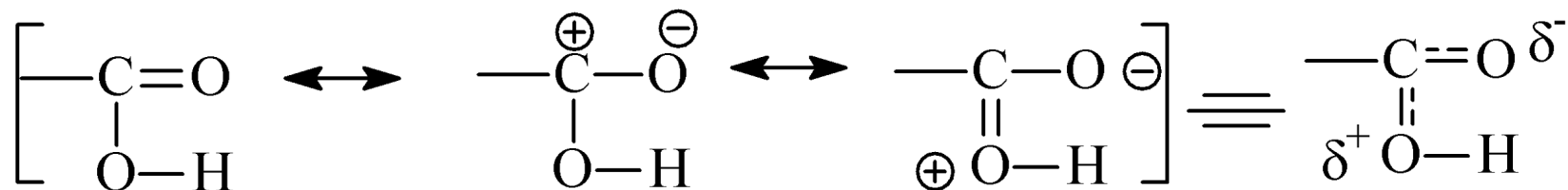


Основные положения теории резонанса



1. Если молекула может быть представлена несколькими «граничными» структурами, то ни одна из них не отражает реальную молекулу. Считают, что возникает *резонанс* и молекула является *гибридом* этих структур.

2. Чем устойчивее граничная структура, тем больше её вклад в гибрид. Близкие по устойчивости структуры (содержащие примерно одинаковое количество энергии) вызывают наибольший резонанс.

3. Резонансный гибрид стабильнее, чем любая из граничных структур. Такое увеличение устойчивости называют *энергией резонанса*. Чем ближе по устойчивости резонирующие структуры, тем больше энергия резонанса.

Ароматичность. Арены

Определение и классификация

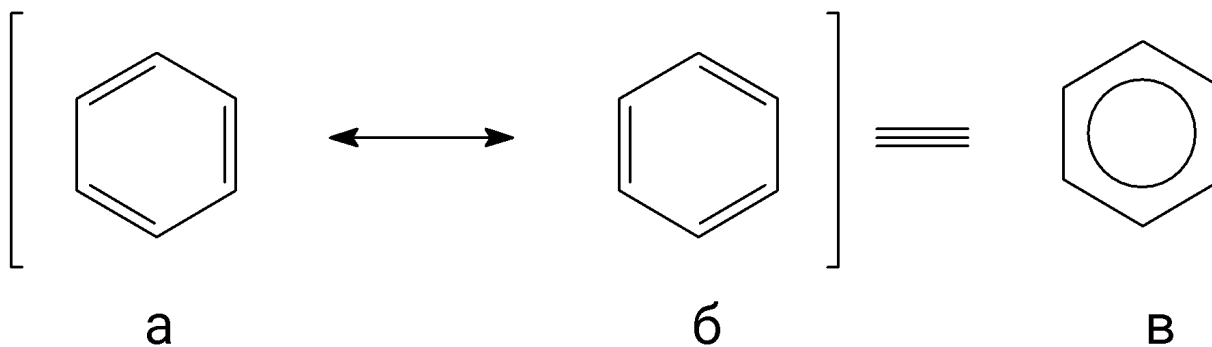
Арены, не смотря на свою «ненасыщенность», в отличие от алифатических непредельных соединений более стабильны, устойчивы к окислителям, восстановителям, не полимеризуются, и вместо реакций присоединения склонны больше к реакциям ионного замещения (электрофильного и нуклеофильного замещения).

Ароматические соединения в основном делят на карбоциклические (бензол, нафталин, антрацен, фенантрен) и гетероциклические (пяти-, шестичленные с одним, двумя и более гетероатомами (в основном кислород, азот и сера)

Структурная формула бензола

Удовлетворительная структура для бензола (Фарадей, 1825) предложена благодаря теории резонанса только в 1931 г.

- Бензол представляет собой резонансный гибрид (в) двух структур Кекуле 1865-1872гг (а, б), которые не отражают реальной молекулы.
- Вклад граничных структур в гибрид одинаков, но все молекулы бензола одинаковы – гибридные, качественно отличные от них.

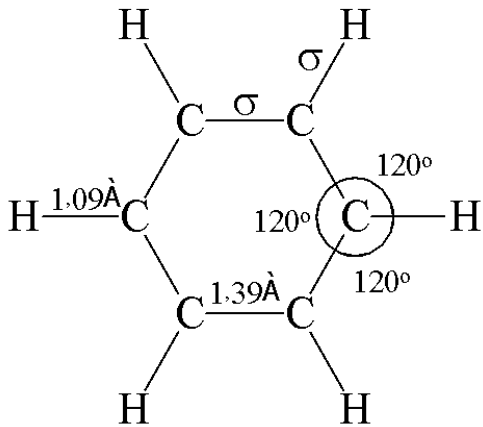


Структурная формула бензола (2)

