

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.
ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.**

СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ БИОЛЕКУЛ. ЛЕКЦИЯ 1.

План

1. Типы химических связей
2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность
3. Взаимное влияние атомов в молекуле. Эффекты заместителей

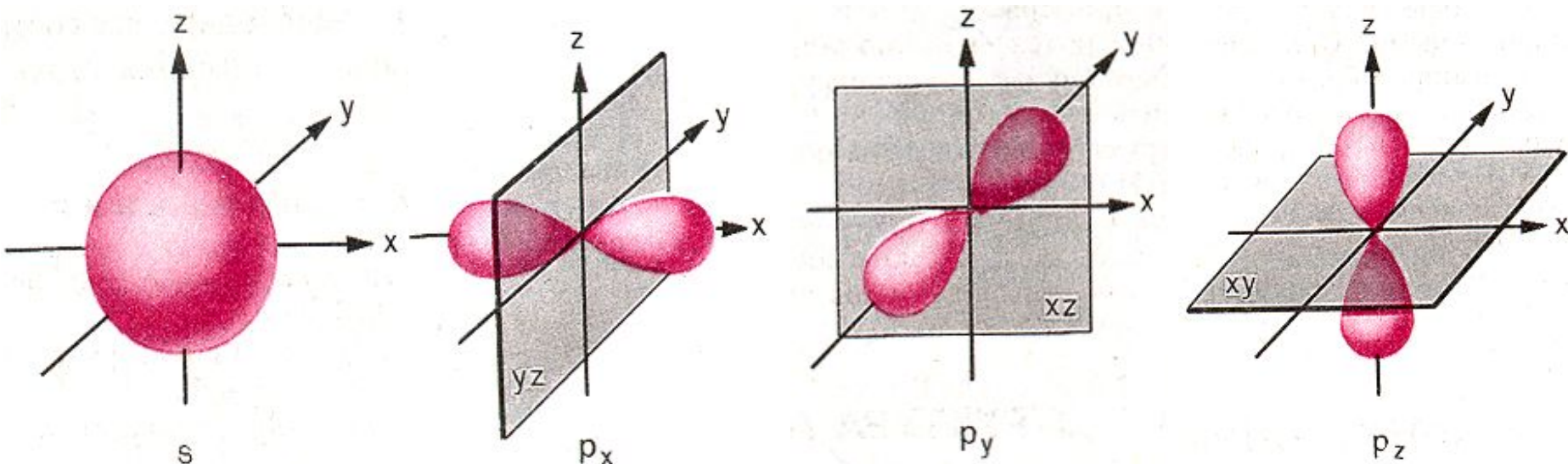
1. Типы химических связей

Химические свойства органических соединений обусловлены типом химических связей, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы в свою очередь определяются электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей.

1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

Атомная орбиталь (АО) — это часть атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна



1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

Заполнение АО

Принцип устойчивости: АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:
 $1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s$

Правило Паули: на орбитали могут располагаться не более двух электронов с противоположными спинами

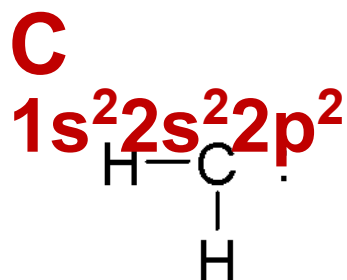
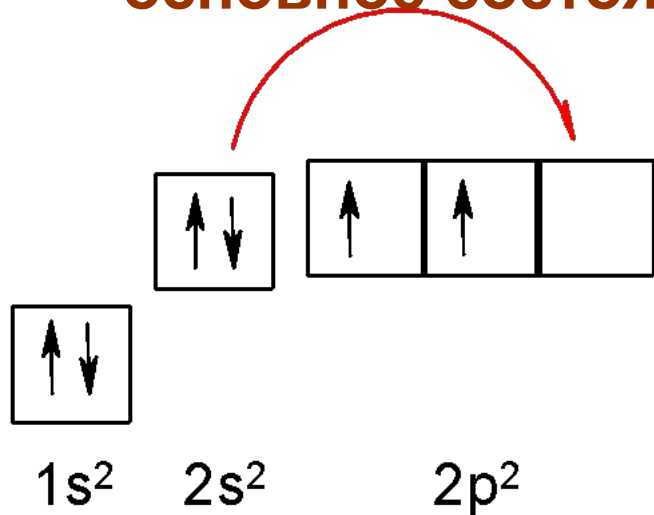
Правило Хунда (Гунда): Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону

1. Типы химических связей.

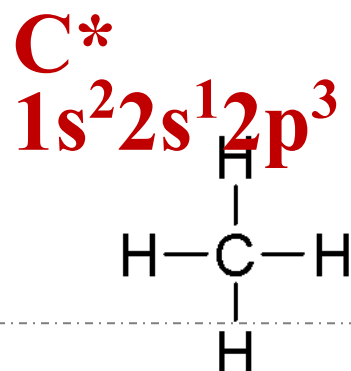
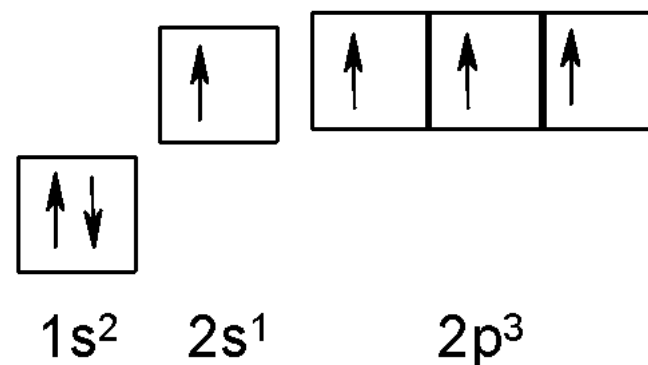
Гибридизация атомных орбиталей

Электронное строение атома углерода С

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

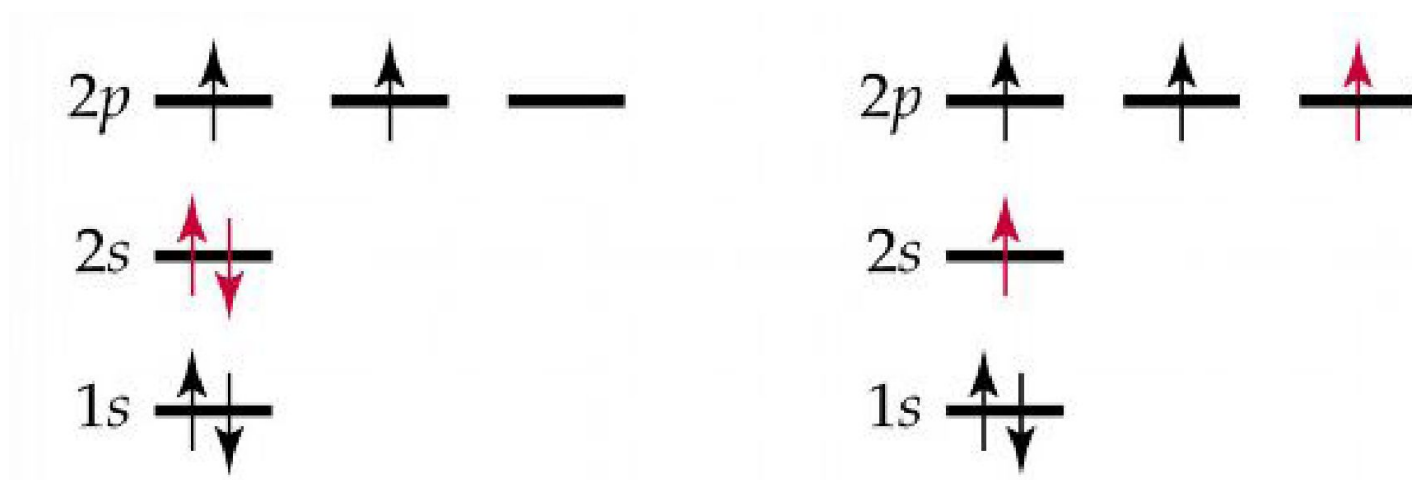


возбужденное состояние



1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

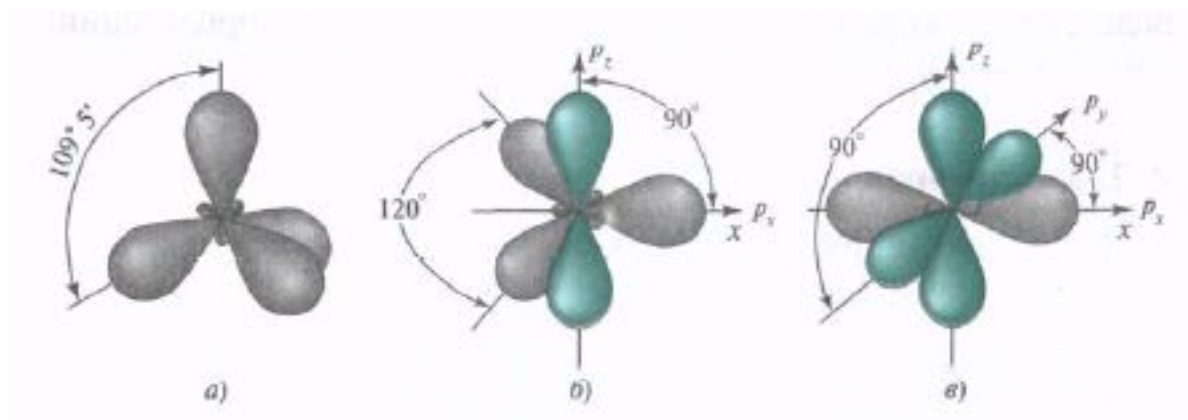
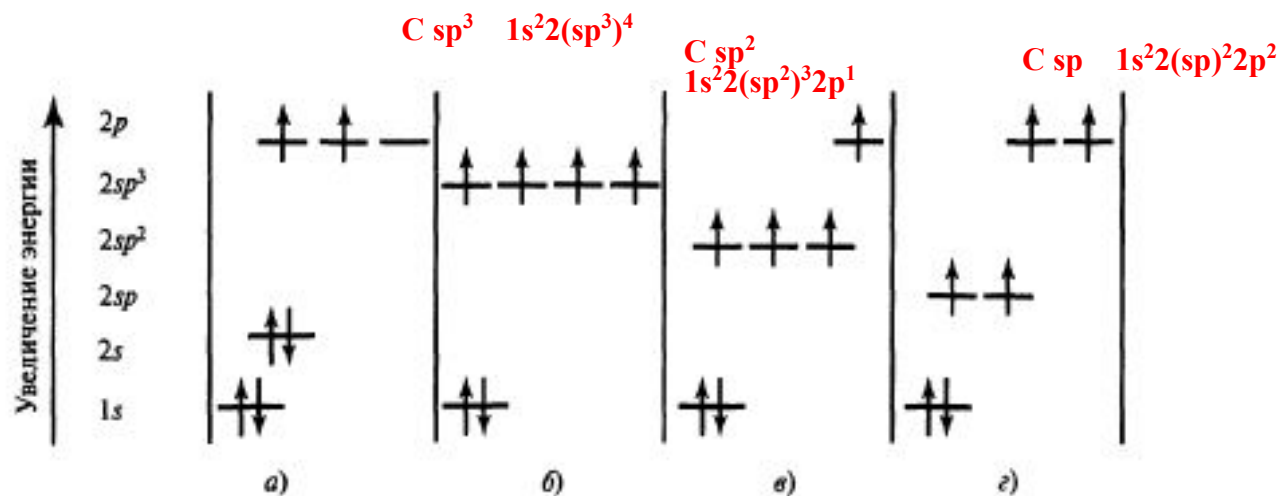


Гибридизация – перестройка близких по энергии орбиталей, в ходе которой образуются орбитали с одинаковой формой и энергией.

