

*Кафедра химии имени профессоров
С.И. Афонского, А.Г. Малахова*

ФРОЛОВА Л.А., ЗАЙЦЕВ С.Ю.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цикл лекций

*для самостоятельной работы студентов бакалавриата,
обучающихся по направлениям подготовки
«Биология», «Биотехнология»*

Часть II

**Электронные эффекты
в органических соединениях**

Фролова Л. А., Зайцев С. Ю. Теоретические основы органической химии: Цикл лекций. – Часть II. «Электронные эффекты в органических соединениях». – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2014, 34 с.

Цикл лекций посвящен центральным вопросам теоретических основ современной органической химии: химической связи, электронным эффектам в органических соединениях, механизмам органических реакций. Цикл лекций представлен в 3-х частях.

В части I «Химическая связь в органических соединениях» (лекции № 1-4) рассмотрены характерные для органических веществ типы связей: ковалентная, донорно-акцепторная, ионная, водородная связь, межмолекулярные взаимодействия.

В части II «Электронные эффекты в органических соединениях» (лекции № 5-7) даны представления об индуктивных и мезомерных эффектах функциональных групп и структурных фрагментов молекул, показано влияние электронных эффектов на строение и свойства органических соединений.

В части III «Типы и механизмы органических реакций» (лекции № 8-11) приводятся характерные для органической химии способы классификации реакций, разобраны примеры типичных радикальных, нуклеофильных, электрофильных механизмов органических реакций.

Изложение теоретических представлений иллюстрировано схемами и уравнениями реакций, структурными формулами соединений, рисунками, справочными данными. В многочисленных примерах представлены самые различные классы органических соединений. После каждой из 3-х тем приведены вопросы, упражнения, тесты для контроля усвоения изучаемого материала.

Цикл лекций предназначен для самостоятельной работы студентов бакалавриата, обучающихся по направлениям подготовки "Биология", "Биотехнология", а также может быть использован студентами бакалавриата и специалитета, обучающимися по направлениям (специальностям) «Ветеринария», «Ветеринарно-санитарная экспертиза», «Зоотехния», «Товароведение» и др.

Авторы выражают благодарность канд. биол. наук Шапошникову М.Н. за помощь в подготовке данной работы к печати.

Рецензент: Кузнецова М.И., канд. биол. наук, доцент кафедры фармакологии и токсикологии ФГБОУ ВПО МГАВМиБ.

Утвержден учебно-методической комиссией ветеринарно-биологического факультета (протокол № 13 от 24.06.2014 г.).

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия в настоящее время – крупнейший и важный раздел современной химии. **Органическая химия – наука, изучающая органические соединения.** К ним относят соединения углерода с другими элементами. Поэтому органическую химию называют также химией соединений углерода.

Свойства и реакции органических соединений чрезвычайно разнообразны и сложны, число соединений огромно – более 10 млн и увеличивается ежегодно на 250–300 тысяч. Органические соединения имеют исключительное значение вследствие их многообразного практического применения, а также потому, что они являются структурной основой живых организмов и обеспечивают их жизнедеятельность.

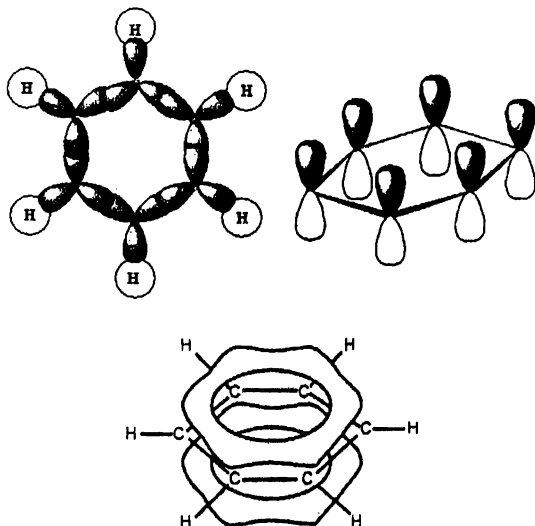
Понимание строения органических соединений различных классов, их реакционной способности, прогнозирование направления течения реакций и свойств продуктов базируется на теоретических основах органической химии.

Современная органическая химия широко привлекает электронные представления, а также достижения и методы ведущих областей физико-химической биологии. В то же время значительную роль сохраняют классические теории химии, в особенности теория строения органических соединений А.М. Бутлерова с ее основополагающими концепциями: взаимосвязи строения и свойств молекул, взаимного влияния атомов, роли изомерии.

В теоретической органической химии фундаментальными вопросами являются: «химическая связь», «электронные эффекты» и «механизмы органических реакций», позволяющие объяснить и предвидеть свойства и реакционную способность соединений, направление реакций, их особенности, получение веществ с заданными свойствами.

Электронные представления рассмотрены в данном цикле лекций на основе метода валентных схем (метод ВС).

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ



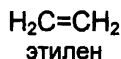
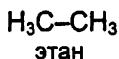
Л Е К Ц И Я 5. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ. ЭЛЕКТРОННЫЕ СМЕЩЕНИЯ. ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ

Составляющие молекулу атомы испытывают взаимное влияние, передающееся с помощью электронных эффектов.

Электронные эффекты – смещение, перераспределение электронной плотности в молекуле.

Электронные эффекты характеризуют способность заместителей передавать свое влияние по цепи ковалентно связанных атомов, что приводит к поляризации связей и перераспределению электронной плотности.

В симметричных молекулах электронная плотность равномерно распределяется между атомами. Например, в молекулах этана, этилена углерод-углеродная ковалентная связь неполярна, электронная плотность связи симметрично локализована между атомами углерода.

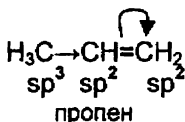


В несимметричных молекулах ковалентные связи полярны, электронная плотность связей смещается к более электроотрицательным атомам, проявляются электронные эффекты атомов и атомных групп.

Например, в молекуле бромметана электроны, образующие σ -связь углерод-бром, смещены к более электроотрицательному атому брома:



В молекуле алкена с концевой двойной связью электронная плотность по одинарной σ -связи смещается от атома углерода C_{sp^3} к более электроотрицательному атому углерода C_{sp^2} при двойной связи, а подвижная π -связь в результате этого «толчка» смещается к крайнему атому молекулы:



В обоих примерах проявились электронные эффекты, выражающие взаимное влияние атомов.

В зависимости от строения молекулы проявляется два вида электронных эффектов – индуктивный и мезомерный.

Индуктивным эффектом называется смещение электронной плотности в молекуле вдоль σ -связи под влиянием заместителя.

(Другой вариант определения: Индуктивный эффект – передача электронного влияния заместителя по цепи σ -связей.)

Индуктивный эффект обозначается **J** и показывается в формулах **прямой стрелкой**, указывающей направление смещения электронов.

Мезомерным эффектом называется перераспределение электронной плотности в молекуле с участием π -связей.

(Другой вариант определения: Мезомерный эффект – передача электронного влияния заместителей в сопряженной (делокализованной) системе.)

