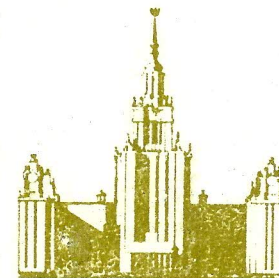


*Бирюсов*

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет



Е.М.Черкасова, В.В.Самошин

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Методическая разработка для студентов II и III курсов  
дневного и вечернего факультетов.

Москва, МИТХТ

1995

Брусов -

Государственный комитет Российской Федерации  
по высшему образованию  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
Кафедра органической химии

Е.М. Черкасова, В.В. Самошин

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методическая разработка для студентов III курса  
дневного и вечернего факультетов

Москва, МИТХТ

1995

Настоящие методические указания предназначены для студентов III курса дневного и вечернего факультетов. В указаниях в соответствии с читаемым курсом лекций освещены основы теории электронных эффектов в органических соединениях. Главная их цель - помочь студентам понять закономерности, связывающие структуру органических молекул с химическим поведением.

Изучение настоящих указаний предполагает наличие элементарных представлений об электронном строении атома и химической связи, которые излагаются во вводной части курса лекций и детально рассмотрены в учебниках.



## Введение

Представление о взаимном влиянии атомов в молекулах было заложено еще в теории химического строения А.М.Бутлерова. Он писал: "...мы имеем право сказать, что, например, в  $\text{CH}_3\text{Cl}$  три атома водорода и атом хлора, будучи связаны с углеродом, не соединены непосредственно между собой; в  $\text{CH}_2\text{O}$  также водород и кислород соединены атомом углерода и не соединены между собой. Из этого, однако же, вовсе не следует, чтобы атомы эти вовсе не обнаруживали друг на друга никакого влияния" (А.М.Бутлеров. Избранные работы. Изд. АН СССР, 1951. С.452).

Эти представления далее были развиты в работах ученика Бутлерова - В.В.Марковникова, который сделал ряд важных общих заключений, касающихся взаимного влияния атомов при реакциях замещения, при образовании непредельных соединений и в процессах присоединения к последним галогеноводородов и воды. В результате были сформулированы известные правила, носящие его имя (Ученые записки Казанского университета. 1869).

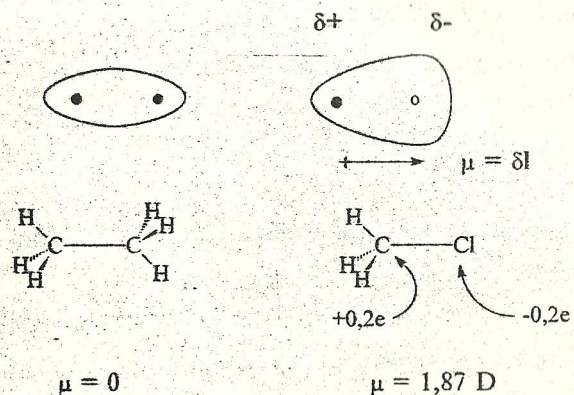
Эти вопросы и сейчас привлекают внимание химиков-органиков, стремящихся установить закономерности многообразных взаимодействий между непосредственно не связанными атомами в молекулах.

## Индуктивный эффект

Ковалентная  $\sigma$ -связь между двумя атомами создается парой электронов, образующих общее для этих атомов электронное облако, максимум плотности которого расположен на прямой между ядрами атомов ("электронная плотность" характеризует вероятность нахождения электрона в данной точке пространства). Если связанные атомы (или группы атомов) одинаковы, то электроны связи в равной степени принадлежат им обоим, электронное облако симметрично



относительно ядер атомов, и такая связь называется неполярной. Значительно чаще встречаются  $\sigma$ -связи между разными атомами (группами). Электронная плотность в таких связях смещена к одному из атомов, который тем самым получает дополнительный (избыточный) отрицательный заряд, составляющий небольшую часть от единичного заряда электрона ( $\delta^-$ ). Второй атом связи также несет



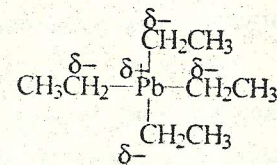
частичный заряд, но положительный ( $\delta^+$ ) (это означает неполную компенсацию положительного заряда ядра отрицательным зарядом электронов). В результате связь длиной  $l$  приобретает дипольный момент,  $\mu = \delta l$ , и называется полярной. Единица измерения дипольного момента - дебай (D). Стрелка  $\longleftrightarrow$  используется для указания направления полярности.

Согласно октетной теории Льюиса атомы стремятся обладать устойчивой, заполненной электронной оболочкой, соответствующей электронной конфигурации инертных газов. У элементов второго периода внешняя электронная оболочка способна вместить 8 электронов (октет). Атомы элементов, расположенные справа от углерода (правый верхний угол таблицы Менделеева), имеют тенденцию "захватывать" электроны для формирования электронной

оболочки последующего инертного газа ( $O, F \Rightarrow Ne$ ). Атомы элементов, расположенные слева от углерода, склонны "терять" электроны и образовывать электронную оболочку предыдущего инертного газа ( $Ne \leftarrow Na, Mg$ ). Углерод, занимающий центральное положение, может с одинаковым успехом отдавать и принимать электроны.

Способность атома смещать электроны связи, притягивать их к себе, характеризуется его электроотрицательностью ( $\chi$ ). Чем больше различие электроотрицательностей связанных атомов, тем сильнее электроны связи смещены к одному из них - более электроотрицательному.

Углерод и водород имеют близкие электроотрицательности, связь C-H прямо считать практически неполярной. Связь между углеродом и более электроотрицательным элементом, таким как азот, кислород, фтор или хлор, поляризована так, что связывающие электроны смещены от углерода к этому второму атому. Углерод приобретает частичный положительный заряд (недостаток электронов), а электроотрицательный атом - частичный отрицательный. Например, связь C-Cl в хлорметане - полярная ковалентная связь (Рис.1). Связи между углеродом и менее электроотрицательными элементами поляризованы так, что атом C несет частичный отрицательный заряд, а второй атом - частичный положительный. Хорошим примером являются некоторые



металлоорганические соединения, такие, как тетраэтилсвинец - антидетонационная добавка к бензину ("этилированный" бензин).