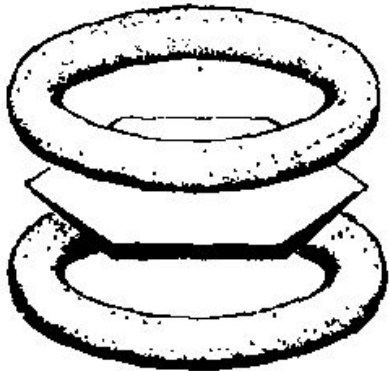
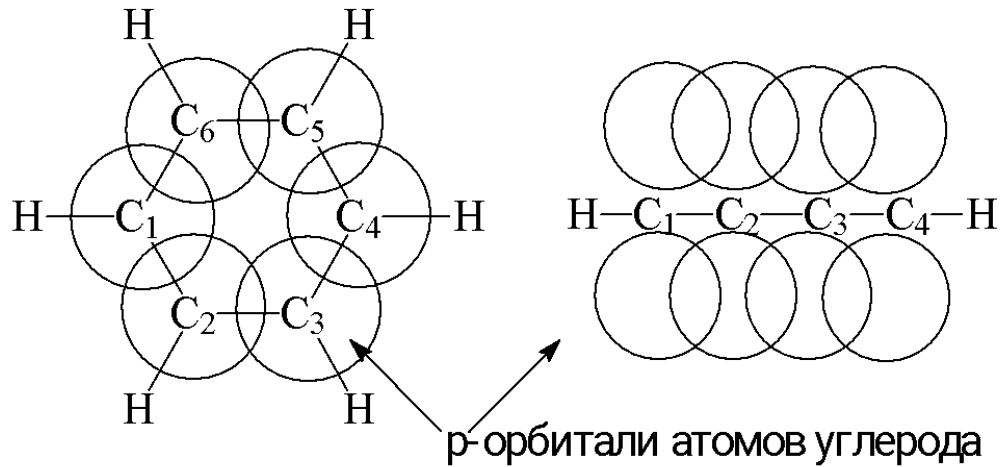
- Все C – C – связи бензола одинаковы («гибридные») и называются **полуторными или бензольными**.
- **π -Связь** непредельных соединений окисляется, восстанавливается, полимеризуется, вступает в реакции присоединения.
- **Полуторные связи** устойчивы к окислителям, восстановителям, им не характерны реакции присоединения, полимеризации, но придают бензолу способность вступать в реакции замещения.
- Однако **полуторная и π -связь** родственные, поэтому при определенных условиях бензол реагирует как ненасыщенный углеводород

Строение бензола

σ -Связи в молекуле бензола

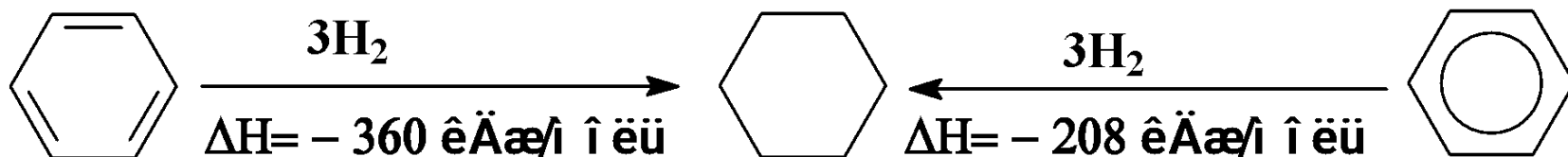
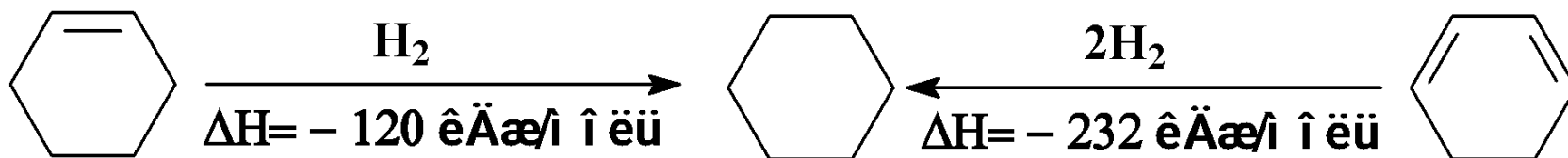


Образование π -связей в молекуле бензола за счет перекрывания p-орбиталей атомов углерода



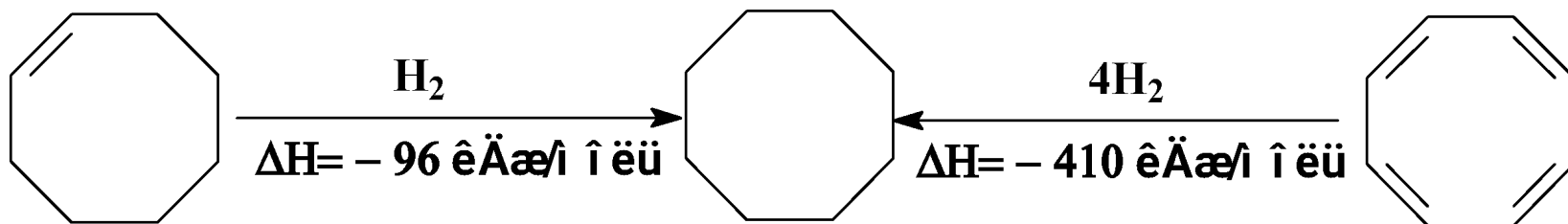
В связи с этим термин **энергия резонанса** часто заменяют термином **энергия делокализации**

Теплоты гидрирования бензола, циклогексена, ди- и трициклогексена



- «Реальная» молекула бензола по термодинамической устойчивости превосходит гипотетический «циклогексатриен» на 151 кДж/моль и даже циклогексадиен. Поэтому ему выгоднее вступить в реакцию замещения, чем присоединения.