Мезомерный эффект обозначается **M** и показывается в формулах **изогнутой стрелкой**, указывающей направление смещения электронов.

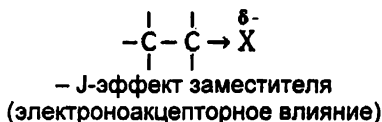
Электронные эффекты лежат в основе современной трактовки учения А.М.Бутлерова о взаимном влиянии атомов в молекуле и являются важным фактором, определяющим реакционную способность соединений и направление течения реакций.

Положительные и отрицательные электронные эффекты заместителей

Знак электронного эффекта заместителя рассматривается относительно углеродной цепи молекулы.

Отрицательный электронный эффект (–J, –M): заместитель оттягивает электронную плотность на себя из углеродной цепи. При этом электронная плотность в цепи понижается, а на заместителе возникает частичный отрицательный заряд.

Такой заместитель называется *электроноакцепторным (ЭА)*.

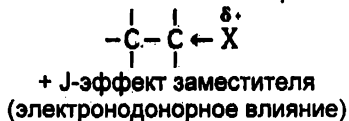


Например, в молекуле метанола группа –ОН, содержащая атом кислорода и обладающая высокой электроотрицательностью, проявляет отрицательный индуктивный эффект и является электроноакцепторным заместителем:

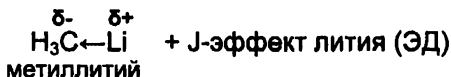


Положительный электронный эффект (+J, +M): заместитель отталкивает от себя электронную плотность на углеродную цепь. При этом электронная плотность в цепи повышается, а на заместителе появляется частичный положительный заряд.

Такой заместитель называется *электронодонорным (ЭД)*.



Например, металлы в металлоорганических соединениях проявляют положительный индуктивный эффект и являются электронодонорными заместителями.



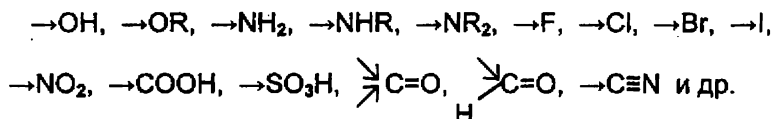
У мезомерных эффектов заместителей знак определяется аналогично индуктивному эффекту – по отношению к углерод-

ной цепи, по направлению смещения электронной плотности и частичному заряду, возникающему на заместителе.

Индуктивный эффект

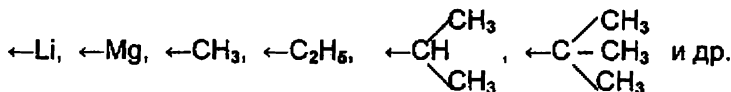
Отрицательный индуктивный эффект (–J) проявляет большинство функциональных групп органических соединений, т.к. они содержат атомы с высокой электроотрицательностью: O, N, S и др. Кроме того, во многих функциональных группах содержатся кратные связи (двойные и тройные), обладающие повышенной электронной плотностью по сравнению с одинарными связями.

Примеры групп, проявляющих отрицательный индуктивный эффект (–J)



Положительный индуктивный эффект (+J) проявляют атомы металлов и предельные углеводородные радикалы – алкилы. +J-эффект алкильных групп возрастает с увеличением числа атомов углерода и разветвленности. Индуктивный эффект атома водорода и соответственно полярность связи C–H условно приняты за 0.

Примеры групп, проявляющих положительный индуктивный эффект (+J)

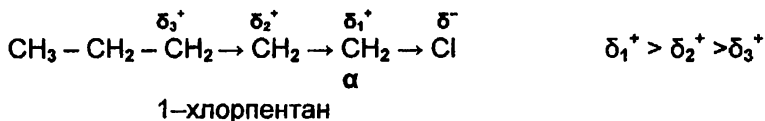


Индуктивный эффект обладает двумя важными свойствами: затуханием и аддитивностью.

Затухание индуктивного эффекта

Индуктивный эффект заместителя распространяется на несколько близлежащих атомов углеродной цепи. По цепи σ -связей индуктивный эффект передается с затуханием (ослаблением). Наиболее сильно действие эффекта проявляется на α -угле-

родном (ближайшем) атоме цепи по отношению к заместителю. Затем из-за слабой поляризуемости (малой подвижности) σ -связи эффект затухает и к четвертому углеродному атому его действие прекращается.



Таким образом, заместители вызывают поляризацию не только «своей», но и соседних σ -связей, постепенно ослабляя влияние.

Аддитивность индуктивных эффектов

Индуктивные эффекты аддитивны, т.е. суммируются.

Рассмотрим это явление на примере хлоруксусных кислот. Если сравнить их кислотность, то видно, как с увеличением числа атомов хлора, замещающих атомы водорода в радикале CH_3- , закономерно усиливаются кислотные свойства молекул.

Уксусная кислота CH_3COOH – слабый электролит. Атомы хлора, появляясь в радикале CH_3- , оттягивают на себя электронную плотность от группы $-\text{COOH}$ и увеличивают подвижность атома водорода в ней, т.е. способность к диссоциации. Поэтому монохлоруксусная кислота CH_2ClCOOH – более сильная кислота, чем CH_3COOH ; дихлоруксусная кислота CHCl_2COOH – еще более сильная, а относительно трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH известно, что по кислотности она близка к соляной кислоте HCl .

Аналитически усиление кислотности выражается в уменьшении показателя константы диссоциации pK_a .



Константа диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}$$

Показатель константы

$$\text{pK}_a = -\lg K_a$$

Для уксусной кислоты $K_a=1,8 \cdot 10^{-5}$, $pK_a=4,75$.

Чем сильнее кислота, тем больше ионов в растворе, больше числитель в формуле для K_a , больше абсолютная величина K_a и меньше показатель pK_a (табл. 3).

Таблица 3

pK_a уксусной кислоты и ее хлорпроизводных

Кислота		pK_a
Уксусная кислота CH_3COOH	$H_3C - COOH$	4,75
Монохлоруксусная кислота $CH_2ClCOOH$	$Cl \leftarrow CH_2 - COOH$	2,86
Дихлоруксусная кислота $CHCl_2COOH$	$Cl \leftarrow CH - COOH$ \downarrow Cl	1,29
Трихлоруксусная кислота CCl_3COOH	Cl \uparrow $Cl \leftarrow CH - COOH$ \downarrow Cl	0,9

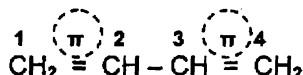
Лекция 6. МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ. СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ

Мезомерный эффект, или эффект сопряжения – перераспределение (делокализация) электронной плотности в системе с участием π -связей.

Мезомерные эффекты возникают в сопряженных системах. Сопряженные системы – молекулы или частицы, в которых чередуются одинарные и кратные связи. Например, бутадиен-1,3: $CH_2=CH-CH=CH_2$. Сопряжение в более общем виде – чередование π -связей (или замкнутых π -систем) с избытком или недостатком электронной плотности.