Гибридные орбитали обеспечивают более полное перекрывание при образовании связей.

1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

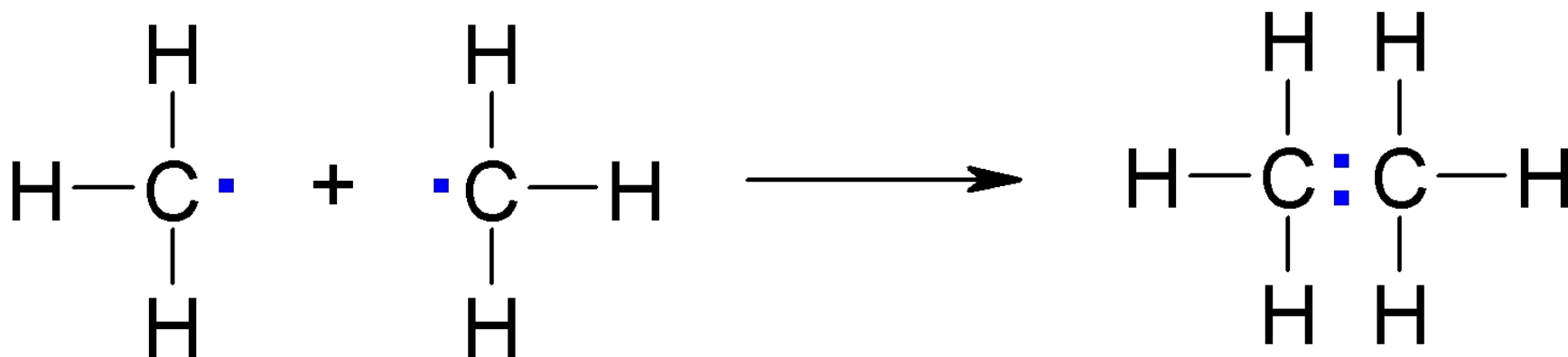
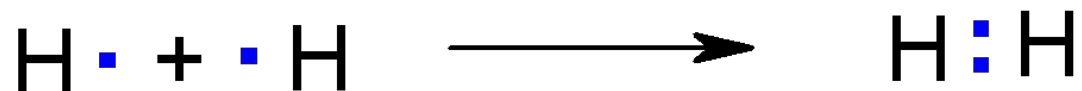


1. Типы химических связей

Ковалентная связь

Ковалентная связь

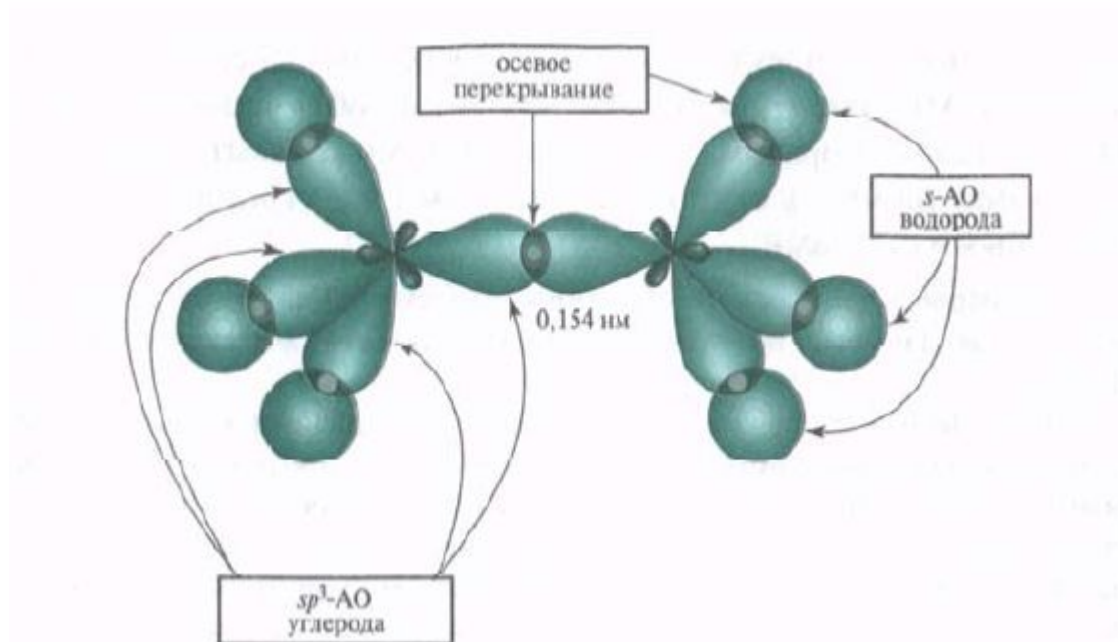
образуется путём *обобществления* пары электронов двух связываемых атомов.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь

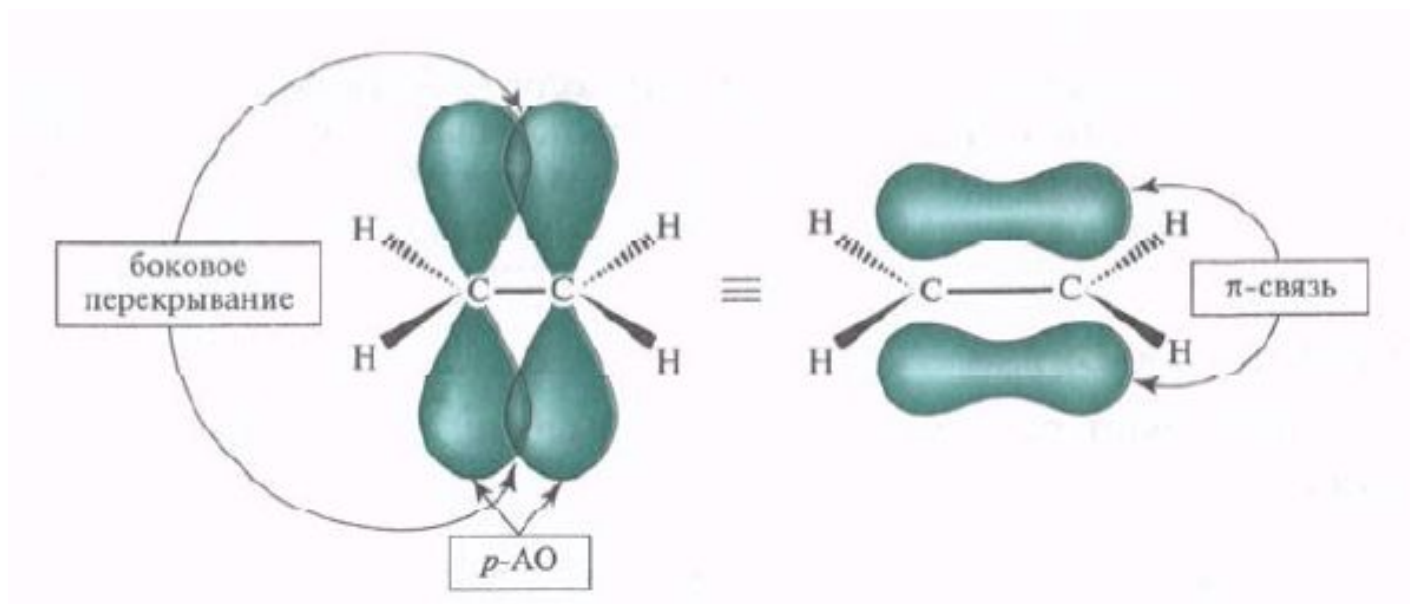
σ -СВЯЗЬ — одинарная ковалентная связь, образованная при «осевом» перекрывании АО вдоль оси, соединяющей ядра атомов с максимумом перекрывания на этой прямой



1. Типы химических связей

Ковалентная связь

π -СВЯЗЬ - ковалентная связь, возникающая при «боковом» перекрывании негибризованных p -орбиталей с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.



Встречающиеся в органических соединениях кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей: двойная — одной σ - и одной π -, тройная — одной σ - и двух π -связей.

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Энергией связи называется количество энергии, выделяющейся при образовании данной связи или необходимое для разъединения двух связанных атомов.

Энергия служит мерой прочности связи, чем больше её энергия, тем связь прочнее.

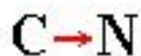
Длина связи – это расстояние между центрами связанных атомов. Двойная связь короче одинарной, а тройная – короче двойной.

Полярность связи обуславливается неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности.

Причиной возникновения полярности связи служит различие в электроотрицательности связанных атомов.

Электроотрицательность – это способность атома в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами.

Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электроны ковалентной связи.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Связь	Гибридизация атома углерода	Энергия (средние значения), кДж/моль (ккал/моль)*	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
C—C	sp^3	348 (83)	0,154	0
C=C	sp^2	620 (148)	0,134	0
C≡C	sp	814 (194)	0,120	0
C—H	sp^3	414 (99)	0,110	0,30
C—H	sp^2	435 (104)	0,107	0,40
C—O	sp^3	344 (82)	0,143	0,86
C=O	sp^2	708 (169)	0,121	2,40
C—F	sp^3	473 (113)	0,140	1,39
C—Cl	sp^3	331 (79)	0,176	1,47
C—Br	sp^3	277 (66)	0,194	1,42
C—I	sp^3	239 (57)	0,213	1,25
C—N	sp^3	293 (70)	0,147	0,45
C=N	sp^2	598 (143)	0,128	1,40
C—S	sp^3	260 (62)	0,181	0,80
O—H	—	460 (110)	0,096	1,51
N—H	—	390 (93)	0,101	1,31
S—H	—	348 (83)	0,130	0,70

* В единицах СИ 1 ккал = 4,184 кДж.