Для теоретического определения понятия электроотрицательности и количественной ее оценки предложен ряд методов (Малликен, Полинг и др.). Наиболее просто электроотрицательность



определяется (по Малликену) как полусумма *потенциала ионизации* (энергии, необходимой для отрыва электрона от атома) и *сродства к электрону* (энергетического выигрыша от присоединения электрона к атому):  $\chi = 0,5(I + A)$ . Соответственно этим подходам разработаны и различные шкалы электроотрицательностей. Обычно применяют **термохимическую шкалу Полинга**:

[Смещение электронов Полинг охарактеризовал дополнительной энергией ионной составляющей связи А-В, добавляющейся к среднеариф-метическому энергий ковалентных связей А-А и В-В:  $\Delta E(AB) = E(AB)_{\text{эксп}} - 0,5[E(AA) + E(BB)]$ . Разность электроотрицательностей атомов А и В определяется формулой:  $\Delta\chi = 0,208(\Delta E)^{1/2}$ ]

		<b>H</b>				
		2.1				

<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0

<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0

<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Sc</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>
0.8	1.0	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8

<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>
0.8	1.0	1.2	1.8	1.8	2.1	2.5

**Электроотрицательность элемента** зависит от его положения в таблице Менделеева:

она увеличивается внутри группы снизу вверх: (I < Br < Cl < F), внутри периода - слева направо (Li < Be < B < C < N < O < F). Особенно важно сравнение с водородом: элементы, электроотрицательность которых меньше или равна 2,2, называют *электроположительными*, а элементы, электроотрицательность которых выше 2,2 - *электроотрицательными*.

Приведенные величины  $\chi$  не следует абсолютизировать, пытаясь определить все электронные смещения в молекуле путем сложения-вычитания указанных цифр. Во-первых, разнообразие определений понятия электроотрицательности привело к большому числу не вполне совпадающих рядов значений. Кроме того, только одновалентные атомы можно характеризовать электроотрицательностью *элемента* (H, F, Cl, Br, I). Прочие атомы, как правило, входят в состав функциональных *групп (заместителей)*, где на них

сильно влияют другие атомы группы. Например, свойства атома азота в группах -NH<sub>2</sub>, -NHOH, -N=O или -NO<sub>2</sub> очень сильно различаются и не могут оцениваться довольно абстрактными свойствами элемента N. Для определения воздействия таких групп на молекулу используют *групповые электроотрицательности*. В этом случае электроотрицательность может быть представлена как характеристика первого атома, непосредственно присоединенного к остову молекулы (здесь - N), несколько измененная под влиянием присоединенных к нему других атомов (см. анализ взаимного влияния атомов при рассмотрении *Индуктивного эффекта*).

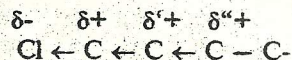
Более того, электроотрицательность атома зависит от гибридизации его валентных электронов. s-Электроны по сравнению с p-электронами занимают более компактную, сосредоточенную у атомного ядра орбиталь, сильнее притягиваются к ядру. Поэтому чем больше "s-характер" орбитали, тем больше электроотрицательность атома по направлению связи, в которой данная орбиталь участвует ( $sp > sp^2 > sp^3$ ). Для атома углерода эти величины составляют: 3,1 ( $sp$ ; =C--), 2,8 ( $sp^2$ ; =C--) и 2,5 ( $sp^3$ ; -C--).

Смещение электронной плотности внутри  $\sigma$ -связей, происходящее вследствие разности электроотрицательностей атом. в или групп называется **индуктивным эффектом (I)**.

Электронодонорные (электроположительные) атомы (группы), имеющие тенденцию отдавать электроны, проявляют **положительный индуктивный эффект (+I)**, а электроакцепторные (электроотрицательные), оттягивающие электроны, - **отрицательный индуктивный эффект (-I)**. Направление смещения электронов обозначается стрелкой вдоль  $\sigma$ -связи: C→X.



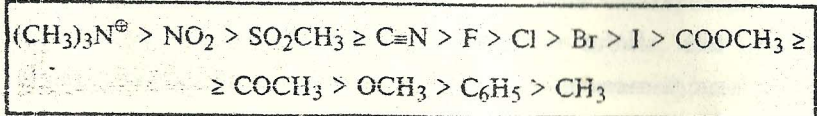
Атом полярной  $\sigma$ -связи, получивший частичный положительный заряд, становится более электроотрицательным и оттягивает электроны от связанного с ним третьего атома, тот в свою очередь - от четвертого, и т.д. Таким образом индуктивный эффект передается по цепи, но быстро затухает: он практически не ощущается уже через три  $\sigma$ -связи.



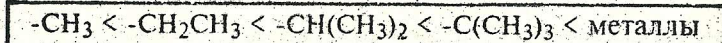
[Аналогичная поляризация связей может происходить через пространство (эффект поля). Разделить эти два явления трудно. В большинстве случаев достаточно рассматривать индуктивный эффект.]

Индуктивный эффект функциональной группы зависит в первую очередь от природы "определяющего", первого атома, через который заместитель присоединен к остову молекулы, а также от индуктивных эффектов связанных с ним атомов или групп.

