 368 с.
10. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 2: Учебник. – М.: Бином, 2013. 517 с.
11. Травень В.Ф. Органическая химия. Т. 3: Учебник. – М.: Бином, 2013. 388 с.

12.Белобородов В.Л., Зурабян С.Э., Лузин А.П., Тюкавкина Н.А. Органическая химия. Книга 1. Основной курс. – Дрофа , 2002. 640 с.

13.Тюкавкина Н.А., Зурабян С.Э., Белобородов В.Л. и др: под ред. Тюкавкиной Н. А. Органическая химия. Книга 2. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2009. – 592 с.

14.Шабаров Ю.С. Органическая химия. – М.: Лань, 2011. 848 с.

15.Боровлёв И.В. Органическая химия. Термины и основные реакции. – М.: Бином, 2012. 359 с.