Цикло-октатетраен

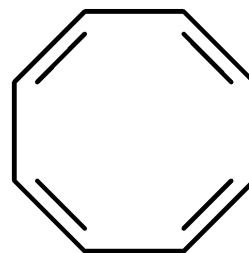
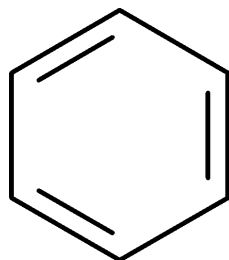


- - **не является ареном**, нет резонанса, поэтому теплота его гидрирования примерно в 4 раза больше, чем теплота гидрирования циклооктена.
- **Структурные формулы ароматических соединений** часто пишут с использованием кратных связей, поэтому необходимо уметь отличать их от алифатических.
- Для отнесения малоизвестных соединений к ароматическим или алифатическим по «классическим» структурным формулам, необходимо знать **признаки ароматичности**.

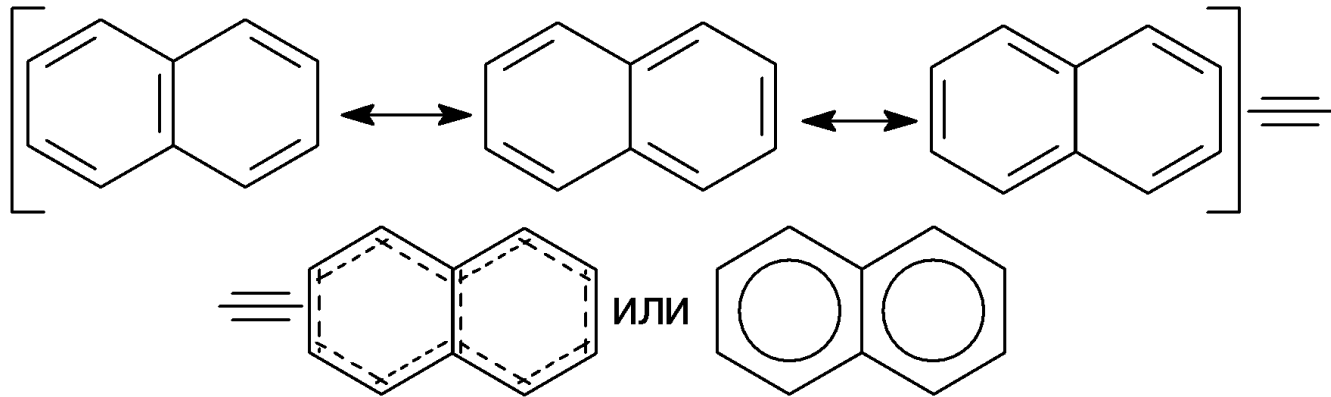
Признаки «ароматичности»

Арены:

- циклические соединения,
- плоские,
- имеют циклическую систему перекрывающихся p-орбиталей,
- на которых находится определенное число электронов ($4n+2$ - правило Хюккеля) – 2, 6, 10, 14 и т.д. (ср. строение бензола и октатетраена!).



Строение нафталина



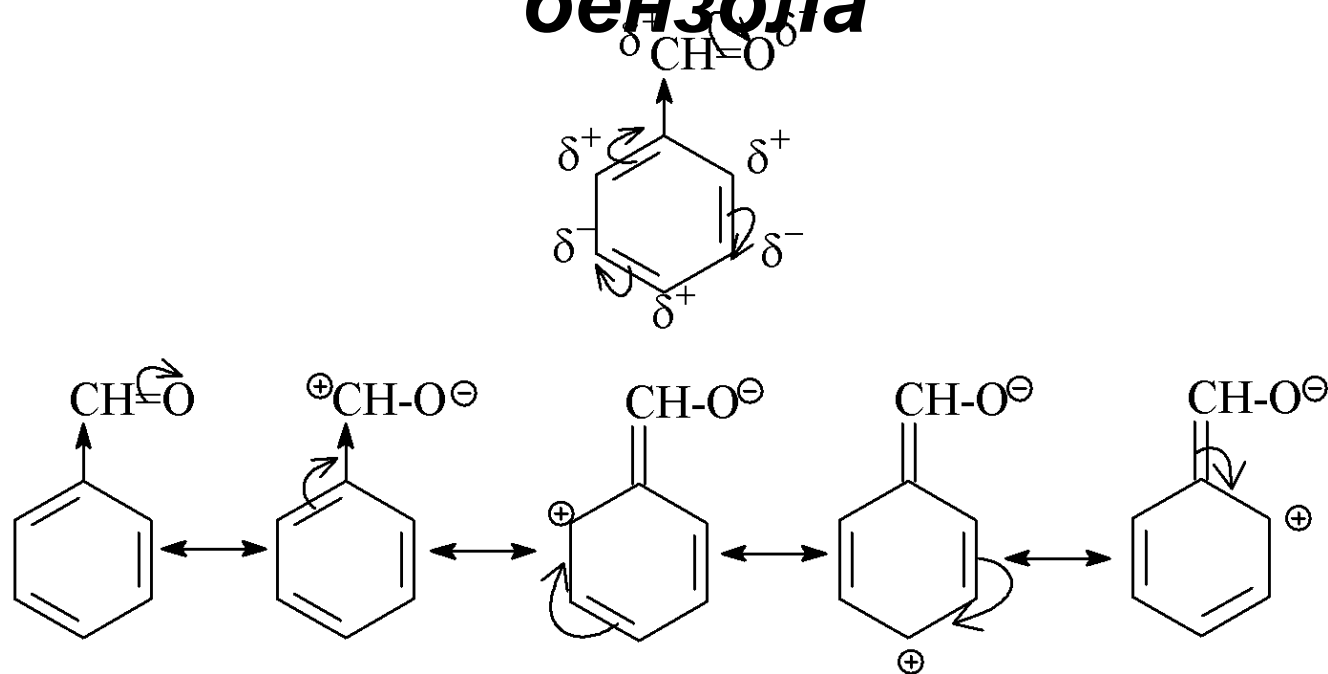
- циклическая плоская система, имеет циклическую систему перекрывающихся p -орбиталей, на которых находится 10- p -электронов ($4n+2$, где $n=2$).
- три граничных структуры, возможен резонанс и реальная молекула является гибридом.