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Шкала электроотрицательности Л. Полинга

F	O	N	Cl	Br	I	C	S	H	Mg	Li	Na
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	1,2	1,0	0,9

sp^3	sp^2	sp
2,5	2,8	3,1

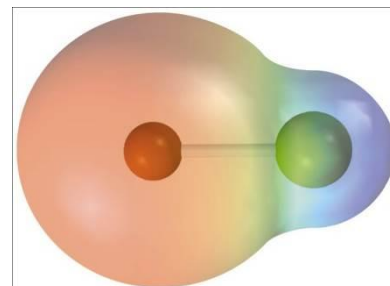
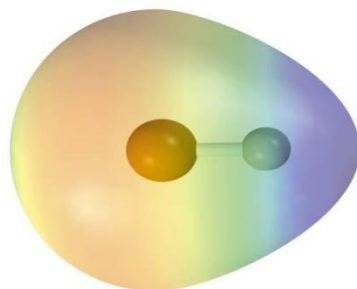
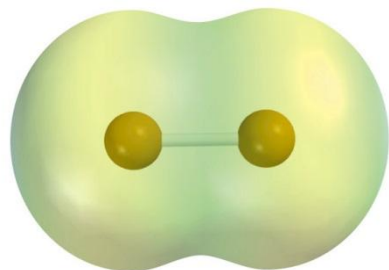
В случае неполярной или практически неполярной ковалентной связи разность в относительной электроотрицательности связанных атомов равна или близка к нулю. С увеличением разности в электроотрицательности возрастает полярность связи. При разности до 0,4 говорят о слабо полярной, более 0,5 — сильно полярной ковалентной связи и более 2,0 — ионной связи. Полярные ковалентные связи предрасположены к гетеролитическому разрыву

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

$A - A$	$A \leftarrow B$	$A^- - C^+$
Неполярная ковалентная связь:	Полярная ковалентная связь:	Ионная связь (гетерополярная)
электроотрицательность связанных атомов одинакова	показывает, соответственно, избыток и недостаток электронной плотности у атома по сравнению с соседним в зависимости от их электроотрицательности.	возникает за счет электростатического притяжения между ионами; общее электронное облако отсутствует.

В схеме электроотрицательность элементов убывает в ряду $A > B > C$. Полярность является важным свойством ковалентных связей. Полярные ковалентные связи предрасположены к гетеролитическому разрыву.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Поляризуемость связи – это мера смещения электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. По поляризуемости π -связь значительно превосходит σ -связь, так как максимум электронной плотности π -связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в большей степени, чем полярность, определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Механизмы образования

Перекрывание двух одноэлектронных атомных орбиталей – не единственный путь образования ковалентной связи.

Ковалентная связь может образовываться за счет электронной пары одного атома (донор) с вакантной орбиталью другого атома (акцептор) и называется **донорно-акцепторной** или **координационной**.



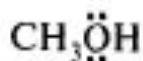
обменный механизм



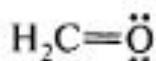
донорно-акцепторная связь



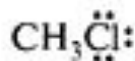
аммиак



метанол



метаналь

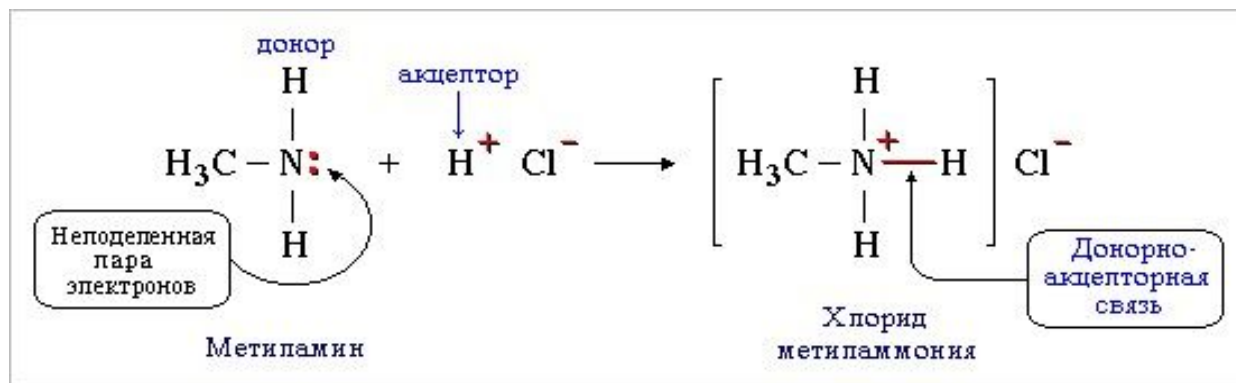


метилхлорид

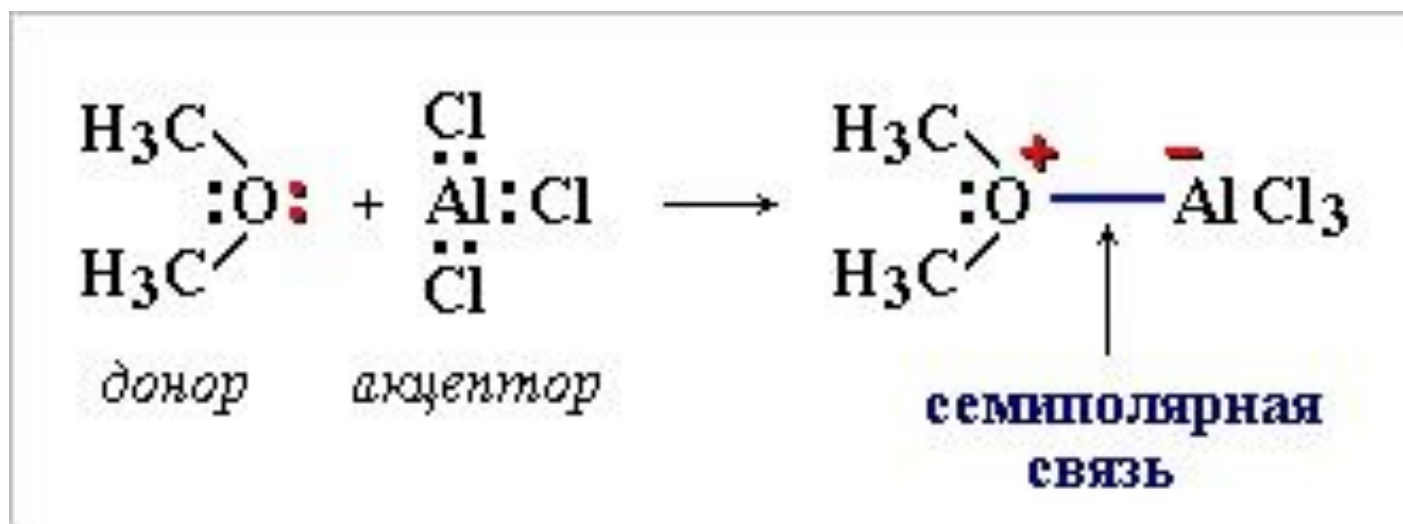
носители неподеленных пар

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Механизмы образования



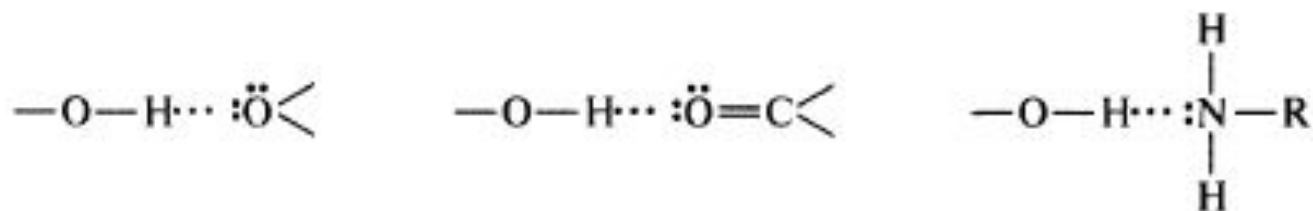
донорно-акцепторная связь



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Водородная связь

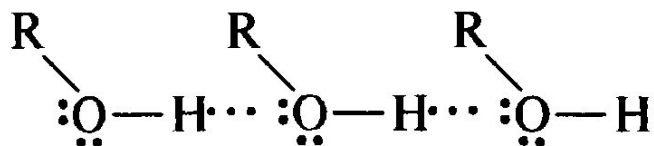
Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого достаточно электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная* связь, являющаяся разновидностью донорно-акцепторной связи. Графически водородная связь обычно обозначается тремя точками.



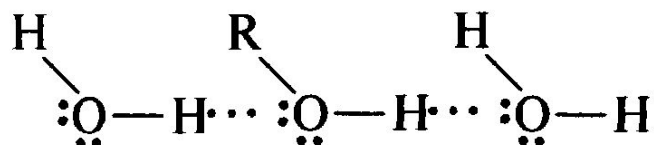
1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Водородная связь

Межмолекулярная
водородная связь

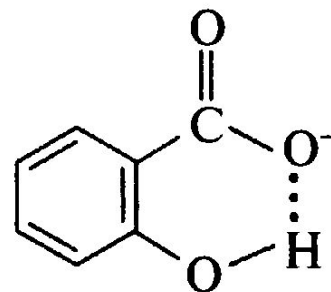


ассоциация молекул спирта



гидратация молекул спирта

Внутримолекулярная
водородная связь



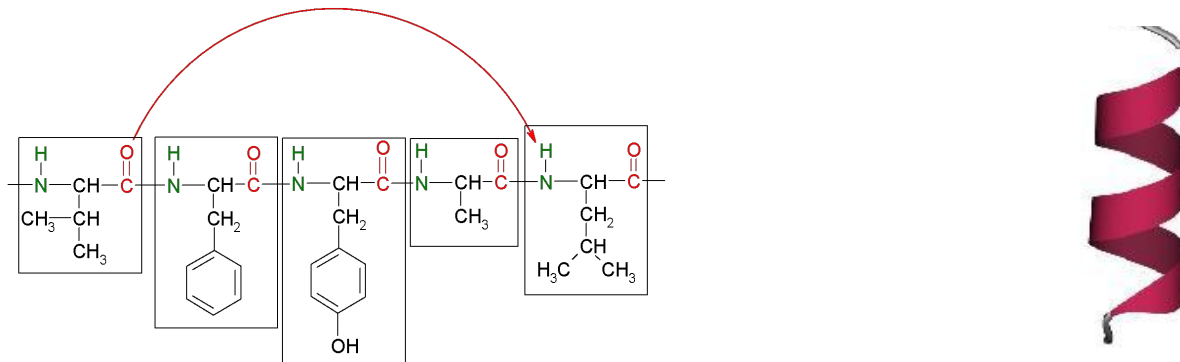
салицилат-ион

1. Типы химических связей

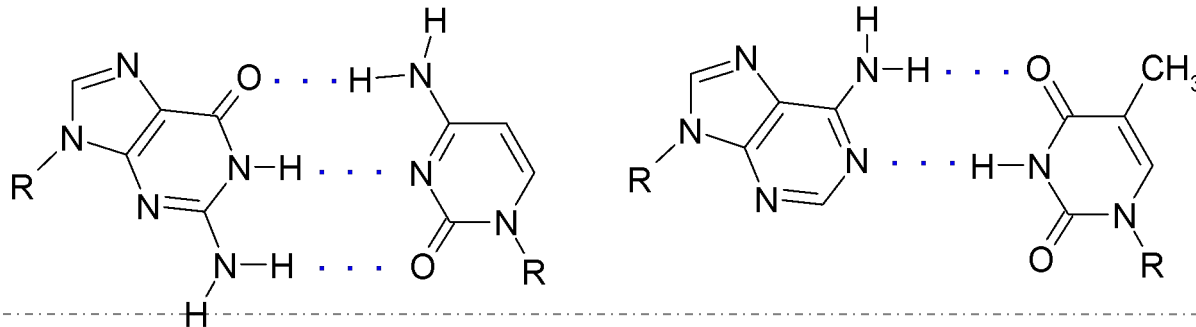
Ковалентная связь. Водородная связь

Формирование и стабилизация структуры белка и ДНК

В α -спиралях белков каждый первый и пятый остатки аминокислот образуют между собой водородные связи, формируя спираль:



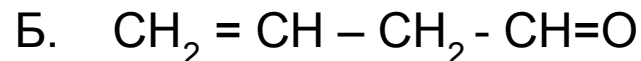
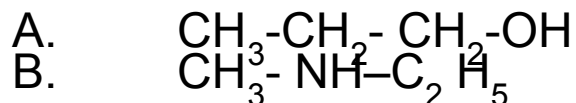
Взаимодействия между комплементарными основаниями в двойной спирали ДНК: между аденином и тимином образуются две водородные связи, а между гуанином и цитозином - три связи:



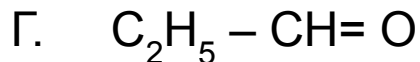
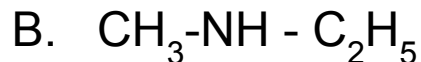
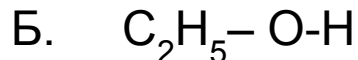
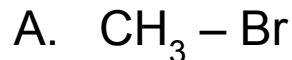
1. Типы химических связей

Проверка усвоения материала

1. Определите тип гибридизации атомов углерода, кислорода, азота в соединениях А, Б, В. Назовите соединения, используя правила номенклатуры IUPAC.