В периодах **-I-эффект** растет слева направо:  $-\text{NR}_2 < -\text{OR} < -\text{F}$ , а в группах - снизу вверх:  $\text{I} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{F}$ ,  $-\text{SeR} < -\text{SR} < -\text{OR}$ . Электроотрицательные заместители усиливают **-I-эффект** первого атома ( $-\text{SR} < -\text{SOR} < -\text{SO}_2\text{R} < -\text{SO}_3\text{H}$ ;  $-\text{C}(=\text{O})\text{R} < -\text{C}(=\text{O})\text{OH} < -\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ ;  $-\text{CH}_2\text{Cl} < -\text{CHCl}_2 < -\text{CCl}_3 < \text{CF}_3$ ), а электроположительные уменьшают ( $-\text{NH}_2 > -\text{NHR} > -\text{NR}_2$ ). Наиболее сильным отрицательным индуктивным эффектом обладают группы, несущие полный положительный заряд:  $-\text{O}^\oplus\text{R}_2 > -\text{N}^\oplus\text{R}_3$ . Ненасыщенные и ароматические заместители также проявляют небольшой **-I-эффект**:  $-\text{C}\equiv\text{C} > -\text{Ph} \approx -\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} > -\text{C}=\text{C} > -\text{C}-\text{C}=\text{C}$ . (см. выше о роли  $s$ -характера орбиталей). Далее приведен примерный ряд сравнения величин **-I-эффекта** для наиболее распространенных заместителей:



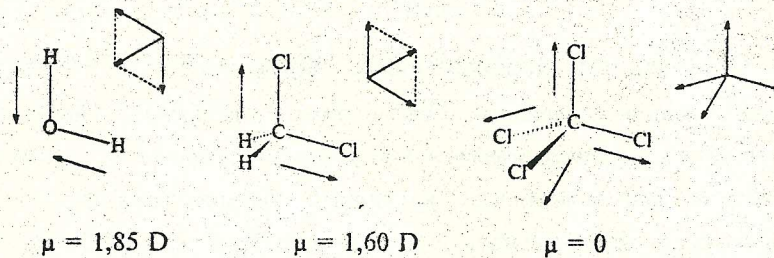
Набор заместителей, обладающих **+I-эффектом**, не так разнообразен. В первую очередь следует отметить различные алкильные группы, электронодонорная способность которых увеличивается с увеличением разветвленности:



Сильный **+I-эффект** проявляют атомы металлов в металлорганических соединениях. Наибольших величин **+I-эффект** достигает в случае заряженных (ионных) групп:  $-\text{O}^\oplus < -\text{N}^\oplus\text{R}$ .

### Проявления индуктивного эффекта

**Полярность молекулы.** Благодаря индуктивному эффекту молекула поляризуется, что проявляется в таком физически измеримом свойстве, как дипольный момент. Дипольный момент молекулы можно рассчитать как векторную сумму дипольных моментов связей:



Значения дипольных моментов для алкилгалогенидов в газовой фазе приведены в следующей таблице:

$\mu_{\text{R-X}}$

X \ R	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
F	1.81	1.92			
Cl	1.87	2.05	2.10	2.09	2.12
Br	1.78	2.02	2.15	2.50	
I	1.59	1.90	2.01	2.08	



Основной вклад в величины дипольных моментов молекул вносят моменты связей C-X. Обращает на себя внимание увеличение полярности простейших алкилгалогенидов в ряду  $\mu_{RI} < \mu_{RBr} < \mu_{RCl}$ , что соответствует увеличению электроотрицательности и индуктивного эффекта галогена.

[Значения дипольных моментов RF выпадают из этой закономерности. Так, полярность RF меньше, чем RCl, несмотря на большую электроотрицательность F по сравнению с Cl. Причина в том, что связь C-F ( $d = 1,38 \text{ \AA}$ ) значительно короче, чем C-Cl ( $1,77 \text{ \AA}$ ), и, тем более, C-Br ( $1,94 \text{ \AA}$ ) и C-I ( $2,21 \text{ \AA}$ ) (напомним, что дипольный момент равен произведению величины зарядов на расстояние между ними:  $\mu = lq$ ). Аналогичные отклонения наблюдаются для хлорпроизводных, но при более длинных R.]

Дипольный момент заметно растет при переходе от метилгалогенидов к этилгалогенидам благодаря удлинению цепочки поляризованных связей. Однако, дальнейшее удлинение радикала не оказывает существенного влияния, т.к. индуктивный эффект быстро затухает, и связи после  $C^3$  в алкилгалогенидах почти неполярны.

**Стабильность карбокатионов.** Карбокатионы, т.е. ионы с положительным зарядом на атоме углерода, являются интермедиатами (промежуточно образующимися реакционноспособными частицами или молекулами) во многих органических реакциях, например, электрофильного присоединения по кратным связям, нуклеофильного замещения по механизму  $S_N1$  (Рис.2), отщепления по механизму  $E1$ , различных перегруппировок и т.д. Скорость химической реакции зависит от того, насколько высоко должна подняться энергия химической системы, чтобы данная реакция произошла. Другими словами, насколько высокий энергетический барьер на пути реакции надо преодолеть (Рис.2). Чем выше барьер, тем медленнее идет реакция. Высота энергетического барьера

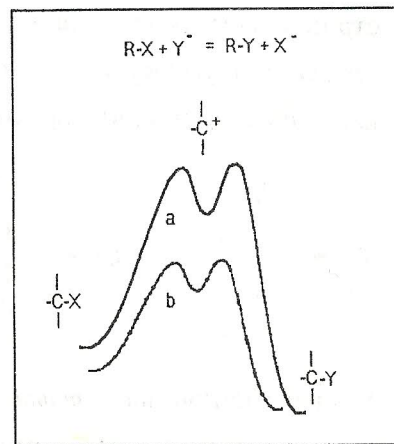
определяется энергией переходных состояний (точки максимумов на энергетическом профиле реакции). Интермедиатам отвечают небольшие "углубления" на вершине энергетической кривой. Их энергия, как правило, мало отличается от максимальной, поэтому она может служить для приблизительной оценки высоты энергетического барьера. Таким образом, **реакция происходит тем быстрее, чем стабильнее интермедиаты, т.е. чем ниже их энергия.** На Рис.2 приведены кривые потенциальных энергий для двух похожих реакций, которые различаются энергиями возникающих в их ходе карбокатионов. Интермедиат в реакции **b** более стабилен, преодолеваемый потенциальный барьер ниже, а следовательно, реакция происходит значительно быстрее. Отсюда

понятно, насколько необходимо знать факторы, определяющие устойчивость карбокатионов. Одним из важнейших является влияние заместителей при карбокатионном центре ( $C^+$ ). Алкильные группы благодаря своему +I-эффекту смещают электронную плотность вдоль  $\sigma$ -связи по направлению к электронодефицитным центрам.