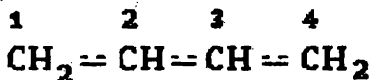
Бутадиен-1,3. π , π -Сопряжение

Пример сопряженной системы – бутадиен-1,3, в котором две двойные связи расположены через одну одинарную связь. Это π, π -сопряжение.



π,π-Сопряжение – тип сопряжения, когда две или более кратных связей чередуются с одинарными связями.

В бутадиене-1,3 связи вступают в сопряжение, электронная плотность перераспределяется, вместо локального расположения двух π-связей по концам молекулы возникает единая π-система, охватывающая все 4 атома углерода. Поэтому молекулу бутадиена-1,3 иногда графически изображают **формулой с нецелочисленными связями** (делокализованные связи обозначают пунктиром):



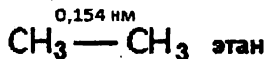
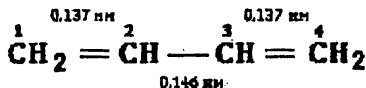
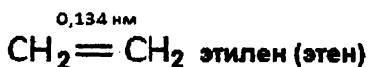
Таким образом, сопряжение – особый вид взаимного влияния атомов.

Сопряжение (мезомерия, от греч. mesos – средний) – явление выравнивания, делокализации связей в молекуле, частице.

Выравнивание электронной плотности происходит по всей цепи сопряжения, без затухания.

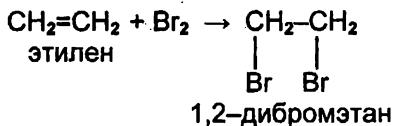
Доказательством сопряжения в бутадиене-1,3 является особенность его физических свойств – изменение длин связей.

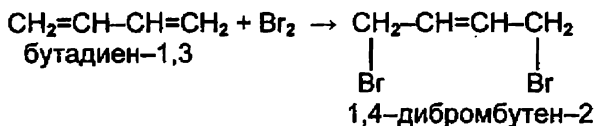
Изолированная двойная связь в этилене, алкенах имеет длину 0,134 нм; одинарная связь в алканах имеет длину 0,154 нм. В бутадиене-1,3 две двойные связи сблизилась в результате сопряжения и удлиннились, стали равны по 0,137 нм, а центральная связь между вторым и третьим углеродными атомами стала короче и составила 0,146 нм.



бутадиен-1,3

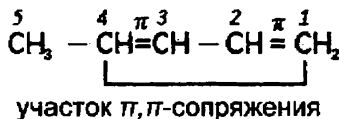
Наличие единой π-системы в бутадиене-1,3 проявляется в его химических свойствах: для него наиболее характерны реакции присоединения одной молекулы реагента по типу 1,4-присоединения, т.е. по концам единой π-системы.



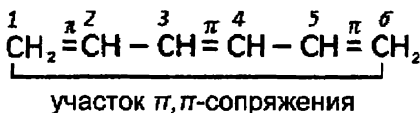


Бутадиен-1,3 является характерным примером π, π -сопряженной системы.

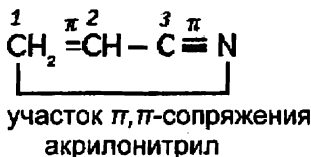
Примеры π, π -сопряженных систем



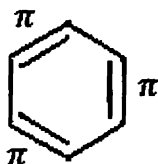
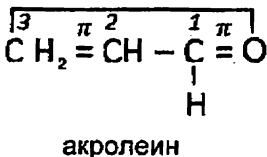
пентадиен-1,3



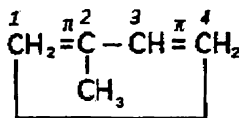
гексатриен-1,3,5



участок π, π -сопряжения



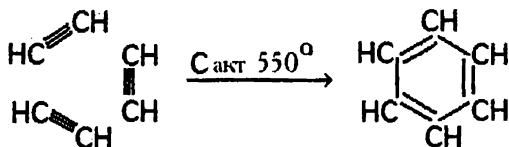
участок π, π -сопряжения –
весь цикл
бензол



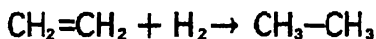
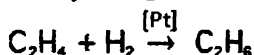
участок π, π -сопряжения
изопрен

Бензол. π, π -Сопряжение

Когда молекула бензола образуется из трех молекул ацетилена, происходит образование замкнутой сопряженной системы с чередующимися тремя двойными и тремя одинарными связями.

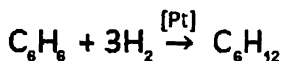


Непределённость молекулы бензола в три двойные связи подтверждается реакцией его гидрирования: бензол присоединяет 3 молекулы H_2 .

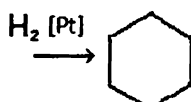


этилен

этан



бензол



циклогексан

В молекуле бензола происходит полное круговое сопряжение, электронная плотность выравнивается, возникает единая равномерная π -система, охватывающая все 6 атомов углерода; все длины связей между атомами углерода одинаковые – по 0,139 нм. Возникает система с замкнутой цепью π, π -сопряжения.

Поэтому молекулу бензола графически изображают не только формулой Кекуле, но и формулой с нецелочисленными связями.



Формула Кекуле



Формула с нецелочисленными
связями

или



Пространственное расположение σ - и π -связей в бензоле см. на стр. 4 данной части цикла лекций.

Устойчивость сопряженных систем

Образование сопряженной системы – энергетически выгодный процесс, т.к. при делокализации электронов увеличивается степень перекрывания орбиталей, электронная плотность рас-

полагается более симметрично, понижается свободная энергия молекулы, что приводит к ее стабилизации.

Для бензола энергия делокализации (энергия сопряжения) равна 150 кДж/моль, т.е. реальная молекула бензола на 150 кДж/моль устойчивее, чем если бы ее структура соответствовала формуле Кекуле – имела бы строго три двойные и три одинарные связи.

Для бутадиена-1,3 эта энергия составляет 15 кДж/моль.

Энергия сопряжения и соответственно термодинамическая устойчивость соединения возрастают с увеличением длины сопряженной цепи.

Ненаправленный мезомерный эффект в сопряженных системах без заместителей

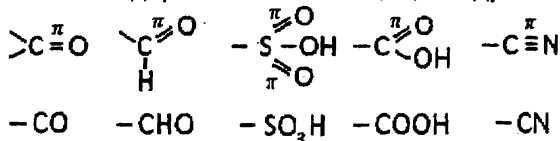
Выравнивание электронной плотности в бутадиене-1,3 и бензоле представляет собой проявление мезомерного эффекта. В данном случае мезомерный эффект не имеет знака и является ненаправленным – делокализованная электронная плотность распределяется в молекуле симметрично.

Итак, в π,π-сопряженных системах с углеродной цепью без заместителей имеет место ненаправленный мезомерный эффект М.

В сопряженных системах с заместителями, в зависимости от их свойств, мезомерный эффект имеет знак и направлен к заместителю (–М заместителя) или от заместителя (+М заместителя).