2. Сделайте обозначения, характеризующие направление поляризации всех указанных связей в соединениях (А – Г)



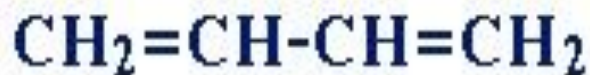
2. Сопряжение. Сопряженные системы

Ковалентная связь может быть локализованной и делокализованной. Локализованной называют связь, электроны которой поделены между двумя ядрами связываемых атомов. В тех случаях, когда электроны связи поделены более чем между двумя ядрами, говорят о делокализованной связи.

Делокализованная связь — это ковалентная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.

Делокализованные связи в большинстве случаев являются π -связями. Они характерны для сопряженных систем — соединений, содержащих кратные связи, отделенных одной простой связью

Сопряженная система



делокализованные π -связи

Несопряженная система

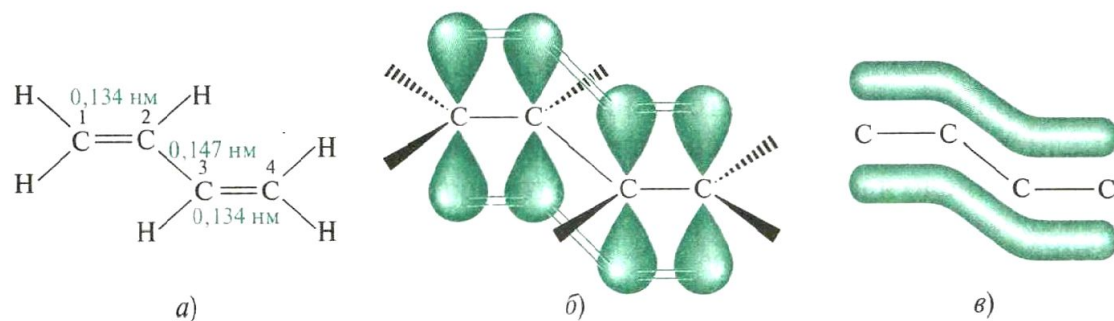


локализованные π -связи

2. Сопряжение. Сопряженные системы

В сопряженных системах происходит такое электронное взаимодействие, при котором электронная плотность в молекуле распределяется равномерно, т. е. образуется общая электронная плотность.

Сопряжение — перераспределение (выравнивание) электронной плотности в сопряженной системе, приводящее к стабилизации молекулы.



Образование сопряженной системы в молекуле бутандиена-1,3:
а — длина C—C-связей; б — перекрывание p-АО; в — делокализованная π -МО

Сопряжение — это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибризованных p-орбиталей.

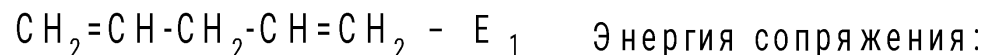
2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Участвующие в сопряжении делокализованные *p*-орбитали могут принадлежать либо двум и более π -связям, либо π -связи и одному атому с *p*-орбиталью. В соответствии с этим различают π,π -сопряжения и p,π -сопряжение. В приведенных выше примерах сопряженные системы в соединениях выделены цветом.

Система сопряжения может быть открытой или замкнутой и содержать не только атомы углерода, но и гетероатомы.

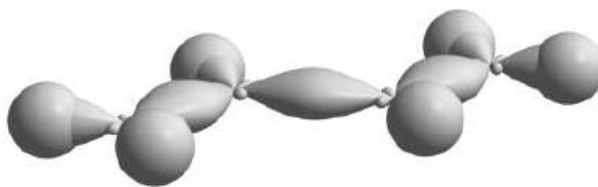
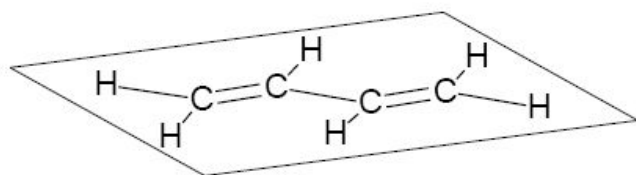
В результате сопряжения выделяется энергия, внутренняя энергия уменьшается, и молекула становится термодинамически более устойчивой.

Энергия сопряжения – это энергия, выделяющаяся в результате сопряжения (т.е. это энергетический выигрыш в результате сопряжения)

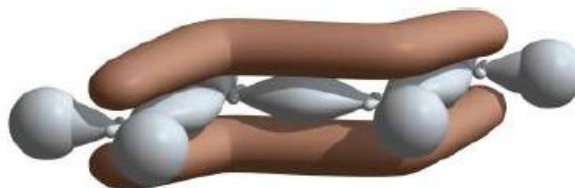
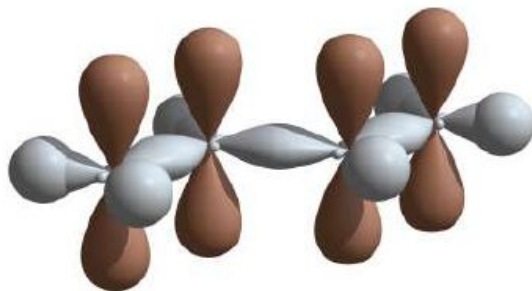


2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

π - π -сопряжение



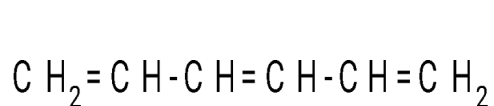
бутадиен-1,3



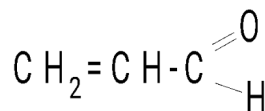
Все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридизации, все σ связи лежат в одной плоскости, четыре негибридизованные p_z -орбитали расположены перпендикулярно плоскости σ -связей и параллельны друг другу (необходимое условие для перекрывания).

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

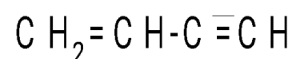
π - π -сопряжение



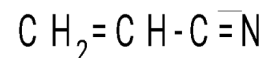
гексатриен-1,3,5



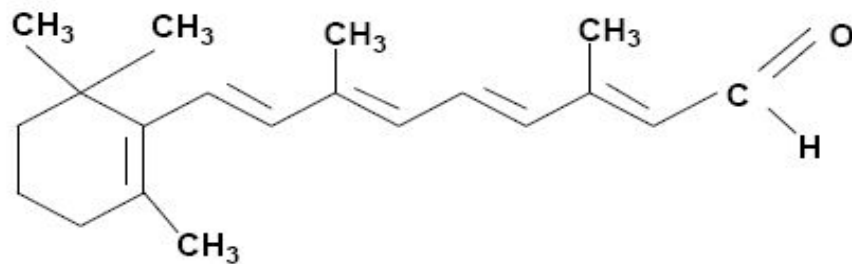
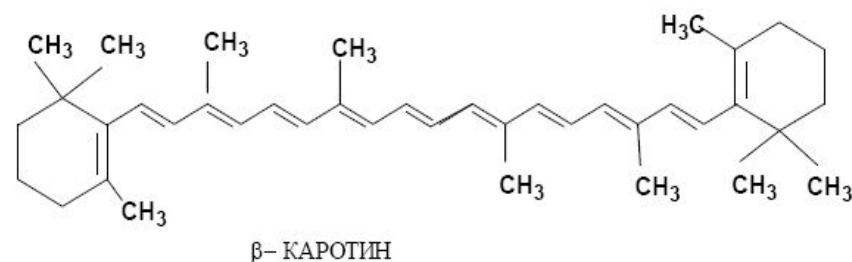
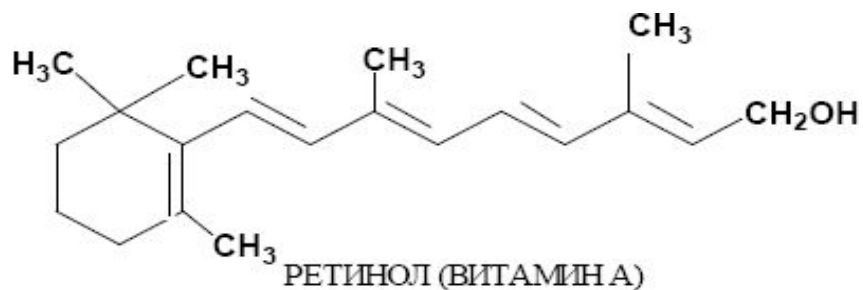
акролеин



винилацетилен

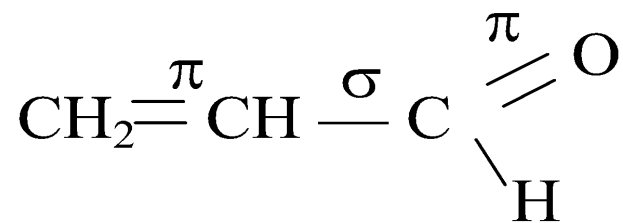
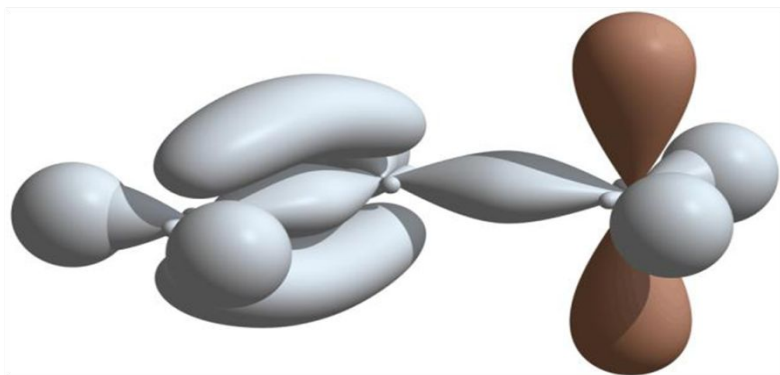