Нафталин менее ароматичен, чем бензол, электронное облако в нафталине менее равномерно распределяется по молекуле.

Взаимодействие заместителей с электронным облаком бензола

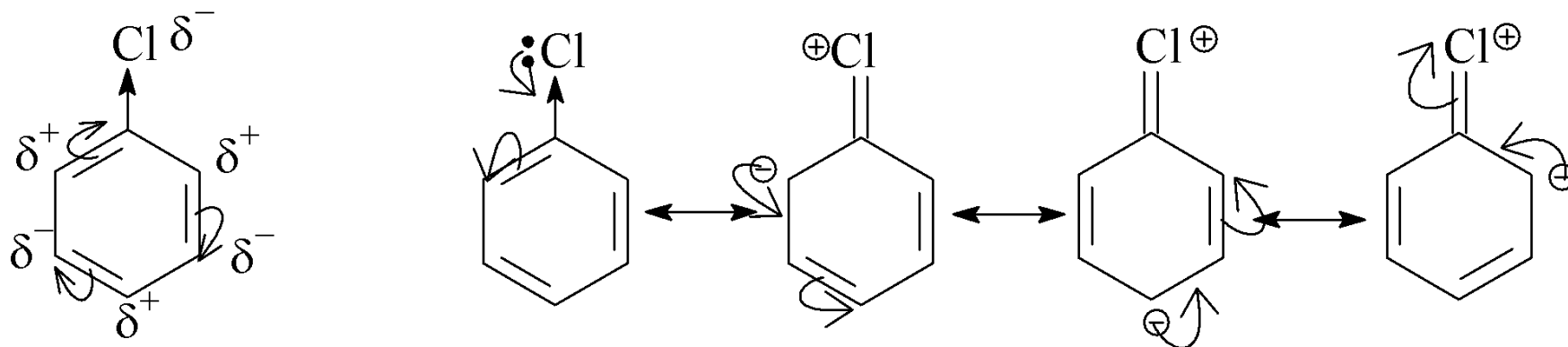
- Атомы и группы атомов, связанные с аренами, активно влияют на их электронное облако.
- Используются эффекты: индукционный, сопряжение (мезомерный) и сверхсопряжение,
- Заместители поляризуют электронное облако и меняют свойства арена.
- Действие эффектов может быть согласованным и несогласованным.

Взаимодействие карбонильной группы с электронным облаком бензола



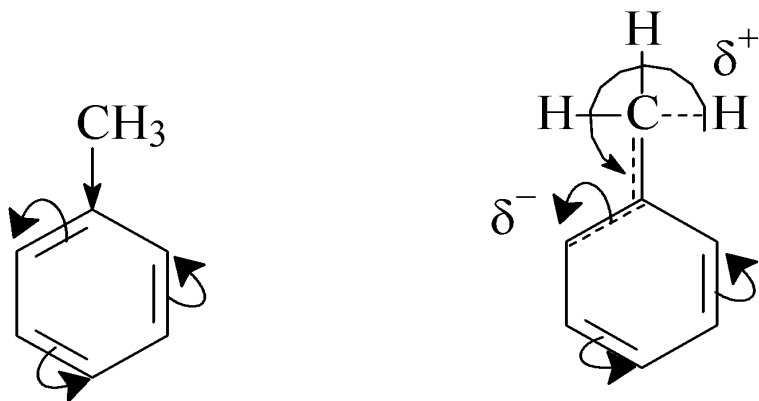
Эффекты индукционный и сопряжения действуют **согласованно**. Электронное облако смещается к кислороду, частичный или полный положительный заряд возникает на углероде карбонильной группы, и в *o*- и *p*-положениях бензола.

Взаимодействие галогена с электронным облаком бензола



- Действие эффектов индукционного и сопряжения **несогласованное**.
- Одна из трех p-орбиталей галогена перекрывается с p-орбиталями цикла, образуя двойную связь. Положительный заряд возникает на атоме хлора (он отдал электрон), а отрицательный – на атомах углерода кольца.
- Однако, заставить хлор отдать электрон может только сильный электроноакцептор атакуя o- и p- положение кольца, поэтому в обычных условиях превалирует индукционный, а в p- и o- σ -комплексах – сопряжение.