Отрицательный мезомерный эффект (–М) в π,π-сопряженных системах с заместителями

Если в π,π-сопряженной системе появляются функциональные группы, то они, как правило, имеют высокую электроотрицательность за счет содержания атомов О, N, S и др.

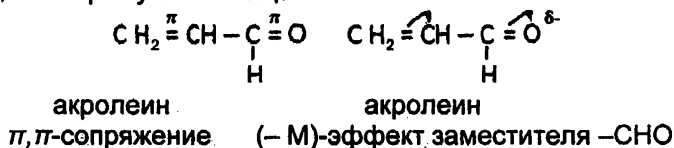


В таком случае на участке π,π-сопряжения, наряду с выравниванием (делокализацией) электронной плотности происходит ее одностороннее смещение к заместителю. Заместитель при

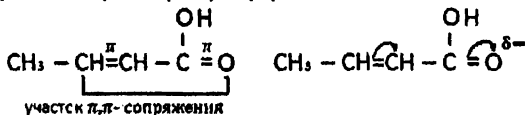
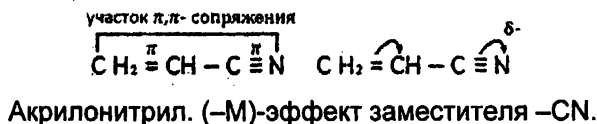
этом оказывает на цепь отрицательный мезомерный эффект (–M) и электроноакцепторное влияние.

Например, в акролеине карбонильная группа $>C=O$, имеющая π -связь и входящая в состав π, π -сопряжения, проявляет отрицательный мезомерный эффект по отношению к углеродной цепи с фрагментом $>C=C<$.

Направление смещения электронной плотности показывают изогнутыми стрелками, идущими от середины π -связи к тому атому, к которому она смещается.

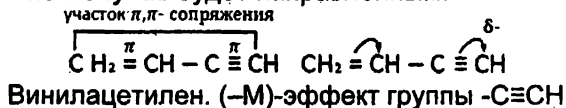


Примеры (–M)-эффектов при π, π -сопряжении



Кротоновая кислота. (–M)-эффект заместителя $-\text{COOH}$

Примером молекулы с отрицательным мезомерным эффектом является также винилацетилен. Он не содержит атомов O, N, S, но углерод в состоянии sp -гибридизации (при тройной связи) более электроотрицателен, чем углерод в состоянии sp^2 -гибридизации (при двойной связи), поэтому мезомерный эффект в данном случае будет направленным:

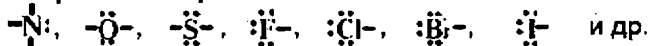


Итак, отрицательный мезомерный эффект (–M) наблюдается в π, π -сопряженной системе при наличии π -объекта, обладающего повышенной электроотрицательностью. Такая группа будет притягивать к себе делокализованную электронную плотность и оказывать электроноакцепторное действие.

Положительный мезомерный эффект в p,π-сопряженных системах

Наряду с характерным типом π,π-сопряжения в органических соединениях распространен также тип сопряжения p,π.

p,π-Сопряжение – это такой тип сопряжения, когда кратные связи чередуются с атомами, имеющими неподеленные электронные пары.

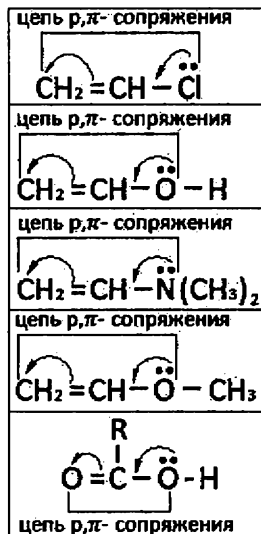


p-Орбиталь с неподеленной электронной парой вступает в сопряжение с орбиталями π-связи, происходит выравнивание электронной плотности, что свидетельствует о наличии мезомерии.

Заместитель, отдающий свою электронную пару в общее сопряжение, проявляет положительный мезомерный эффект (+M). На заместителе возникает частичный положительный заряд δ+, он проявляет электронодонорное действие.



Примеры +M-эффектов при p,π-сопряжении



Винилхлорид +M-эффект атома Cl

Виниловый спирт +M-эффект группы –OH

Диметилвиниламин
+M-эффект группы –N(CH₃)₂

Винилметиловый эфир
+M-эффект группы –OCH₃

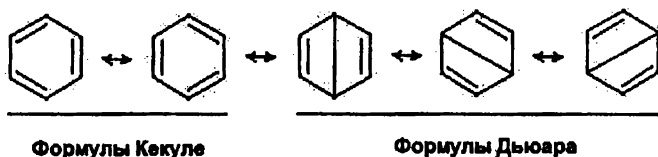
Карбоновая кислота
+M-эффект группы –OH

Итак, положительный мезомерный эффект (+M) наблюдается в р,π-сопряженной системе, содержащей в цепи сопряжения атом с неподеленной электронной парой.

Резонансные структуры сопряженных систем

Согласно теории резонанса (мезомерии), в сопряженных системах реальные молекулы и частицы представляют собой гибрид из некоторых предельных структур, в которых отдельные связи и заряды локализованы в определенных участках соединения. Поскольку в реальной сопряженной молекуле связи выровнены, делокализованы, то ее строение можно выразить только набором таких предельных формул, соединив эти формулы знаком мезомерии (\leftrightarrow). Двусторонняя стрелка имеет смысл «между».

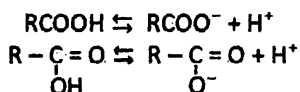
Например, три локальные двойные связи в молекуле бензола можно представить расположенными несколькими способами:



Поскольку в реальной молекуле бензола электронная плотность максимально выровнена (все шесть углерод-углеродных связей имеют одинаковую длину), ни одна из этих формул не подходит для описания структуры бензола, но если взять этот полный набор предельных формул, то он передает представление о связях в бензоле как о среднем положении между этими формулами.

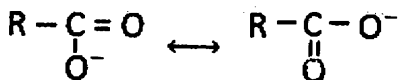
Возможные предельные формулы для каждой молекулы называют резонансными структурами, или крайними, граничными, каноническими структурами данной молекулы.

Характерный пример – карбоксилат-анион, образующийся при диссоциации карбоновой кислоты.



В карбоксильной части данного аниона установлены одинаковые длины связей между атомом углерода и каждым из ато-

мов кислорода, и одинаковые заряды на атомах кислорода. Поэтому для него резонансные структуры будут выглядеть так:



Знак (\longleftrightarrow) означает, что распределение π -связи и отрицательного заряда в действительности выровнено между тремя атомами: O, C, O.

Наряду с резонансными структурами для сопряженных систем применяют способ их изображения с помощью нецелочисленных связей и зарядов, показывая делокализацию π -связей пунктиром, а заряды в цепи сопряжения указывают, рассредоточив по нескольким атомам или как принадлежащие всей сопряженной частице в целом.