При этом алкильные группы приобретают небольшой положительный заряд, и заряд, первоначально сконцентрированный на одном атоме, оказывается распределенным по молекуле (делокализованным). Квантово-механические расчеты показывают, что при этом энергия катиона понижается, то есть

**делокализация заряда энергетически выгодна.**

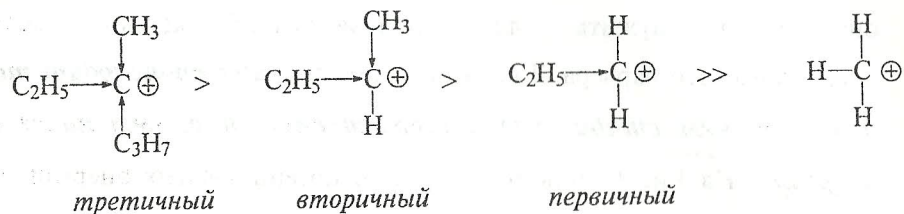
Рис.2





Таким образом, увеличение числа алкильных заместителей у катионного центра стабилизирует катион, понижает его энергию.

Наиболее стабильны третичные карбокатионы, менее стабильны вторичные, затем первичные, и совсем уж неустойчив метилкатион:

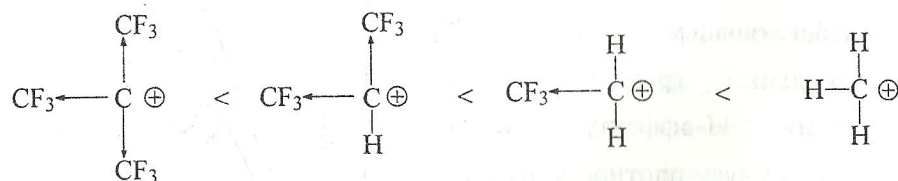


Энтальпия ионизации в газовой фазе:  $\text{R}-\text{Cl} \rightarrow \text{R}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus}$  (кДж/моль):

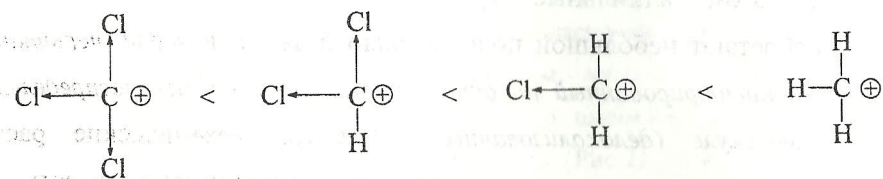
660	720	820	950
-----	-----	-----	-----

Эти цифры наглядно показывают, насколько различаются затраты энергии необходимые для образования различных катионов.

Трифторметильные группы вследствие своей высокой электроотрицательности оттягивают электронную плотность вдоль  $\sigma$ -связи и тем самым увеличивают, концентрируют положительный заряд на катионном центре, что приводит к дестабилизации катиона:



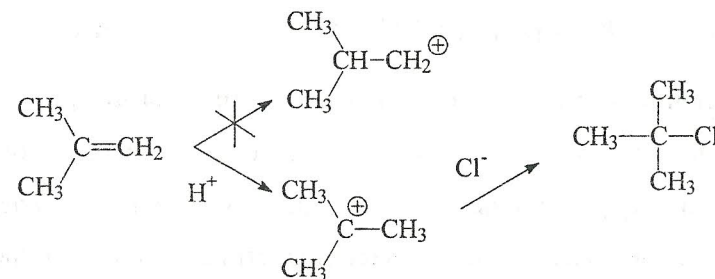
К аналогичной *индуктивной* дестабилизации приводит накопление электроотрицательных атомов галогена при катионном центре:



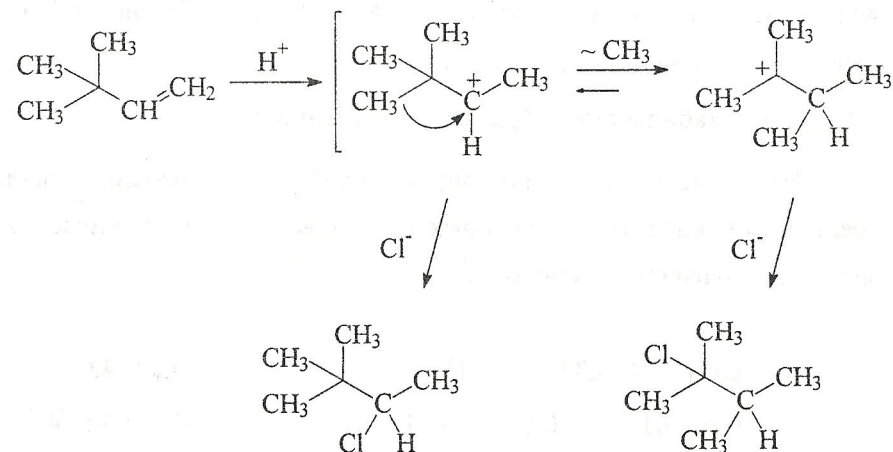
[за счет мезомерного эффекта галогены могут оказывать противоположное действие - стабилизировать карбокатион; см. далее.]

Следующие примеры показывают, что от стабильности карбокатионных интермедиатов может зависеть направление реакции

2-Метилпропен в реакции с HCl может образовать карбокатионы с тремя (третичный ион) или с одним алкильным заместителем (первичный ион). Поскольку единственным продуктом реакции является третичный хлорид, 2-метил-2-хлорпропан, образование третичного карбокатиона, очевидно, предпочтительно.



В ходе взаимодействия HX с алкенами часто происходят структурные перегруппировки. Так, реакция 3,3-диметил-1-бутена с HCl приводит к смеси равных количеств ожидаемого 3,3-диметил-2-хлорбутана и продукта перегруппировки - 2,3-диметил-2-хлорбутана.



В данном случае вторичный карбокатион перегруппировывается в более стабильный третичный путем перемещения метильной группы вместе с парой электронов  $\sigma$ -связи. Изменяется направление реакции.