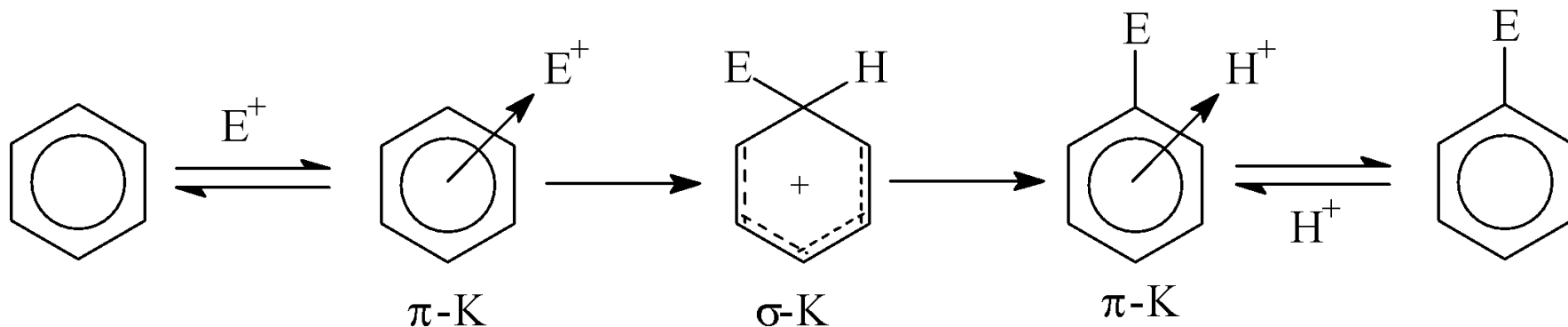
Взаимодействие алкильной группы с электронным облаком бензола



•Эффекты индукционный и сверхсопряжение действуют **согласованно**.

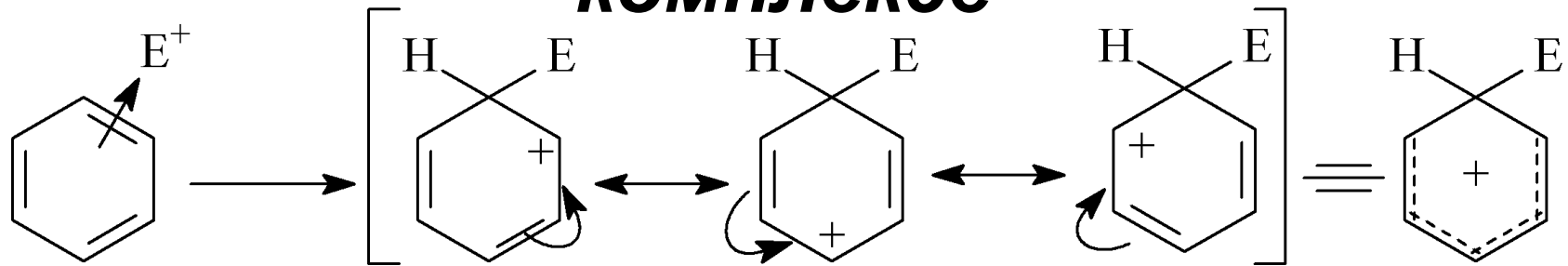
- Смещение электронов осуществляется благодаря положительного индукционного эффекта алкила и большей электроотрицательности атома углерода кольца.
- Обогащение ядра электронами в ряде случаев увеличивается от третичного к метильному радикалу, т.к. электронные облака аренов более эффективнее взаимодействуют с С – Н связями, чем с С – С связями (эффект сверхсопряжения).

Механизм реакции электрофильного замещения (S_E) на примере бензола



- E^+ - нейтральная поляризованная частица или катион;
- π -Комплекс (донорно-акцепторный комплекс) - ароматичность еще сохраняется;
- σ -Комплекс – промежуточное соединение - неароматический карбокатион, образуется когда активный электрофил образует связь с углеродом за счет электронов кольца.

Распределение электронов в σ - комплексе



- В σ -комплексе 4 p -электрона делокализованы по 5 атомам углерода **за счет эффекта сопряжения**:
- Катион может присоединить анион, как в реакциях A_E по двойным $C=C$ связям, но отщепление протона приводит к значительно **более устойчивому** замещенному бензолу, чем ц.гексадиен.
- **Направление и скорость реакции, в большинстве случаев, определяется стабильностью σ -комплекса, которую можно определить числом и устойчивостью граничных структур.**

Направление и относительная реакционная способность

замещенных бензолов

-определяются уже имеющимися заместителями.