Примеры нецелочисленных связей

	Одна из резонансных структур	Формула с нецелочисленными связями
Бутадиен-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2==\text{CH}==\text{CH}==\text{CH}_2$
Карбоксилат-анион		
Бензол		
Аллильный катион	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	$\text{CH}_2==\text{CH}==\text{CH}_2^+$ или $[\text{CH}_2==\text{CH}==\text{CH}_2]^+$

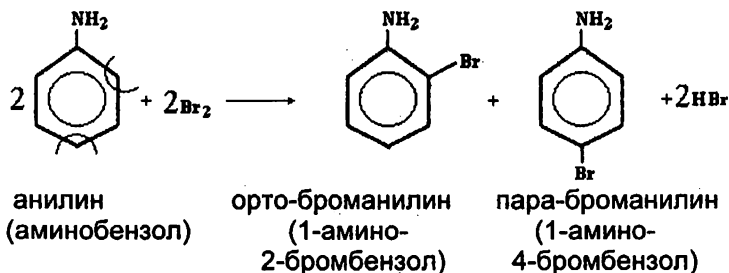
Такие формулы более точно передают распределение химических связей в сопряженной системе, но неудобны для написания химических реакций. Поэтому в органической химии чаще

используют какую-либо резонансную структуру сопряженной молекулы или частицы, но для полного описания ее свойств безусловно учитывают реальное распределение связей и зарядов.

Ориентирующее влияние заместителей в бензольном ядре с позиций электронных эффектов

Заместители в бензольном ядре делятся на две большие группы.

Заместители первого рода являются орто-, пара-ориентантами и направляют частицы реагентов в орто- и пара-положения бензольного ядра:

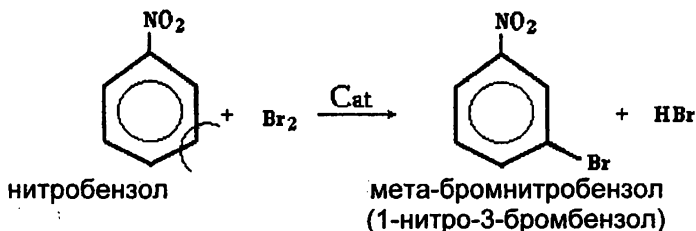


К заместителям первого рода относятся, как правило, функциональные группы, не содержащие кратных связей:

$-\text{CH}_3$ и др. R, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$ и др.

Заместители первого рода активируют бензольное ядро и облегчают в нем реакции электрофильного замещения.

Заместители второго рода являются мета-ориентантами и направляют частицы реагентов в мета-положение бензольного ядра:



К заместителям второго рода относятся, как правило, функциональные группы, содержащие кратные связи:



Заместители второго рода уменьшают активность бензольного ядра и затрудняют реакции электрофильного замещения в ядре.

Для объяснения вышеприведенных свойств у производных бензола необходимо подойти с электронных позиций.

Реакции электрофильного замещения по ядру основаны на взаимодействии реагента – электрофила (положительной частицы) с наиболее отрицательными участками ядра. Поэтому, чтобы понять ориентирующее действие заместителей в производных бензола, необходимо выяснить, какие участки бензольного ядра оказываются наиболее отрицательными в случае каждого отдельного заместителя.

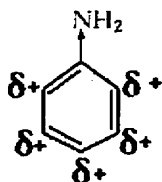
Любой заместитель взаимодействует с бензольным ядром двояко: оказывает на него индуктивное влияние ($\pm J$) и, кроме того, участвует в сопряжении с π -системой ядра ($\pm M$). Поэтому необходимо рассмотреть три позиции: а) индуктивный и б) мезомерный эффекты заместителя и в) их суммирующее влияние на бензольное ядро.

В качестве заместителя первого рода рассмотрим влияние аминогруппы $-\text{NH}_2$ на ядро.

Ориентирующее действие группы $-\text{NH}_2$ (заместитель 1-го рода)

а) Индуктивный эффект NH_2 ($-J$)

Индуктивный эффект группы $-\text{NH}_2$ является отрицательным



$-J$ - эффект
заместителя NH_2

($-J$), так как электроотрицательность атома азота выше электроотрицательности соединенного с ним атома углерода C_{sp^2} бензольного ядра. Следовательно, электронная плотность из ядра будет перемещаться к заместителю $-\text{NH}_2$, а

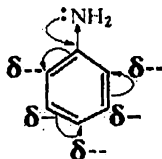
на атомах углерода ядра возникает недостаточность электронной плотности $\delta+$.

б) Мезомерный эффект NH_2 (+M)

Атом азота в группе $-\text{NH}_2$ имеет неподеленную электронную пару и составляет с π -системой ядра (через одну одинарную связь) цепь сопряжения типа р, π . Как было разобрано ранее, в таком случае заместитель подает орбиталь с неподеленной электронной парой в цепь сопряжения и проявляет положительный мезомерный эффект (+M).

Установлено, что при взаимодействии любого заместителя с ароматическим бензольным ядром по мезомерному эффекту (эффекту сопряжения) наиболее значительные изменения зарядов происходят в орто- и пара-положениях ядра по отношению к заместителю.

В данном случае, под влиянием +M группы $-\text{NH}_2$, электронная плотность в бензольном ядре повышается, преимущественно в орто- и пара-положениях.



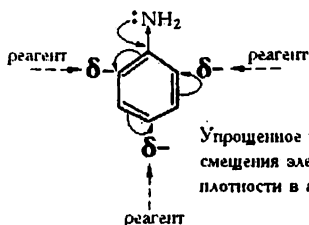
+M- эффект
заместителя NH_2
(ρ , π - сопряжение)

в) Результирующее влияние электронных эффектов NH_2 (электронодонорное, орто-, пара-ориентант).

У группы $-\text{NH}_2$ разные знаки индуктивного ($-J$) и мезомерного (+M) эффектов, но мезомерный эффект значительно превышает индуктивный: $+M \gg -J$.

Поэтому главное влияние на характер распределения электронной плотности в ядре окажет +M группы $-\text{NH}_2$ и будет лишь немного ослаблен индуктивным эффектом противоположного знака.

В результате заместитель $-\text{NH}_2$ является электронодонорной



группой и увеличивает активность ядра. Наиболее отрицательные участки в ядре: орто- и пара- положения, поэтому $-\text{NH}_2$ является орто-, пара-ориентантом в реакциях электрофильного замещения анилина.

Группа $-\text{NH}_2$ – типичный заместитель первого рода в бензольном ядре. Совершенно аналогичные электронные эффекты проявляет группа OH в феноле (см. стр. 22).

Ориентирующее действие радикалов у гомологов бензола

Алкильные радикалы R, например CH_3 в толуоле $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, являются заместителями первого рода – орто-, пара-ориентантами, за счет положительного мезомерного эффекта (+M) и положительного индуктивного эффекта (+J). Тип сопряжения: σ , π , называемый гиперконъюгацией (сверхсопряжением).