**Кислотность спиртов и карбоновых кислот.** Согласно определению Бренстеда, кислоты представляют собой вещества, отщепляющие протоны, а основания - вещества, присоединяющие протоны (протонная теория кислот и оснований).



Силу кислоты характеризуют константой диссоциации ( $K_a$ ):

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad pK_a = -\lg K_a$$

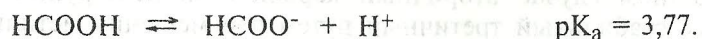
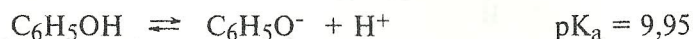
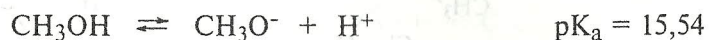
Соединения с малыми значениями  $K_a$  (большими  $pK_a$ ) являются слабыми кислотами, соединения с большими значениями  $K_a$  (малыми  $pK_a$ ) - сильными кислотами. Таким образом, кислотность есть термодинамическая характеристика: она определяется положением равновесия диссоциации, т.е. энергией исходного и конечного состояний равновесной системы.

Кислотность соединения Н-А зависит:

1) от полярности связи Н-А, т.е. от степени смещения электронов от атома водорода  $\text{H} \rightarrow \text{A}$ , "подготовленности" Н к отщеплению в виде протона ( $\text{H}^+$ );

2) от стабильности образующегося аниона  $\text{A}^-$ .

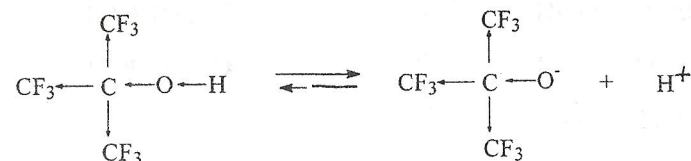
Эту зависимость иллюстрируют свойства следующих простых соединений, кислотность которых последовательно увеличивается от метана до муравьиной кислоты:



**Спирты** по кислотности близки к воде (слабые кислоты), причем значительную роль в способности диссоциировать играет их структура. В галогенпроизводных спиртов благодаря отрицательному индуктивному эффекту (-I) галогенсодержащие заместители делокализуют отрицательный заряд, тем самым стабилизируют

Спирт	$pK_a$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18,00
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16,00
<i>НОН</i>	15,74
$\text{CH}_3\text{OH}$	15,54
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,43
$(\text{CF}_3)_3\text{COH}$	5,4
<i>HCl</i>	-7,00

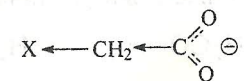
анион  $\text{A}^-$ , смешают равновесие в сторону его образования, а значит, увеличивают кислотность. В некоторых случаях это увеличение значительно:



Электронодонорные алкильные группы (+I-эффект), напротив, повышают электронную плотность на атоме кислорода, тем самым дестабилизируют анион и, следовательно, понижают кислотность.

[Кроме того, объемистые алкильные группы мешают сольватации аниона водой, что еще больше его дестабилизирует.]

Аналогичные закономерности наблюдаются для **карбоновых кислот**. Электроноакцепторные группы, соединенные с карбоксиллом, индуктивно оттягивают электронную плотность, тем самым делокализуя отрицательный заряд, стабилизируя карбоксилат-анион и увеличивая кислотность:



Электронодонорные группы оказывают прямо противоположный эффект, концентрируя заряд, дестабилизируя карбоксилат-анион и уменьшая кислотность. Эти закономерности хорошо прослеживаются в приведенных ниже сериях кислот:

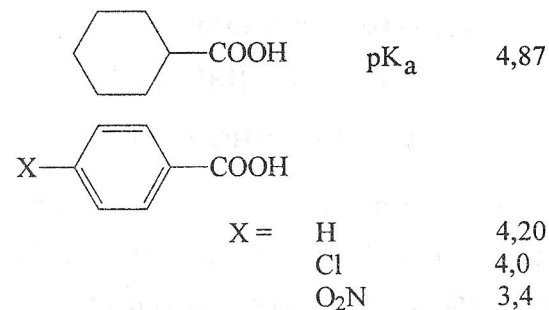
Кислота	pK <sub>a</sub>	Кислота	pK <sub>a</sub>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	5,05	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,82
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,88	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,52
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub> COOH	4,05
HCOOH	3,77	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHClCOOH	2,86
CH <sub>3</sub> COOH	4,76	CH <sub>3</sub> COOH	4,76
ICH <sub>2</sub> COOH	3,16	ClCH <sub>2</sub> COOH	2,86
BrCH <sub>2</sub> COOH	2,90	Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1,25
ClCH <sub>2</sub> COOH	2,86	Cl <sub>3</sub> CCOOH	0,65
FCH <sub>2</sub> COOH	2,57		
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> COOH	3,53	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH	1,83
N≡CCH <sub>2</sub> COOH	2,47	O <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> COOH	1,68

Хлорбутановые кислоты (правый верхний угол таблицы) показывают, как быстро уменьшается действие электроотрицательного заместителя при удалении от карбоксила (затухание -I-эффекта): 4-хлорбутановая кислота по своей кислотности практически не отличается от самой бутановой кислоты.

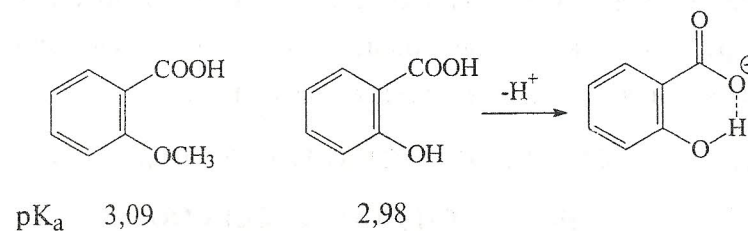
Ненасыщенные карбоновые кислоты сильнее своих насыщенных аналогов - сказывается слабый -I-эффект непредельных групп, обусловленный увеличением s-характера атома углерода:

CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	CH≡CCOOH
pK <sub>a</sub> 4,88	4,25	1,84

Аналогично действуют ароматические заместители. Так, бензойная кислота сильнее циклогексанкарбоновой:



Удаленные *para*-заместители в бензольном кольце оказывают довольно слабое воздействие на стабильность аниона (затухание -I-эффекта). *ortho*-Заместители действуют сильнее. Кроме того, они могут дополнительно стабилизировать анион, например, за счет внутримолекулярной водородной связи:



**Вопросы.** Дикарбоновые кислоты имеют две константы диссоциации: первая отвечает отщеплению одного протона с образованием моноаниона, вторая - отщеплению второго протона с образованием дианиона.