Заместители первого рода:

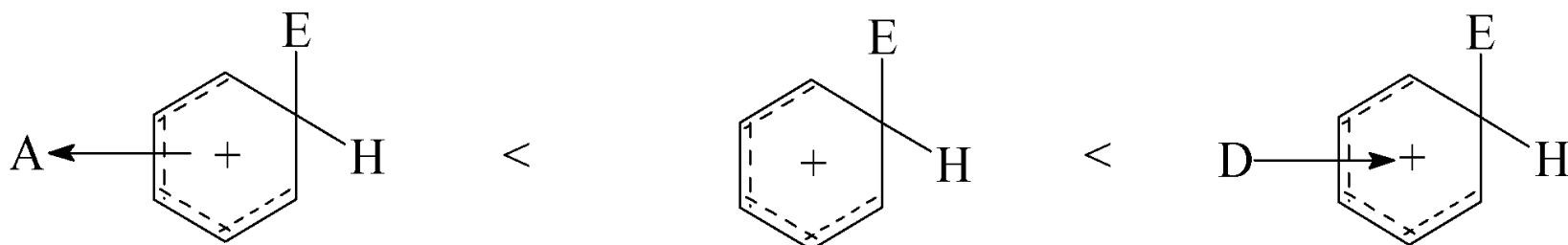
- ***направляют*** электрофил в орто- и пара-положения;
- за исключением галогенов, являются ***электронодонорами***, обогащают ядро электронами ***и облегчают*** электрофильное замещение (по сравнению с бензолом);
- на атоме, непосредственно связанном с ароматическим ядром, ***имеют*** частичный или полный отрицательный заряд или/и электронные пары.
К ним относятся радикалы, гидроксил и его производные (-ОН, -O⁻, -OR, -OCOR), аминогруппа и её производные (-NH₂, -NHR, -NR₂, -NHCOR), галогены и др.

Заместители второго рода

- **направляют** электрофильный реагент в мета- положение;
- являются **электроноакцепторами**, уменьшают электронную плотность в ядре **и сильно затрудняют** электрофильное замещение (по сравнению с бензолом и галогенбензолом);
- на атоме, непосредственно связанном с ароматическим кольцом, **имеют частичный или полный положительный заряд**.
- **К ним относятся** нитрогруппа, трихлорметил, карбонильная, сульфо-, карбокси- группы и их производные и другие

Скорость реакции S_E

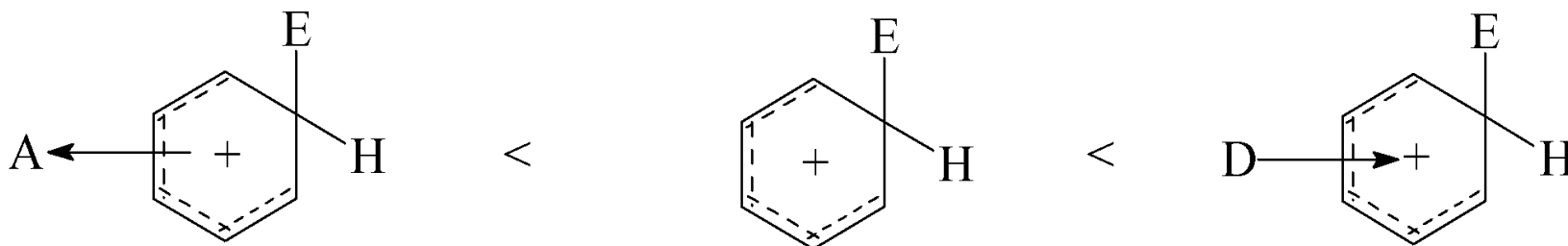
- определяется устойчивостью σ -комплекса, которая зависит от равномерности **распределения** электронного облака по частице:



Стабильность σ -комплексов увеличивается (A-акцептор; D-донор)

- электронодонорные заместители (I рода за исключением галогенов) стабилизируют σ -комплекс за счет распределения положительного заряда по частице и повышают реакционную способность бензольного кольца в реакциях S_E , они обогащают электронами все положения ядра, но *o*- и *p*-положения в наибольшей степени