акрилонитрил

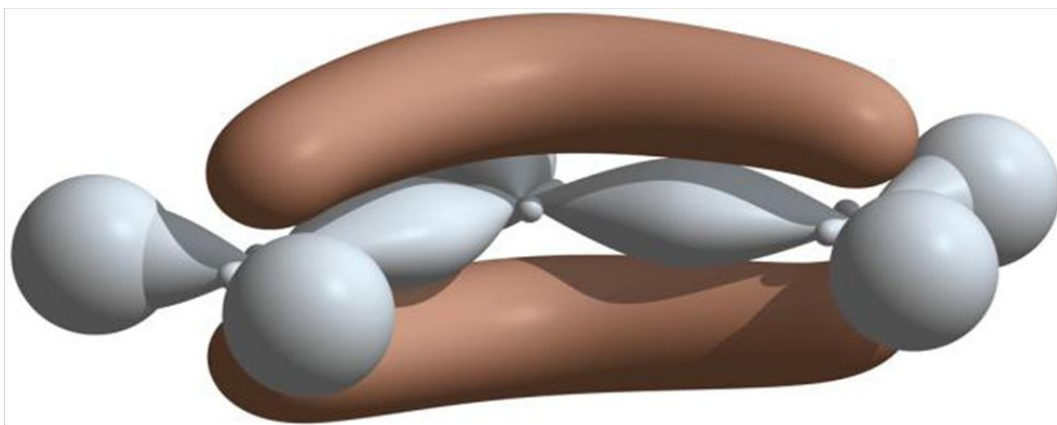


2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

π - π -сопряжение с гетероатомом



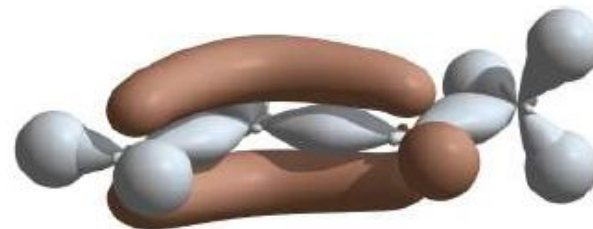
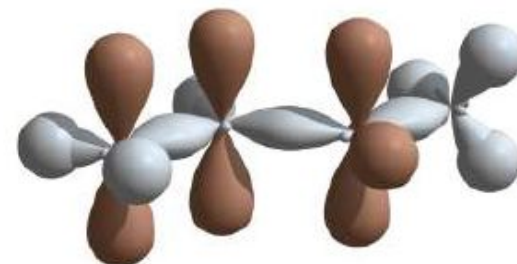
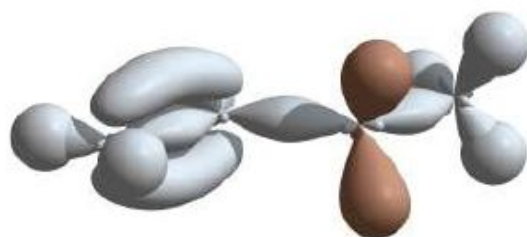
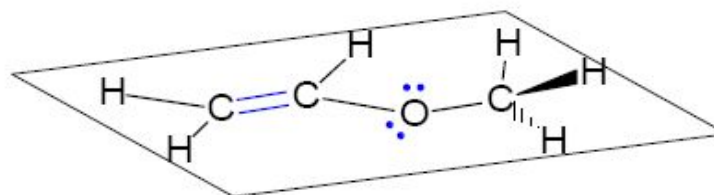
пропеналь



2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

р- π -сопряжение

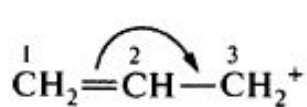
Сопряжение в винилметилевоом эфире



2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

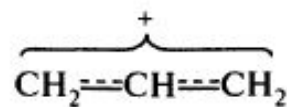
р-π-сопряжение

Для отображения результатов сопряжения применяют два графических способа: либо показывают направление смещения π-электронной плоскости изогнутой стрелкой (а), либо заключают сопряженную систему в фигурную скобку, над которой указывают заряд или неспаренный электрон, а делокализованную связь обозначают пунктиром (б).

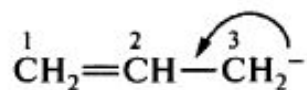


а)

аллил-катион

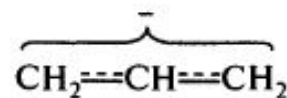


б)

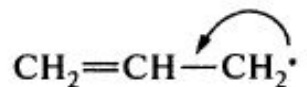


а)

аллил-анион

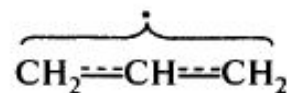


б)



а)

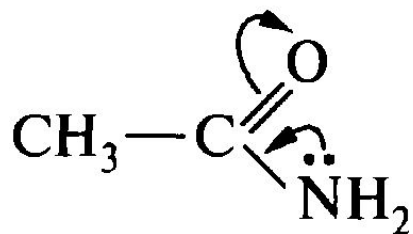
аллильный свободный радикал



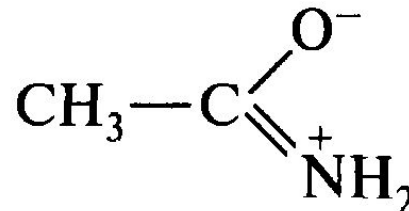
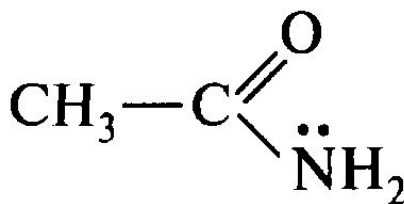
б)

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с открытой цепью сопряжения

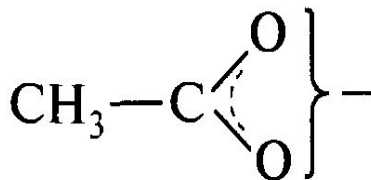
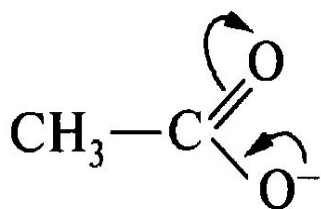
р-π-сопряжение



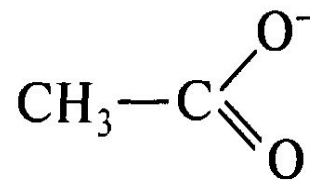
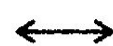
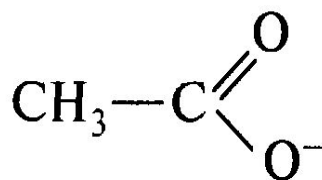
ацетамид



резонансные структуры ацетамида

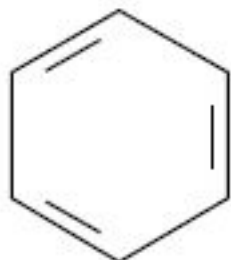


ацетат-ион

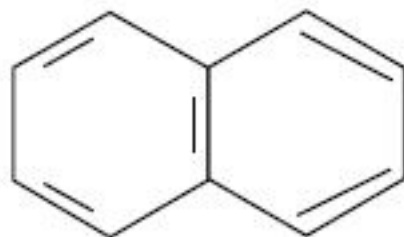


2. Сопряжение. Сопряженные системы. Системы с замкнутой цепью сопряжения

круговая делокализация p-электронов

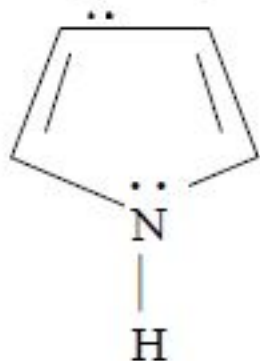


бензол



нафталин

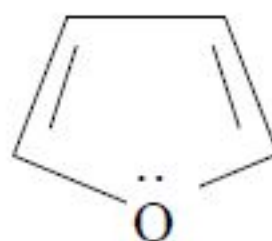
Гетероциклические ароматические соединения.



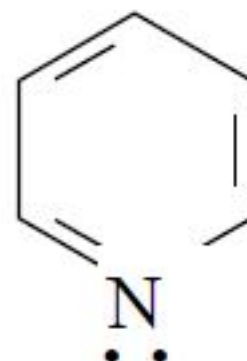
пиррол



тиофен



фуран



пиридин

2. Сопряжение. Сопряженные системы.

Ароматичность

Ароматичность — особое свойство некоторых химических соединений, благодаря которому сопряженное кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность; большую, чем та, которую можно было бы ожидать только при одном сопряжении.

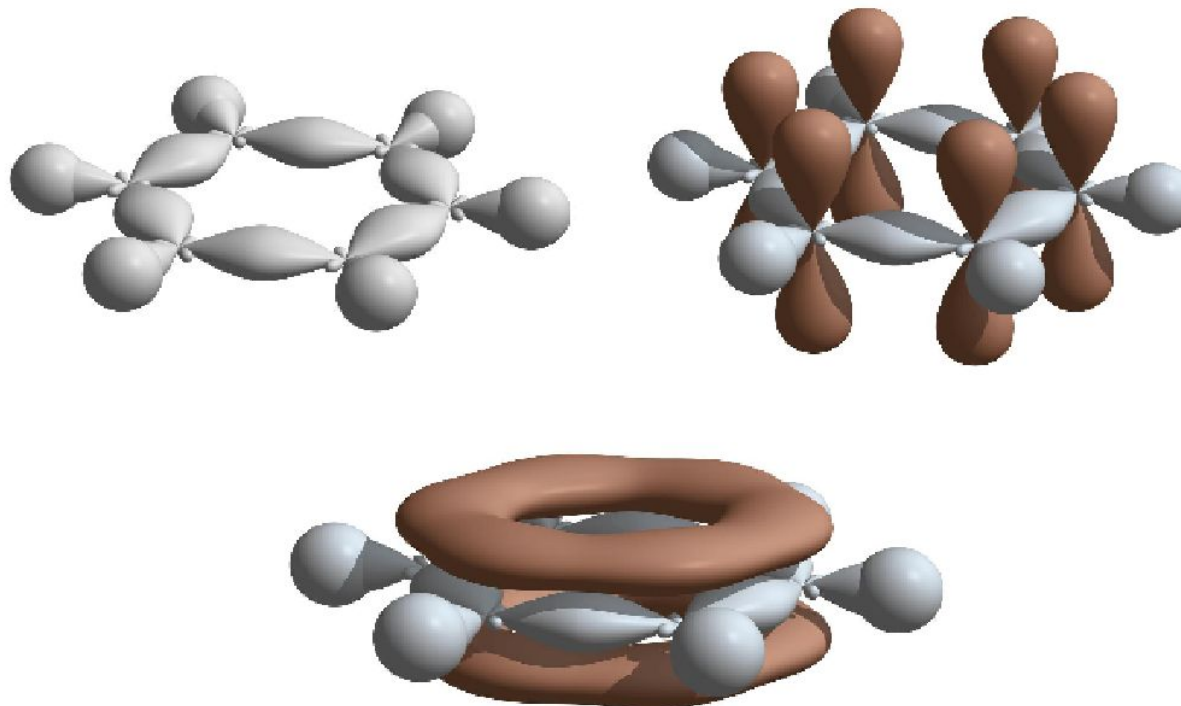
Правило Хюккеля.