Кислота	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
HO <sub>2</sub> CCOOH	1,2	4,2
HO <sub>2</sub> CCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4,2	5,6
HO <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	4,4	4,4

Почему первая карбоксильная группа значительно "кислее" второй?

Как объяснить, что разница между первой и второй константами диссоциации уменьшается с увеличением расстояния между карбоксильными группами?



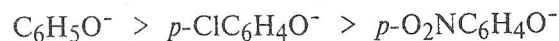
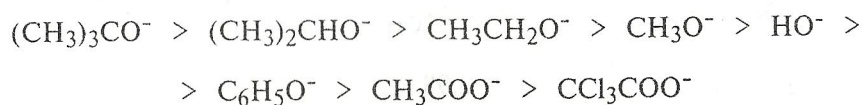
**Основность**, то есть способность присоединять протон, количественно оценивается с помощью величин констант равновесия  $K_b$  для взаимодействия основания с водой:



$$K_b = [HB^+][HO^-]/[B]$$

Показателем силы основания является также кислотность сопряженной кислоты  $HB^+$  ( $K_a$  или  $pK_a$ , см. стр.12): чем сильнее эта кислота, тем слабее сопряженное основание  $B$ .

Основность должна увеличиваться с увеличением плотности отрицательного заряда на атоме. Поэтому сила оснований тем больше, чем сильнее электронодонорные влияния, повышающие электронную плотность (+I-эффект). И наоборот, основность тем меньше, чем сильнее электроноакцепторность (-I-эффект) заместителей. Например, анионы спиртов и карбоновых кислот можно расположить в следующие ряды по уменьшению их основности (см. в предыдущем разделе значения  $pK_a$ ):



Важнейшими органическими основаниями являются **амины**. Они значительно более сильные основания, чем спирты, эфиры или вода (но не анионы этих соединений!). В водном растворе амина вода действует как протонная кислота, отдавая протон амину:



Измерения основности аминов показывают, что замена атомов Н в аммиаке на более электронодонорные алкильные заместители увеличивает основность, но не сильно. Закономерность нарушается

для третичных аминов - они слабее как основания, чем вторичные. Причина этого явления не связана с электронными эффектами заместителей при атоме азота: три алкильные группы затрудняют гидратацию образующегося катиона, что делает его менее стабильным. В газовой фазе третичные амины, как и ожидалось, наиболее основны.

Амин	$K_b$	$pK_a (R_3NH^+)$
$NH_3$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	9,26
Первичные алкиламины:		
$CH_3NH_2$		10,64
$CH_3CH_2NH_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	10,75
Вторичные алкиламины:		
$(CH_3)_2NH$		10,73
$(CH_3CH_2)_2NH$	$10,0 \cdot 10^{-4}$	10,94
Третичные алкиламины:		
$(CH_3)_3N$		9,79
$(CH_3CH_2)_3N$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	10,75

Ароматические амины менее основны, чем алкиламины и аммиак из-за уменьшения электронной плотности на атоме азота вследствие отрицательного индуктивного и, главным образом, мезомерного (см. далее) эффектов ароматической группы.

## Мезомерный эффект

Так называемая “двойная” связь между двумя  $sp^2$ -гибридизованными атомами ( $C=C$ ,  $C=O$ ,  $C=N$  и т.п.) представляет собой сочетание  $\sigma$ -связи (см. стр. 2) и  $\pi$ -связи. Ковалентная  $\pi$ -связь образуется общей для двух соединенных атомов парой  $p$ -электронов, причем занимаемые ими гантелеобразные орбитали параллельны и перекрываются боковыми сторонами.

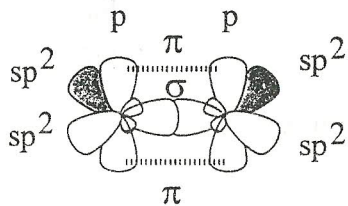


Рис.3

В отличие от  $\sigma$ -связи, максимальная электронная плотность  $\pi$ -связи расположена не на прямой между ядрами атомов, а сбоку, по разные стороны от нее. Такое перекрывание менее эффективно, поэтому энергия (прочность) двойной связи значительно меньше, чем удвоенная энергия простой ( $\sigma$ ) связи:  $E(C-C) = 350$  кДж/моль,  $E(C=C) = 600$  кДж/моль (а не  $2 \cdot 350 = 700$  кДж/моль).

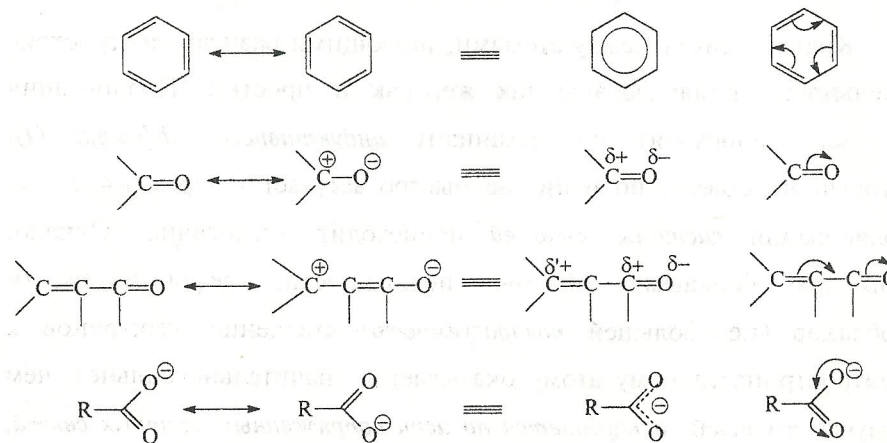
Если две двойные связи находятся рядом, происходит *перекрывание их  $\pi$ -систем* (аналогично перекрыванию  $p$ -орбиталей, Рис.3), и образуется общее для четырех атомов электронное  $\pi$ -облако. При этом энергия системы понижается, молекула становится более устойчивой, чем в случае невзаимодействующих двойных связей (для системы связей  $C=C-C=C$  энергетический выигрыш составляет около 16 кДж/моль). Это явление называется **сопряжением**. Поскольку речь идет о перекрывании орбиталей  $\pi$ -электронов, его следует классифицировать как  **$\pi$ - $\pi$ -сопряжение**.