Скорость реакции S_E

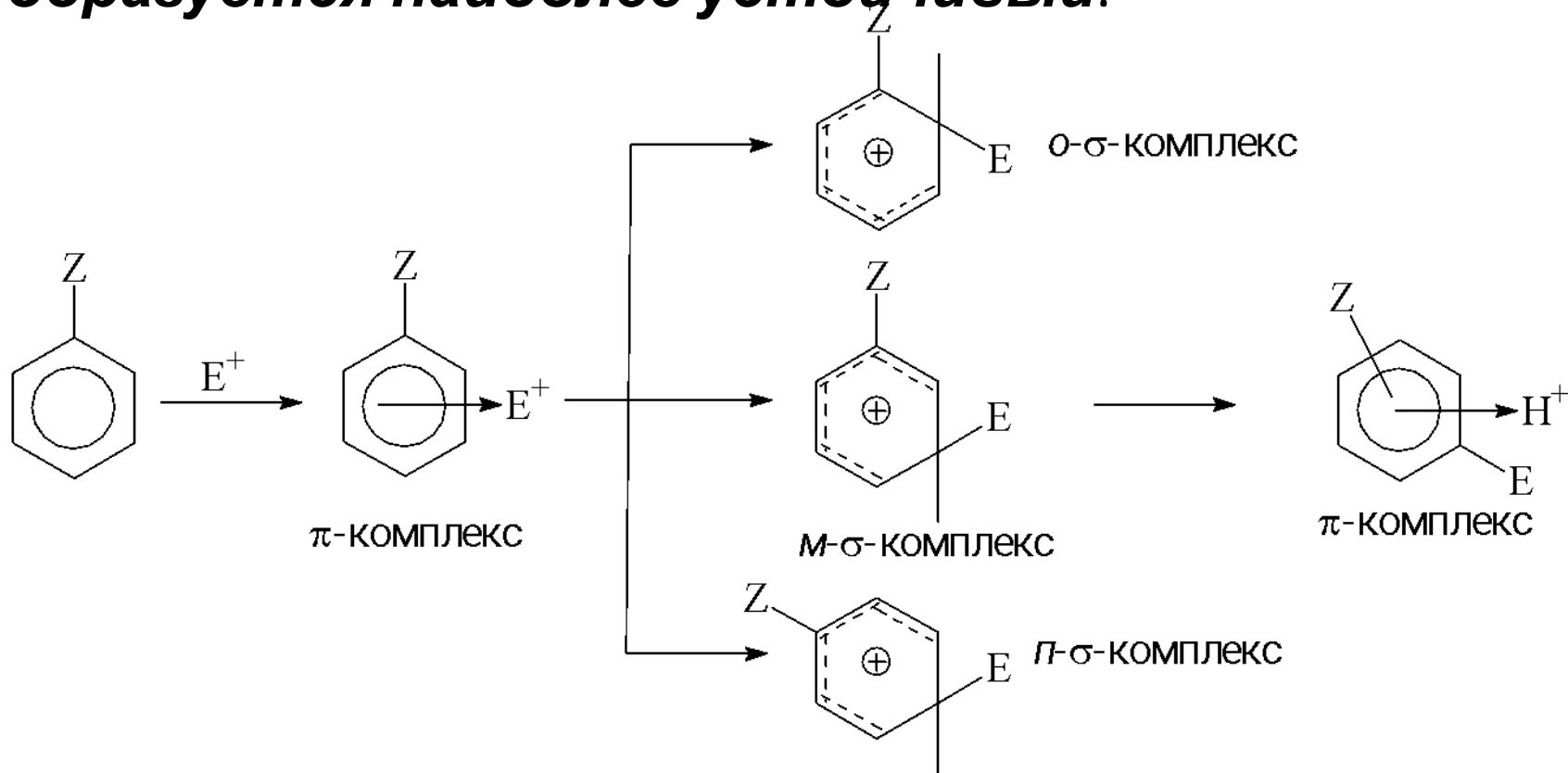


Стабильность σ -комплексов увеличивается (A-акцептор; D-донор)

- электроноакцепторные заместители (второго рода и галоген) препятствуют распределению положительного заряда σ -комплекса, дестабилизируют его и уменьшают реакционную способность бензольного кольца в реакциях S_E . Они обедняют электронами все положения, но о- и п- положения в наибольшей степени.