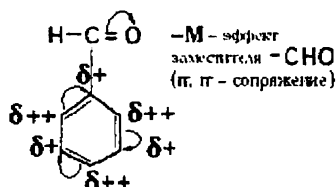
Ориентирующее действие группы СНО (заместитель 2-го рода)

а) Индуктивный эффект СНО (–J)

В молекуле бензальдегида $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$ индуктивный эффект группы —CHO является отрицательным, так как наличие π -связи и атома кислорода сообщает ей более высокую электроотрицательность по сравнению с атомом углерода $\text{C}_{\text{ар}}$ бензольного ядра. Следовательно, электронная плотность из ядра перемещается к заместителю —CHO , на атомах углерода ядра возникает недостаточность электронной плотности δ^+ (как у $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

б) Мезомерный эффект СНО (–M)

π -Связь в заместителе и расположенная через одну одинарную связь π -система бензольного ядра составляют цепь π, π -сопряжения. π -Электроны кратной связи заместителя вступают



в сопряжение с π -электронами бензольного ядра. Как было рассмотрено ранее, если в π, π -сопряжении имеется заместитель с электроотрицательным атомом (здесь атом кислорода группы —CHO), то заместитель притягивает

к себе делокализованную электронную плотность и проявляет отрицательный мезомерный эффект (–M). При этом бензольное ядро обедняется электронной плотностью, преимущественно в орто- и пара-положениях.

в) Результирующее влияние электронных эффектов СНО

(электроноакцепторное, мета-ориентант).

У группы —CHO знаки индуктивного (–J) и мезомерного (–M) эффектов совпадают, поэтому результирующее влия-



ние заместителя основано на мезомерном эффекте и усилено индуктивным эффектом.

Распределение электронной плотности в ядре таково, что наименее положительными (т.е. как бы более отрицательными) являются мета-положения. $-\text{CHO}$ является электроноакцепторной группой, затрудняет электрофильные реакции бензольного ядра и является мета-ориентантом.

Бензальдегид – типичный заместитель второго рода в бензольном ядре.

Таблица 4

Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Электронодонорное (ЭД), электроноакцепторное (ЭА) влияние
	индуктивный	мезомерный	
Алкильные группы (R)	+J	+M	ЭД (+J, +M)
$-\text{OH}$	$-J$	+M	ЭД (+M > $-J$)
$-\text{NH}_2$	$-J$	+M	ЭД (+M > $-J$)
$-\text{OR}(\text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5 \text{ и др})$	$-J$	+M	ЭД (+M > $-J$)
$-\text{NHR}, -\text{NR}_2$	$-J$	+M	ЭД (+M > $-J$)
$-\text{SH}$	$-J$	+M	ЭД (+M > $-J$)
$-\text{Hal}(-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I})$	$-J$	+M	ЭА ($-J$ > +M)
$-\text{NO}_2$	$-J$	$-M$	ЭА ($-J, -M$)
$>\text{C}=\text{O}$	$-J$	$-M$	ЭА ($-J, -M$)
$-\text{COOH}$	$-J$	$-M$	ЭА ($-J, -M$)
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-J$	$-M$	ЭА ($-J, -M$)

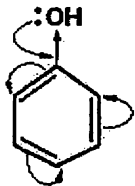
Лекция 7. Влияние электронных эффектов на свойства соединений и направление реакций

Пример 1. Взаимное влияние гидроксигруппы и бензольного ядра в феноле

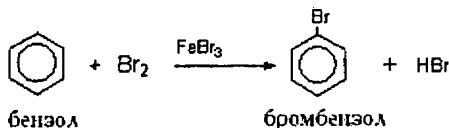
а) Влияние группы $-\text{OH}$ на свойства бензольного ядра

В результате индуктивного ($-J$) и мезомерного (+M; +M > $-J$) эффектов группы $-\text{OH}$ по отношению к бензольному ядру, группа $-\text{OH}$ является электронодонорным заместителем, посылает

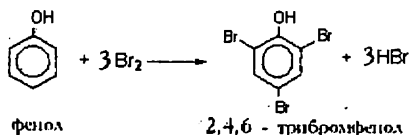
электронную плотность на ядро, активирует ядро в реакциях электрофильного замещения. Гидрокси-группа является заместителем первого рода – орто-, пара-ориентантом.



Если сравнить свойства бензольного ядра в незамещенном бензоле и в феноле, обнаруживается большая разница. Незамещенный бензол вступает в реакции с большим трудом, в жестких условиях, в присутствии катализаторов, и образует монозамещенные продукты. Например, бромирование бензола:



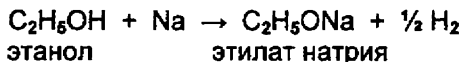
Бромирование фенола осуществляется легко, бромной водой, без катализаторов, и образуются моно-, ди- и трехзамещенные продукты:



Активация ядра и направление реагента в орто- и пара- положения обусловлены электронными эффектами заместителя – группы –ОН.

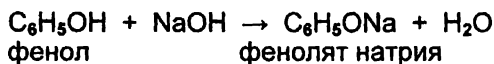
б) Влияние бензольного ядра на свойства группы –ОН

В составе спиртов RОН подвижность атома водорода в группе –ОН невелика, его можно заместить только в жестких условиях, например, действием активных щелочных металлов:



Действием щелочей на одноатомные спирты реакция не осуществляется.

В феноле аналогичная реакция замещения атома Н в группе –ОН проходит легко, в мягких условиях, под действием щелочей в водных растворах:

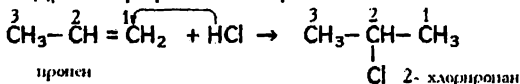


Причина такой активности: в феноле за счет электронных эффектов электронная плотность оттягивается на бензольное ядро от группы $-\text{OH}$, и подвижность атома водорода резко повышается. Известно, что в отличие от спиртов фенолы обладают кислотными свойствами; тривиальное название фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – карболовая кислота.

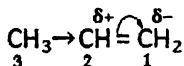
Пример 2. Правило Марковникова с позиций электронных эффектов

Правило Марковникова: при взаимодействии водородсодержащих реагентов HX с несимметричными алкенами водород присоединяется к более гидрированному атому углерода.

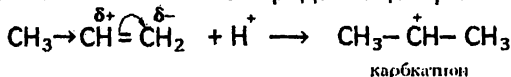
Например, гидрохлорирование пропена:



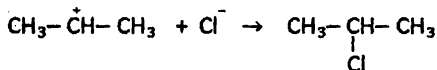
Основой такого направления действия реагента являются электронные эффекты в молекуле пропена. Метильный радикал $\text{CH}_3\cdot$ оказывает положительный индуктивный эффект (+I), является электронодонором. Под его влиянием подвижная π -связь поляризуется и смещается к противоположному концу молекулы. На первом углеродном атоме возникает частичный отрицательный заряд δ^- , а на втором атоме углерода – частичный положительный δ^+ заряд.



При протекании промежуточных стадий механизма реакции взаимодействия HCl с пропеном, ион H^+ хлороводорода присоединяется к первому атому углерода, как имеющему отрицательный заряд. Возникает устойчивый карбокатион с симметричным расположением положительного заряда на центральном атоме.