Система ароматична, если она обладает совокупностью следующих признаков:

- а) все атомы в цикле находятся в sp^2 -гибридизации (следовательно, σ -скелет плоскостной);
- б) молекула имеет циклическую систему сопряжения;
- в) в сопряжении участвует $(4n+2)$ - π -электронов, где n — целое число ($n=0, 1, 2, 3, 4...$).

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Строение молекулы бензола (6 p -электронов, $n = 1$)



2. Сопряжение. Сопряженные системы.

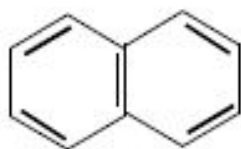
Ароматичность

Все атомы углерода в бензольном цикле находятся в sp^2 -гибридизации, все связи С–С равны между собой, имеют длину $1,40 \text{ \AA}$ и занимают промежуточное положение между простой ($1,54 \text{ \AA}$) и двойной ($1,33 \text{ \AA}$) связями. При этом каждый атом углерода образует три σ -связи (одну связь С–Н и две σ -связи С–С), лежащие в одной плоскости, т. е. у каждого атома углерода осталось по одному р-электрону, орбитали которых за счет двукратного перекрывания друг с другом образуют замкнутую π -электронную систему, охватывающую все атомы углерода. π -электронная плотность в такой системе распределена равномерно. Замкнутый секстет электронов представляет собой связь, которая отличается от других типов, и ее часто называют ароматической. Электронное строение молекулы бензола можно описать с помощью теории резонанса, согласно которой молекула бензола рассматривается как резонансный гибрид двух предельных (граничных структур).



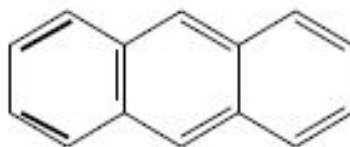
2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Правило Хюккеля применимо не только для моноциклических π -электронных систем, но и для плоских конденсированных систем.



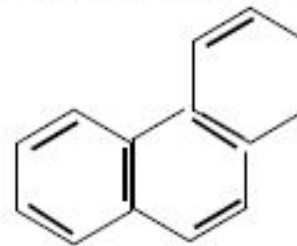
Нафталин

$$4n+2=10 \text{ п-эл-нов} \\ n = 2$$



Антрацен

$$4n+2=14 \text{ п-эл-нов} \\ n = 3$$



Фенантрен

$$4n+2=14 \text{ п-эл-нов} \\ n = 3$$

Однако не все замкнутые ароматические структуры являются ароматическими. Так, например, циклооктатетраен-1,3,5,7 не относится к ароматическим, так как не удовлетворяется правило Хюккеля, $4n+2 = 8$ π -электронов, $n = 1,5$.

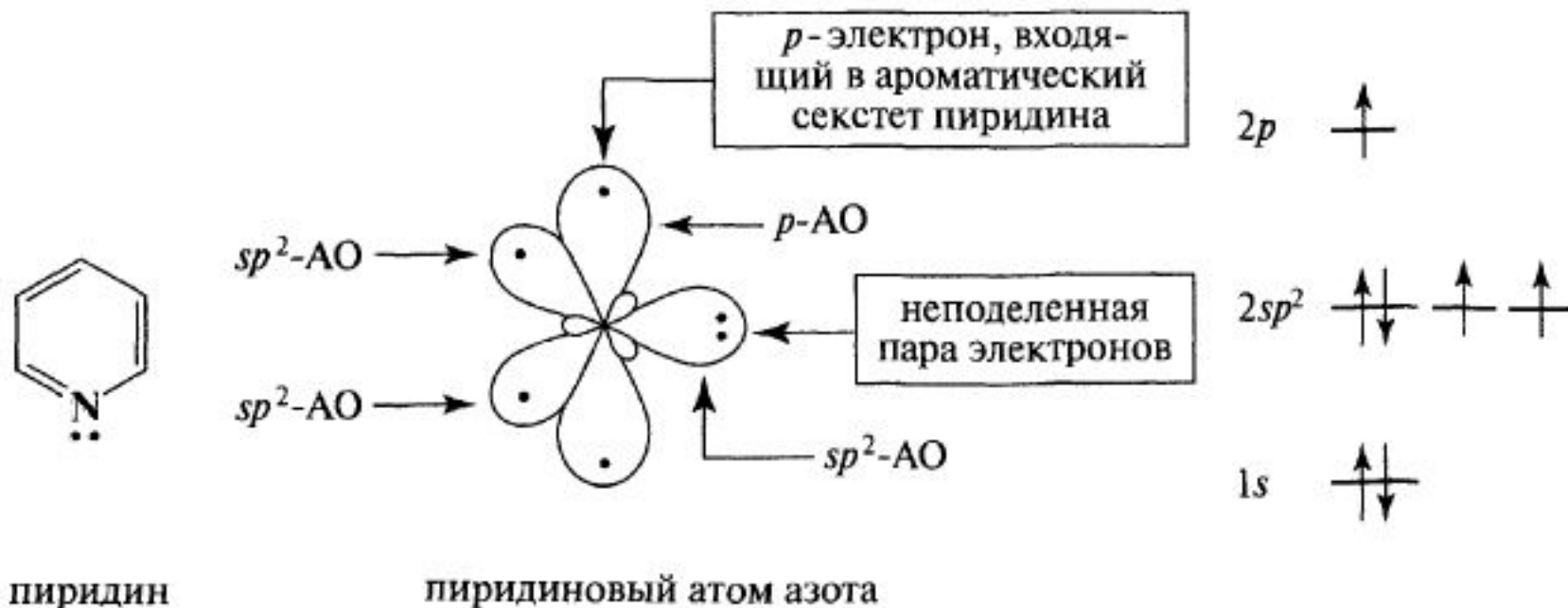


Циклооктатетраен-1,3,5,7

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Гетероциклические ароматические соединения

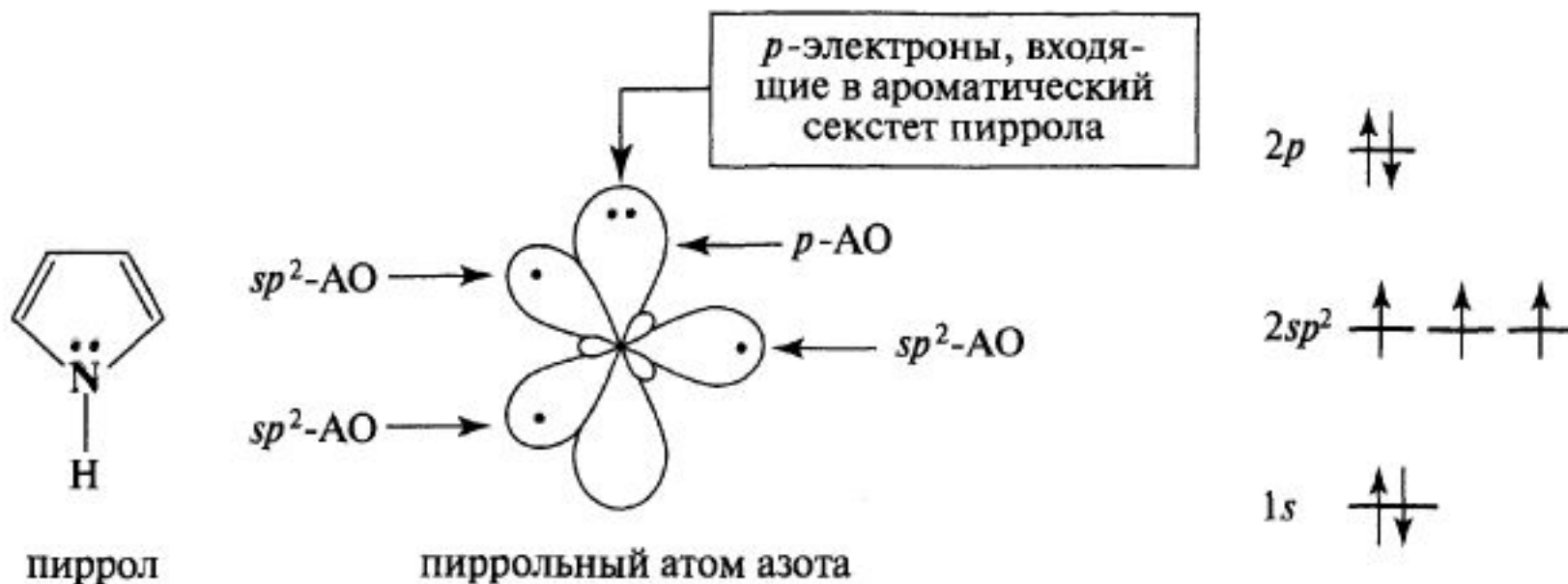
π, π -Сопряжение характерно для *шестиленных гетероциклов* с одним или несколькими гетероатомами. Простейшим их представителем является пиридин, содержащий в цикле один атом азота.



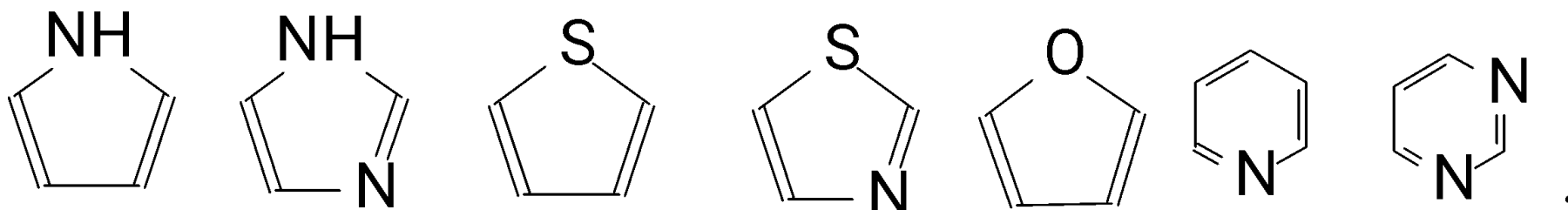
2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Гетероциклические ароматические соединения

p,π-Сопряжение осуществляется в *пятичленных гетероциклах* с атомами азота, кислорода, серы. Довольно часто в составе биологически значимых соединений встречается гетероцикл с одним атомом азота — пиррол.