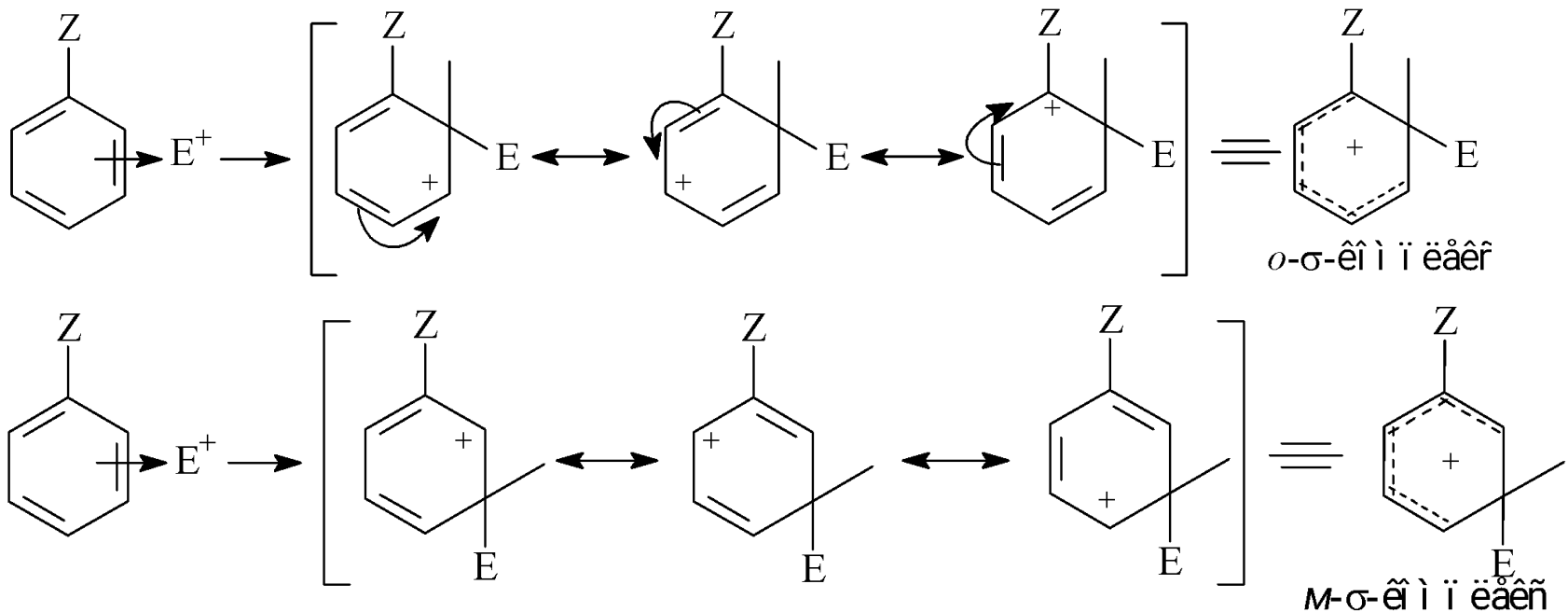
Теория ориентации

Ориентация в замещенном бензоле объясняется общим положением: из нескольких возможных σ -комплексов в первую очередь и преимущественно **образуется наиболее устойчивый**.



Стабильность замещенного σ -

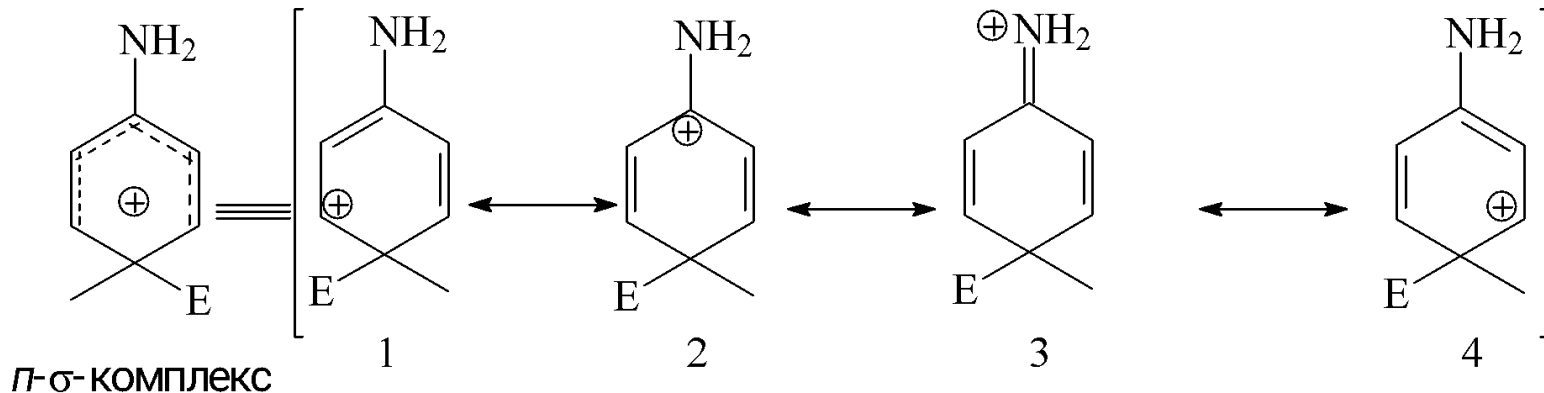
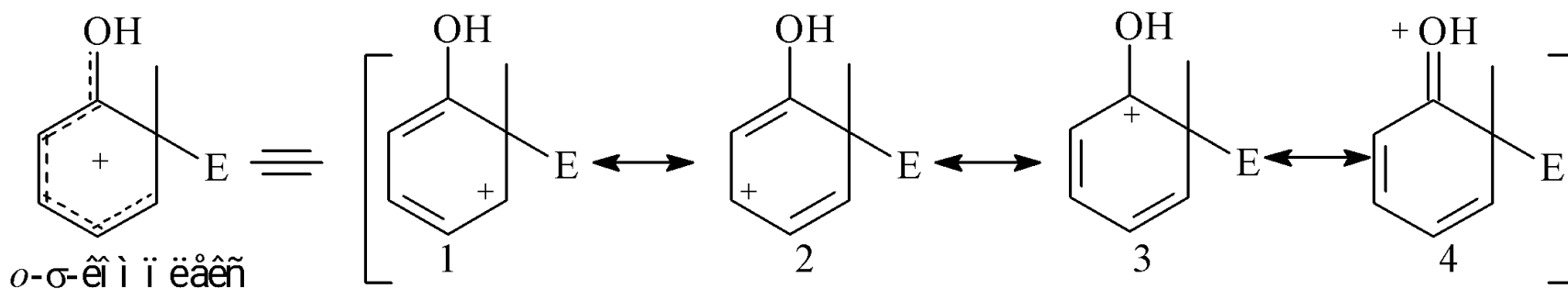
- зависит от **комплекса** равномерности распределения электронного облака по частице и определяется числом граничных структур.



Число граничных структур зависит от типа и свойств заместителя

Заместители 1 рода

- распределяют положительный заряд в орто- и пара- σ -комплексах, поэтому они стабильнее мета- σ -комплекса. Например, орто- и пара- σ -комплексы фенолов и аминов имеют 4 и более граничных структур, причем оксониевые и аммониевые катионы значительно устойчивее, чем остальные.



Заместители 2 рода

-препятствуют распределению положительного заряда в *o*- и *l*- σ -комплексах, поэтому они менее стабильны, чем мета- σ -комплекс; структуры с одноименным зарядом на соседних атомах энергетически невыгодны и маловероятны.