И затем уже к центральному атому присоединяется ион Cl^- хлороводорода, образуется конечный продукт реакции.



В итоге присоединение HCl к пропену произошло по правилу Марковникова.

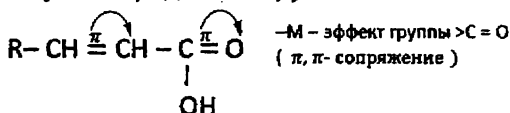
Пример 3. Особенности присоединения к производным алкенов

Классическое правило Марковникова строго применимо к непредельным углеводородам. В случае производных непредельных углеводородов необходимо рассматривать электронные эффекты в соединении для прогнозирования направления присоединения реагента по кратным связям.

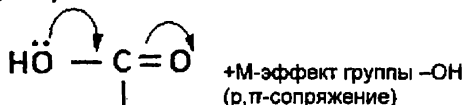
Например, гидратация (взаимодействие с водой) α , β -ненасыщенных кислот в кислой среде.



В α,β -ненасыщенной карбоновой кислоте имеет место π,π -сопряжение π -связи радикала с π -связью в функциональной группе $-\text{COOH}$. За счет отрицательного мезомерного эффекта ($-M$) карбонильной группы $>\text{C}=\text{O}$ электронная плотность перемещается к атому кислорода этой группы:

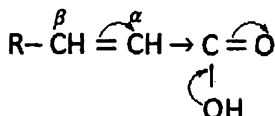


Данное смещение усиливается еще одним участком сопряжения (p,π): группа $-\text{OH}$ за счет неподеленной электронной пары «своего» атома кислорода вступает в p,π -сопряжение с π -связью карбонила и оказывает положительный мезомерный эффект ($+M$), дополнительно смещая электронную плотность на атом кислорода карбонила:

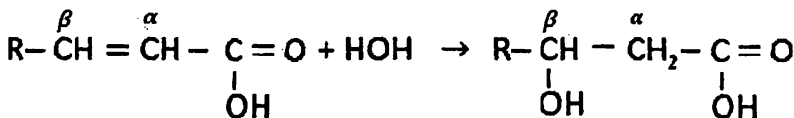


Кроме того, вся карбоксильная функциональная группа $-\text{COOH}$ имеет значительный отрицательный индуктивный эффект ($-I$) за счет π -связи и двух атомов кислорода.

В итоге электронная плотность в цепи сопряжения сильно смещена к карбонильному кислороду, α -углеродный атом оказывается более отрицательным, а β -углеродный атом менее отрицательным.



При взаимодействии с молекулой HOH ион H^+ воды присоединяется к $\alpha\text{-C}$, а группа -OH к $\beta\text{-C}$.



α, β — ненасыщенная карбоновая кислота

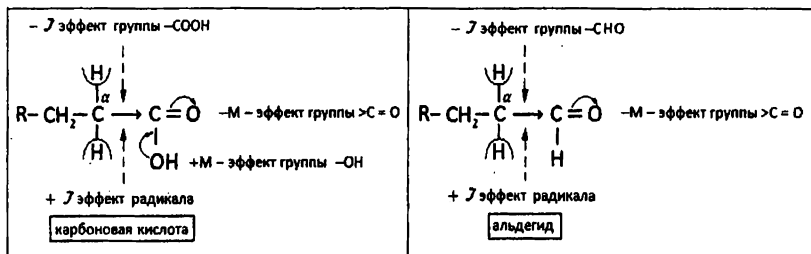
β — оксикислота

Этот процесс имеет важное биологическое значение в организме и называется в биохимии β -окислением ненасыщенных жирных кислот.

Пример 4. Подвижность атомов водорода у α -углеродных атомов в кислородсодержащих органических соединениях (реакции по радикалу)

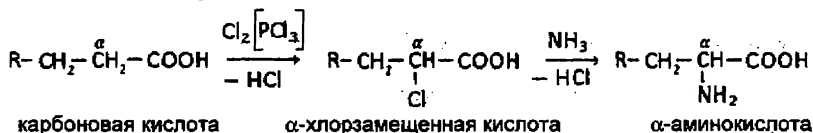
В кислородсодержащих органических соединениях (карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны и др.) водородные атомы углеродных радикалов подобны атомам водорода в алканах. Исключение составляют атомы водорода, расположенные у α -углеродного атома (непосредственно связанного с кислородсодержащей группой).

За счет индуктивных и мезомерных эффектов электронная плотность оттягивается на кислородсодержащую группу, и атомы водорода у $\alpha\text{-C}$ получают подвижность и способны легко замещаться.



Реакции кислородсодержащих соединений по радикалу характеризуют особенности химических свойств соединений и дают много ценных продуктов.

Например, галогенирование карбоновых кислот дает возможность легко получить α -аминокислоты:



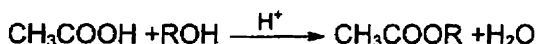
На подвижности атомов водорода при α -углеродном атоме основана известная качественная йодоформная реакция на карбонильные соединения, широко применяемая в клиническом анализе в медицине и ветеринарии.

Знание электронных эффектов – это путь к оценке и прогнозированию химических свойств и реакционной способности соединений в органической и, что особенно важно, в биологической химии, как ключ к пониманию процессов в живом организме.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

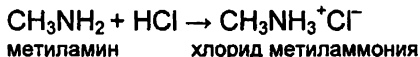
Наряду с электронными эффектами, на реакционную способность молекул могут оказывать влияние **пространственные (стерические) эффекты**. Пространственные эффекты, или пространственные затруднения – это определенное расположение групп атомов в пространстве, затрудняющее подход реагентов к реакционному центру молекулы. Геометрия молекулы с громоздкими, объемными атомными группировками препятствует проявлению электронных эффектов.

Например, реакция этерификации уксусной кислоты протекает с различной скоростью в зависимости от строения радикала спирта.

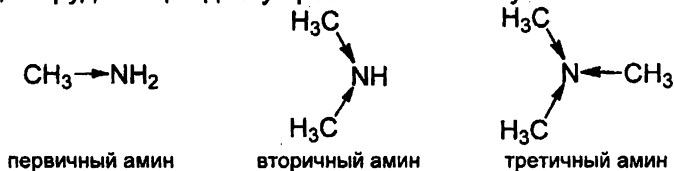


R	CH ₃ —	C ₂ H ₅ —	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{HC}— \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}_3—\text{C}— \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
Относительная скорость реакции	100	60	15	1

Другой пример. Амины – органические производные аммиака, проявляют основные свойства в водной среде и образуют соли с кислотами.



Алкильные группы аминов за счет +J-эффекта повышают основность: первичные амины и особенно вторичные амины – более сильные основания, чем аммиак. У третичных аминов основность низкая вследствие экранирующего влияния трех радикалов, затрудняющих доступ реагентов к атому азота.