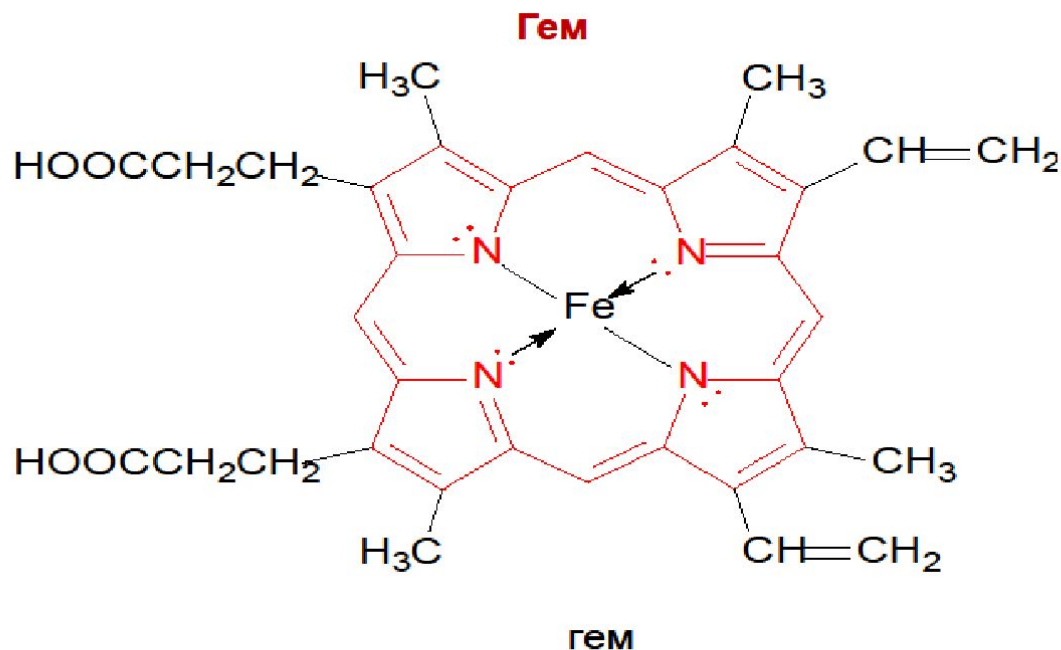


2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность



Небензоидные гетероциклические ароматические соединения

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность



$E_{\text{сопр.}} = 840 \text{ кДж/моль}$

Порфин — плоскостная ароматическая система, в которой в сопряжении участвуют 26 - π - электронов ($n=6$)

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

Для проверки усвоения раздела

1. Укажите число π -электронов в сопряженной системе циклооктатетраена-1,3,5,7.

Варианты ответа а. 4 б. 6 в. 7 г. 8 д. 10 е. 12.

2. Несколько циклических соединений имеют плоское строение, сопряженную систему связей. Число π -электронов в этих соединениях может быть (несколько ответов):

а. 14 б. 12 в. 10 г. 8 д. 6 е. 4

Какие из них являются ароматическими.?

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. **Индуктивный эффект**

Одно из положений теории А. М. Бутлерова свидетельствует о взаимном влиянии атомов. Наиболее сильное взаимное влияние оказывают атомы непосредственно связанные друг с другом. Природу и механизм этого влияния можно объяснить с помощью теории электронных смещений. Существует два вида электронных смещений: смещение электронной плотности в простых σ -связях и смещение электронной плотности по сопряженной системе.

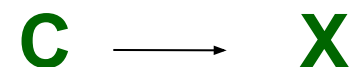
Индуктивный (индукционный) эффект — это смещение электронной плотности в простых или σ -связях, который возникает в силу различной электроотрицательности атомов. Обозначается индуктивный эффект буквой I.

Индуктивный эффект — это передача электронного влияния заместителя по цепи σ -связей.

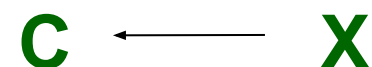
3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Индуктивный эффект

Электроноакцепторные заместители X, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют **отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект)**.



Электронодонорные заместители X, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют **положительный индуктивный эффект (+I-эффект)**.



3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

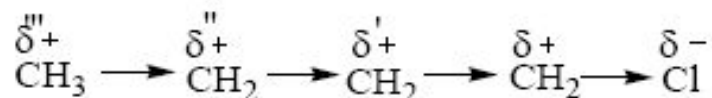
Эффекты заместителей. Индуктивный эффект

В молекулах углеводородов связь ковалентная неполярная т. е. электронная плотность в молекулах распределена равномерно. Рассмотрим индуктивный эффект на примере 1-хлорбутана в сравнении его с н-бутаном.



Молекула н-бутана неполярна, так как электроотрицательность углерода и водорода приблизительно одинаковы, все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации, т. е. и их электроотрицательность тоже одинакова, поэтому никакого смещения электронной плотности не происходит.

Введение в молекулу хлора приводит к тому, что молекула становится полярной, так как хлор более электроотрицательный элемент, чем углерод.



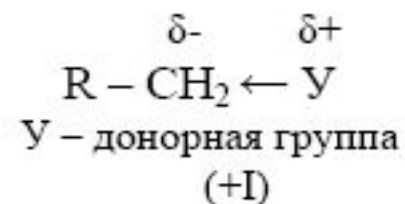
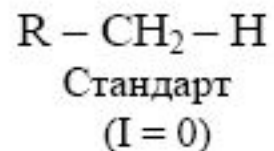
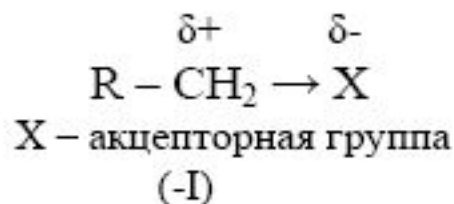
$$\overset{\delta^+}{\text{CH}_3} < \overset{\delta^+}{\text{CH}_2} < \overset{\delta^+}{\text{CH}_2} < \overset{\delta^+}{\text{CH}_2}$$

Уменьшение электронной плотности на первом атоме углерода приводит к тому, что он проявляя электроноакцепторные свойства «оттягивает» на себя электроны σ -связи от соседнего атома углерода, тот в свою очередь оттягивает электронную плотность на себя и т. д. Таким образом поляризация связи C—Cl вызывает электронную асимметрию.

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. **Индуктивный эффект**

В основе оценки индуктивного эффекта (+I, -I) лежит электроотрицательность элементов, в качестве стандарта служит атом водорода, индуктивный эффект которого равен 0.



3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. **Индуктивный эффект**

-/ эффект проявляют

1. заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода:

-F, -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -NO₂, >C=O, -COOH и др.

2. катионы.

+/ эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью:

1. **- насыщенные углеводородные радикалы**
(**-CH₃, -C₂H₅**) и т.п.,

(CH₃)₃C- > (CH₃)₂CH- > CH₃ — CH₂ - > CH₃-
трет.бутил изопропил этил метил

2. **-металлы** (-Mg-, -Li);

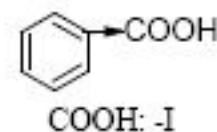
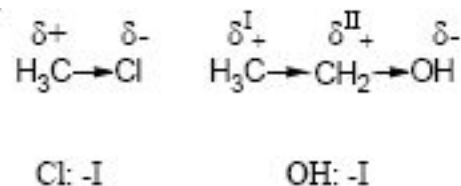
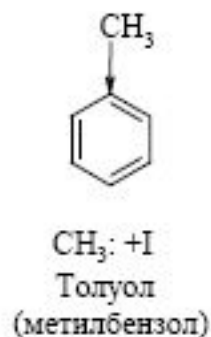
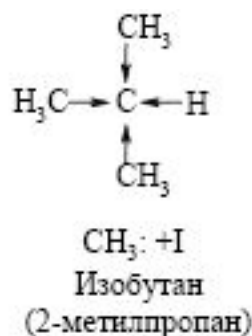
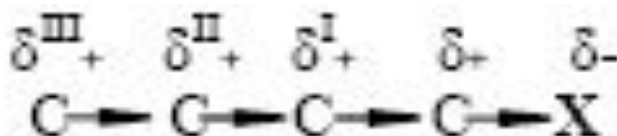
3. **- анионы**

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Индуктивный эффект

Особенности индуктивного эффекта.

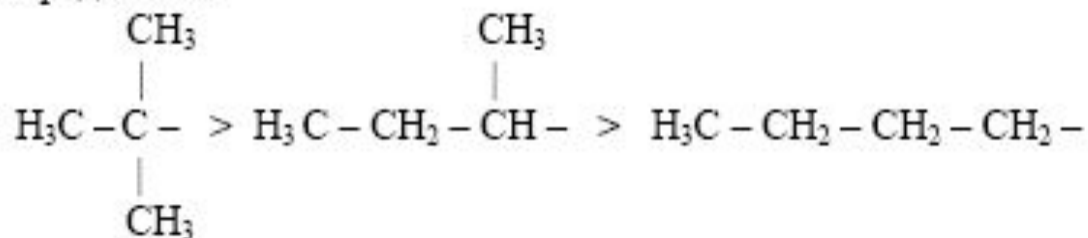
1. Индуктивный эффект заместителей распространяется всегда в одном направлении.
2. Индуктивный эффект постепенно затухает, вызывая поляризацию максимум 3–4 связей.



3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

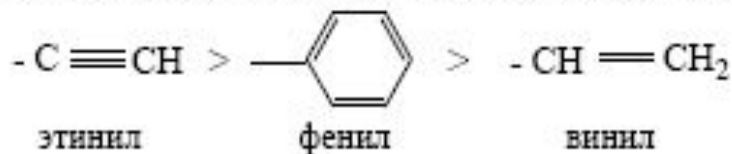
Эффекты заместителей. Индуктивный эффект

В ряду алкильных радикалов, наибольшей электроотталкивающей способностью, обладают третичные радикалы, затем вторичные и первичные радикалы.

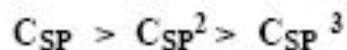


Увеличение +I эффекта наблюдается с увеличением углеродной цепи в ряду предельных углеводородов: $-\text{CH}_3 < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\text{C}_3\text{H}_7 < -\text{C}_4\text{H}_9$.

Все ненасыщенные и ароматические заместители оказывают -I эффект. Его относительная сила изменяется в следующем порядке:



Это связано с различной ЭО атомов углерода:



уменьшение электроотрицательности $\rightarrow$

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Мезомерный эффект

Мезомерный эффект связан с сопряженной системой.

Влияние заместителя, передаваемое по сопряженной системе π -связей с перераспределением электронной плотности называется мезомерным эффектом (обозначают M).

Мезомерный эффект имеет место под влиянием заместителя, являющегося участником этой сопряженной системы. Для того, чтобы заместитель сам входил в сопряженную систему, он должен иметь либо двойную связь (π, π -сопряжение) либо гетероатом с неподеленной парой (p, π -сопряжение).