Сопряжение  $\pi$ -связей, разделенных одной  $\sigma$ -связью, приводит к усреднению их параметров: центральная простая связь приобретает частичный “двойной” характер, становится прочнее и короче, а двойные - несколько ослабевают и удлиняются. Особый случай - сопряжение трех двойных связей, находящихся в одном шестичленном цикле, которое является причиной резкого увеличения термодинамической и химической устойчивости (*ароматичность*). В ароматических молекулах усреднение доходит до предела: все связи  $C-C$  в бензоле одинаковы и имеют характеристики средние между простыми и двойными. Энергетический выигрыш от сопряжения для бензола составляет 152 кДж/моль.

Для описания подобных явлений была предложена концепция **резонанса** или **мезомерии**, в которой реальное строение молекулы рассматривалось как наложение, *резонанс* нескольких не существующих в действительности *предельных структур* (мезомерия = “между частями”). Несмотря на их гипотетичность, только учет свойств всех этих структур позволяет отразить действительное состояние молекулы (“гибрид”). Эту взаимосвязь предельных формул показывают с помощью двойной стрелки ( $\longleftrightarrow$ ), которую ни в коем случае нельзя смешивать со знаком равновесия ( $\rightleftharpoons$ ):

Рис.4

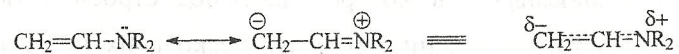




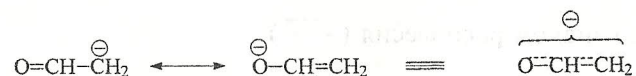
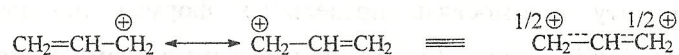
[Согласно методу резонанса, гипотетические резонансные структуры считаются вносящими вклад в реальную структуру молекулы, энергия которой меньше, чем энергия любой из вносящих вклад структур. Несмотря на искусственность в значительной степени устаревшей концепции резонанса, она чрезвычайно полезна при качественном рассмотрении и обобщении фактического материала органической химии. Применяя метод резонанса следует придерживаться следующих основных правил:

- 1) Все резонансные структуры должны содержать одинаковое число спаренных электронов и иметь идентичное расположение атомов в пространстве, совпадающее с геометрией реальной молекулы.
- 2) При наличии элементов, сильно различающихся по электроотрицательности, следует учитывать также ионные структуры.
- 3) Вклад резонансной структуры в "гибрид" тем больше, чем ниже ее энергия.
- 4) Резонансная стабилизация будет наибольшей, когда есть две или больше эквивалентные структуры, имеющие наиболее низкую энергию (как у бензола).]

В сопряжении с кратной связью могут находиться не только другие кратные связи, но и *неподеленные* ("свободные") пары электронов (*π-π-сопряжение*):



а также катионные или анионные центры, т.е. пустые *p*-орбитали, или орбитали, несущие избыточный отрицательный заряд (*p-π-сопряжение*):

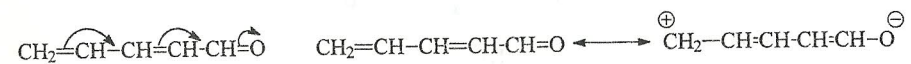


Кратные связи между атомами, имеющими разную электроотрицательность, поляризованы так же, как и простые. Поляризация  $\sigma$ -связей происходит по механизму *индуктивного эффекта* (I), который передается по цепи, но быстро затухает - через 3-4 связи. Поляризация *системы π-связей* происходит аналогично. Однако, благодаря большому объему, подвижности, деформируемости  $\pi$ -облаков (т.е. большей *поляризуемости*) смещение электронов к электроотрицательному атому оказывается значительно сильнее, чем в случае  $\sigma$ -связей, и *передается по цепи сопряженных кратных связей*,

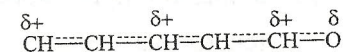
*неподеленных электронных пар и p-орбиталей* на гораздо большее расстояние без существенного ослабления.

**Смещение электронной плотности π-связей (p-орбиталей) вследствие различия электроотрицательностей атомов или групп называется мезомерным эффектом (M).**

Мезомерный эффект изображают либо *изогнутыми стрелками*, либо с помощью *резонансных предельных структур* (см. также Рис.3):



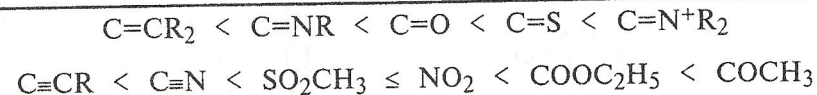
что равнозначно следующему изображению *делокализации* электронов:



Важная особенность такой поляризации - *чередование (альтернирование) полярности* атомов углерода. Подчеркнем, что *мезомерия отражает распределение электронов в молекуле или частице (статическое), а не их движение.*

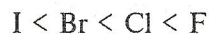
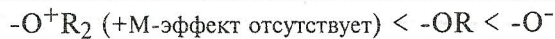
Знак эффекта определяют по направлению смещения: заместители, оттягивающие  $\pi$ -электроны от соседней двойной связи, - акцепторы электронов - обладают **отрицательным мезомерным эффектом (-M)**; заместители, перемещающие электроны к соседней двойной связи, - доноры электронов - проявляют **+M-эффект**.