Поскольку заместители имеют реальные объемные размеры, пространственные эффекты часто проявляются в форме препятствий, не позволяющих реагирующим частицам подойти друг к другу. В этом случае реакционная способность того или иного участка молекулы определяется не столько характером распределения электронной плотности, сколько размерами и пространственным расположением отдельных групп или фрагментов молекулы. Эти факторы имеют большое значение в протекании реакций в живых системах и в проявлении биологического действия органических соединений. Ввиду сложного строения органических соединений, стерические факторы приходится также особо учитывать при разработке и изучении терапевтических средств.

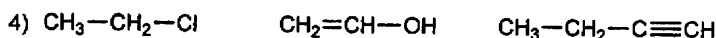
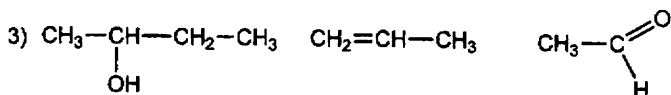
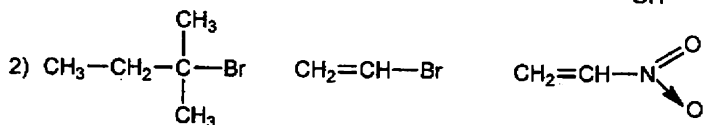
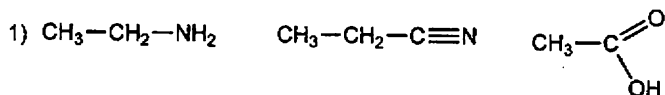
ВОПРОСЫ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ПО ТЕМЕ II «ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ»

1. Дать определение понятий, привести примеры:

- электронный эффект
- положительный электронный эффект

- отрицательный электронный эффект
- индуктивный эффект
- сопряжение (мезомерия)
- нецелочисленные связи
- сопряженная система
- мезомерный эффект направленный
- мезомерный эффект ненаправленный
- π , π -сопряжение
- p , π -сопряжение
- σ , π -сопряжение
- резонансные структуры
- заместитель 1-го рода в бензольном ядре
- заместитель 2-го рода в бензольном ядре
- орто-, пара-ориентант
- мета-ориентант
- пространственные эффекты.

2. Указать направление индуктивных и мезомерных эффектов, тип сопряжения и участки сопряжения в приведенных молекулах. Указать электронодонорные и электроноакцепторные заместители.



5. Отрицательный мезомерный эффект заместителя имеет место в молекулах:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1) бутадиен-1,3 | 3) пропеналь |
| 2) бромбензол | 4) акрилонитрил |

6. Отрицательный мезомерный эффект заместителя имеет место в молекулах:

- | | |
|------------|---------------------|
| 1) изопрен | 3) бутен-2-аль |
| 2) толуол | 4) уксусная кислота |

7. Положительный мезомерный эффект заместителя имеет место в молекулах:

- | | |
|-------------|---------------------|
| 1) хлорэтан | 3) фенол |
| 2) хлорэтен | 4) метилциклопентан |

8. Положительный мезомерный эффект заместителя имеет место в молекулах:

- | | |
|---------------|--------------------------|
| 1) ацетилен | 3) пропин |
| 2) этилбензол | 4) 1,3-диметилциклобутан |

9. Указать, какие производные бензола содержат орто-пара-ориентанты (заместители 1-го рода):

- | | |
|--------------------|----------------------|
| 1) изопропилбензол | 3) метилфенилкетон |
| 2) толуол | 4) бензойная кислота |

10. Указать, какие производные бензола содержат орто-пара-ориентанты (заместители 1-го рода):

- | | |
|-----------|-------------------------|
| 1) анилин | 3) нитробензол |
| 2) фенол | 4) ортофталевая кислота |

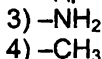
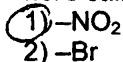
11. Указать, какие производные бензола содержат мета-ориентанты (заместители 2-го рода):

- | | |
|-----------------|---------------------|
| 1) метилбензол | 3) хлорбензол |
| 2) бензальдегид | 4) 1,2-диоксибензол |

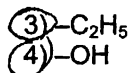
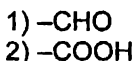
12. Указать, какие производные бензола содержат мета-ориентанты (заместители 2-го рода):

- | | |
|------------------------|----------------------|
| 1) гидрохинон | 3) 1,3-динитробензол |
| 2) салициловая кислота | 4) резорцин |

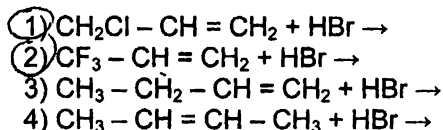
13. Ориентантами второго рода в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре являются группы:



14. Ориентантами первого рода в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре являются группы:



15. Указать реакции, в которых бромоводород присоединяется вопреки правилу Марковникова:



ПРОГРАММА ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ «ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ»

Электроотрицательность атомов. Полярность и поляризуемость связей. Взаимное влияние атомов. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Электронные эффекты: индуктивный и мезомерный.

Индуктивный эффект положительный и отрицательный. Затухание и аддитивность индуктивного эффекта.

Особенности электронного строения сопряженных систем. Смещение электронной плотности в сопряженных системах. Делокализованные химические связи. Типы сопряжения: π , π ; σ , π и др. Направленный и ненаправленный мезомерный эффект. Строение молекул бутадиена-1, 3 и бензола. Положительный и отрицательный мезомерный эффект.

Понятие о резонансных структурах. Нецелочисленные связи в изображении сопряженных систем.

Объяснение с электронных позиций: а) ориентирующего действия заместителей в ароматическом ядре; б) правила Марковникова; в) β -окисления ненасыщенных жирных кислот.

Пространственные эффекты, их влияние на свойства и реакционную способность органических соединений.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Тюкавкина, Н.А. Биоорганическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина, Ю.И. Бауков, С.Э. Зурабян. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014, 416 с.
2. Белобородов, В.Л. Органическая химия: учебник для вузов / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Кн. 1: Основной курс. – М.: Дрофа, 2004, 640 с.
3. Грандберг, И.И. Органическая химия: учебник / И.И. Грандберг, Н.Л. Нац. – 8-е изд. – М.: Юрайт, 2012, 608 с.
4. Березин, Б.Д. Органическая химия: учебник для бакалавров / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – 2-е изд. – М.: Юрайт, 2012, 768 с.
5. Шабаров, Ю.С. Органическая химия: учебник / Ю.С. Шабаров, – 5-е изд. стер. – СПб: Лань, 2011, 846 с.
6. Зайцев, С.Ю. Углеводороды: Цикл лекций / С.Ю. Зайцев, К.Г. Жирнова, Л.А. Фролова, О.С. Белоновская, А.А. Лисицына. – М.: ФГОУ ВПО МГАВМиБ, 2010, 67 с.
7. Белоновская, О.С. Органическая химия: Учебно-методическое пособие / О.С. Белоновская, К.Г. Жирнова, Л.А. Фролова, А.А. Лисицына, В.А. Лукичева, М.П. Мухамедкулова, Н.Ф. Миронова. – М.: ФГБОУ ВПО МГАВМиБ, 2012, 124 с.
8. Интернет-ресурсы: <http://maratak.m.narod.ru/>; <http://school-collection.edu.ru/>