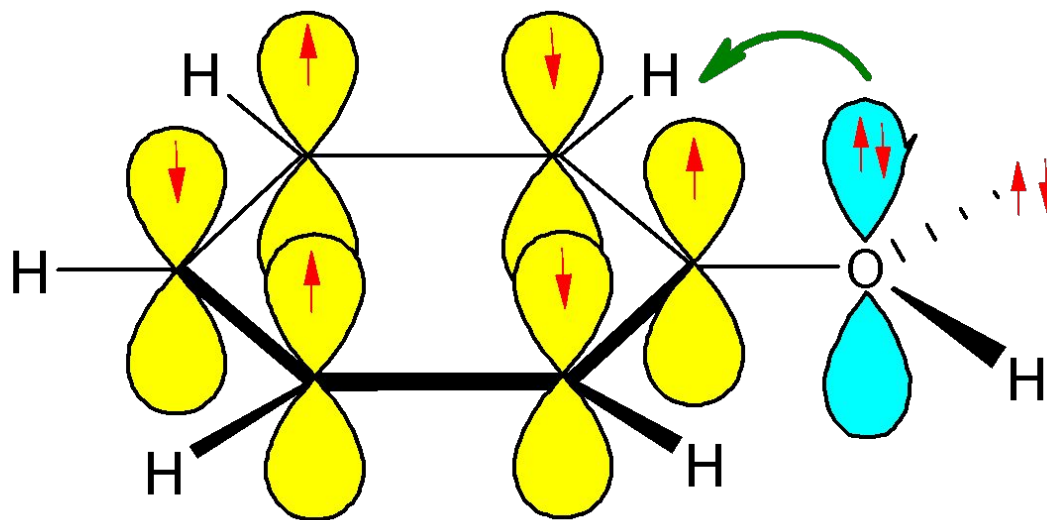
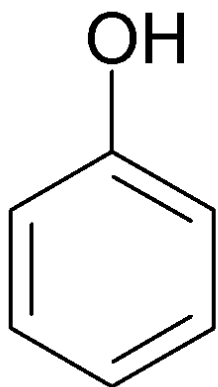
Мезомерный эффект передается по сопряженной цепи без затухания.

Для проявления мезомерного эффекта необходимо наличие в молекуле электронодонорных (ЭД) или электроноакцепторных (ЭА) заместителей, способных участвовать в сопряжении.

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. **Мезомерный эффект**

+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряжённой системе.



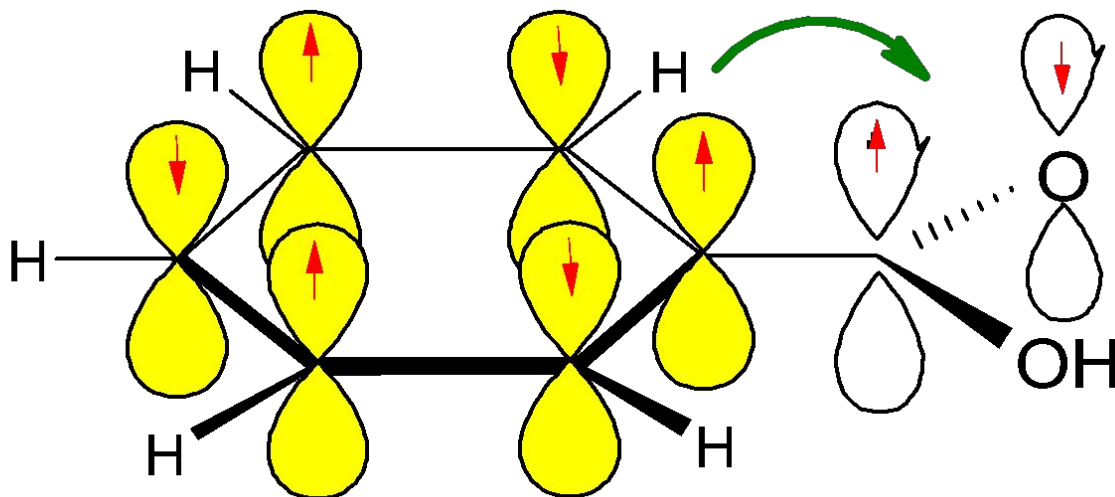
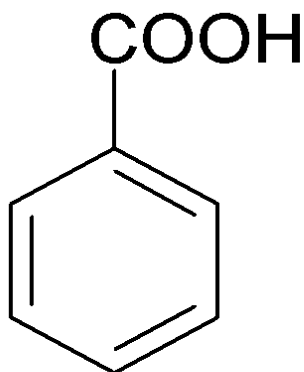
+ M: $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$.



3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. **Мезомерный эффект**

- **М-эффект** проявляют заместители, которые понижают электронную плотность в сопряжённой системе.



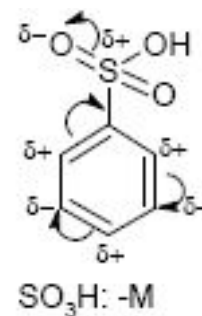
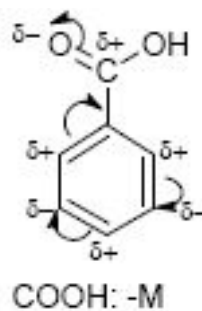
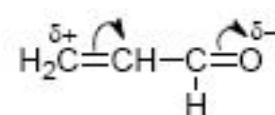
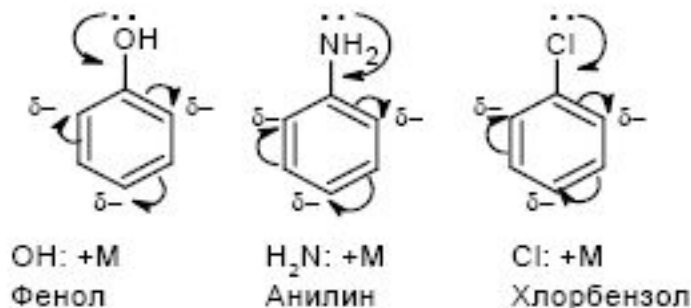
-M: $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}=\text{NH}$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{SO}_3\text{H}$,
 $-\text{SO}_2\text{H}$.

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Мезомерный эффект

Мезомерный эффект характерен как для соединений с открытой цепью сопряжения, так и для ароматических систем.

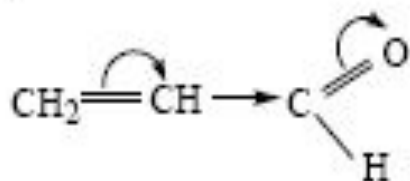
Мезомерный эффект графически изображается изогнутыми стрелками, начало которых показывает, какие p - или π -электроны смещаются, а конец — связь или атом, к которым они смещаются.



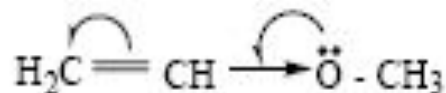
3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Мезомерный эффект

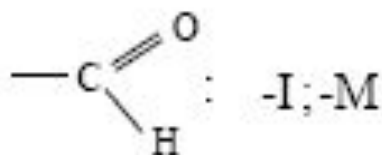
Индуктивный и мезомерный эффекты не всегда совпадают по направлению:



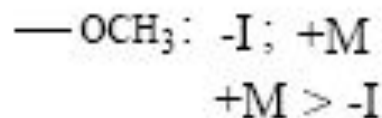
Пропеналь



Винилметилвый эфир



π, π -сопряжение



p, π -сопряжение

Во втором случае два эффекта гасят друг друга в стационарном состоянии, но в реагирующей молекуле мезомерный эффект всегда больше индуктивного: $M \gg I$.

3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Мезомерный эффект

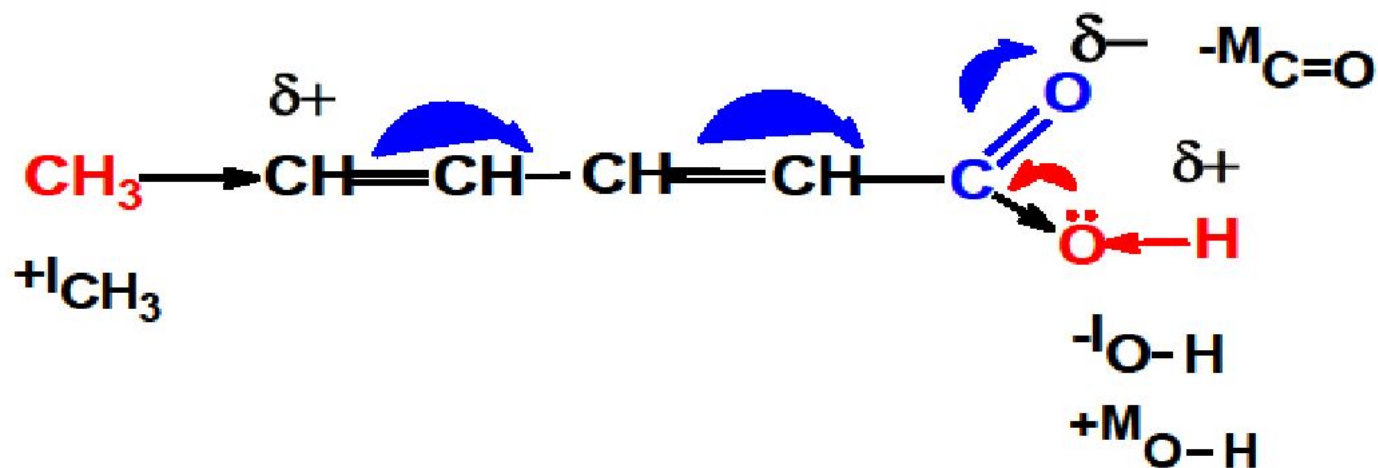
Характер совместного действия заместителей

Электронные эффекты заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	индуктивный	мезомерный	
Алкильные группы (R)	+I	–	Электроно-донорный
–O [–]	+I	+M	
–NH ₂ , –NHR, –NR ₂	–I	+M	
–OH, –OR	–I	+M	
–NH ₃ ⁺ , –NR ₃ ⁺	–I	–	Электроно-акцепторный
Галогены (F, Cl, Br, I)	–I	+M	
C=O	–I	–M	
–COOH, –COOR	–I	–M	
–NO ₂	–I	–M	
–C≡N	–I	–M	
–SO ₃ H	–I	–M	

3. Взаимное влияние атомов в молекуле. Эффекты заместителей. **Мезомерный эффект**

Распределение электронной плотности в молекуле



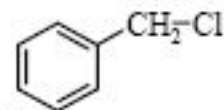
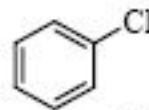
3. Взаимное влияние атомов в молекуле.

Эффекты заместителей. Мезомерный эффект

Для контроля усвоения
раздела

1. Дайте определение следующих понятий: сопряжение, энергия сопряжения (делокализации), индуктивный и мезомерный эффекты, электронодонорные (ЭД) и электроноакцепторные (ЭА) заместители.

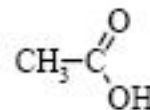
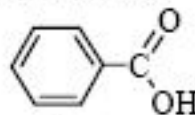
2. Укажите вид и знак электронных эффектов атома хлора в хлорбензоле и хлористом бензиле:



3. Каким заместителем (ЭД или ЭА) является гидроксигруппа в молекулах фенола и этилового спирта?

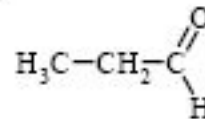
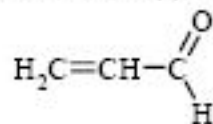
4. Укажите вид и знак электронных эффектов карбоксильной группы в акриловой $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ и пропионовой $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$ кислотах. Обозначьте эффекты графически.

5. Укажите вид и знак электронных эффектов карбоксильной группы в бензойной и уксусной кислотах:



Обозначьте эффект графически.

6. Укажите вид и знак электронных эффектов альдегидной группы в акролеине и в пропионовом альдегиде:



Обозначьте эффекты графически.

7. Какой вид сопряжения (π,π или p,π) осуществляется в молекулах изопрена, бутадиена-1,3, анилина?