Все заместители, в которых есть кратные связи с участием электроотрицательного элемента, обладают -M-эффектом. Ниже сопоставлены относительные **-M-эффекты** некоторых заместителей:

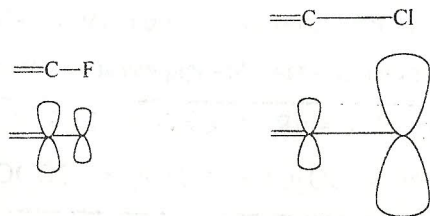


Увеличению -M-эффекта способствуют: наличие положительного заряда, более высокий номер группы и периода элемента в периодической системе.

Кратные связи углерод-углерод ( $C=C$ ,  $C\equiv C$ ) служат  $\pi$ -донорами для сопряженных с ними электроотрицательных групп типа перечисленных выше. Кроме того, **+M-эффектом** обладают все заместители, в которых на "центральном" атоме есть неподеленные пары электронов, способные к сопряжению с кратными связями:



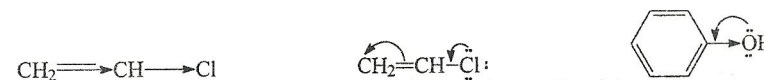
+M-эффект элементов увеличивается при движении справа налево по периодам таблицы Менделеева по мере уменьшения электроотрицательности (аналогично I-эффекту). Однако, внутри группы он растет при движении снизу вверх - параллельно увеличению электроотрицательности (см. ряд галогенов). Это противоречие объясняется пространственными требованиями к орбиталиям, участвующим в сопряжении. В атоме фтора, как и в атоме углерода, в сопряжение вступают  $2p$ -орбитали, тогда как в атомах хлора, брома и иода -  $3p$ ,  $4p$  и  $5p$ . Чем больше главное квантовое число (номер периода), тем больше объем  $p$ -орбитали, ее несоответствие  $2p$ -орбитали углерода, тем менее эффективно их перекрывание:



Таким образом, +M-эффект заместителей увеличивается, если элемент, соответствующий центральному атому, расположен левее и выше в таблице периодической системы.

Кроме природы элемента, имеющего неподеленную электронную пару (пары), не менее важное значение для величины M-эффекта имеет природа связанных с этим атомом групп и наличие заряда. Электронодонорные заместители увеличивают +M-эффект, а электроноакцепторные его уменьшают или усиливают -M-эффект. Атом, несущий полный отрицательный заряд, обладает максимальным +M-эффектом, а положительно заряженный - вовсе не способен его проявить (см. приведенные выше ряды).

Подчеркнем, что электронные влияния заместителей (групп) определяются совокупностью индуктивного и мезомерного эффектов. При этом направление их может не совпадать. Так, формильная группа  $CH=O$  обладает -I и -M-эффектами, заряженные заместители  $-C^+R_2$  и  $-O^-$  проявляют +I и +M-эффекты, но атомы галогенов или гидроксильная группа - одновременно противоположно направленные -I и +M-эффекты:



В зависимости от строения заместителя, всей молекулы или частицы и от того, какое свойство рассматривается, относительное значение I- и M-эффектов может изменяться. Например, наличие заместителя-галогена в ароматическом кольце дезактивирует последнее по отношению к электрофильному замещению (-I-эффект галогена сильнее, чем +M-эффект):



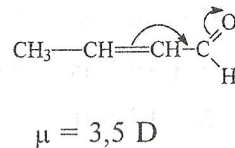
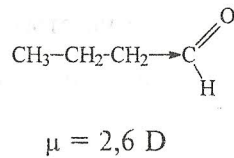
Напротив, в анизоле за счет +M-эффекта метоксигруппы электронная плотность кольца настолько высока, что -I-эффект того



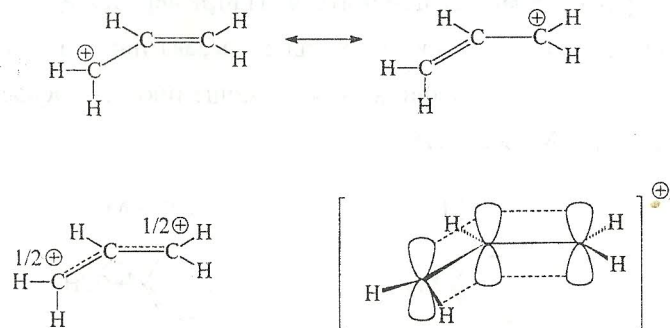
же заместителя практически не заметен: это соединение очень активно в реакциях электрофильного замещения.

### Проявления мезомерного эффекта

**Полярность молекулы.** Смещение  $\pi$ -электронной плотности к более электроотрицательному атому (мезомерный эффект) происходит гораздо эффективнее и распространяется на значительно большее расстояние, чем смещение  $\sigma$ -электронной плотности (индуктивный эффект). В результате молекула поляризуется сильнее. Это видно, например, при сравнении дипольных моментов бутанала и его ненасыщенного аналога - кротонового альдегида:



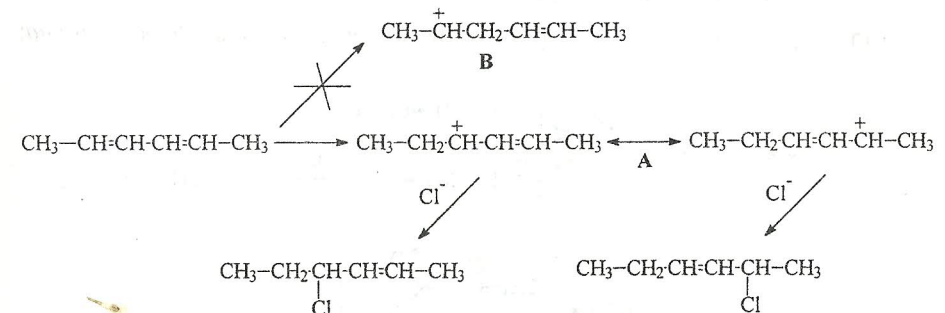
**Стабильность катионов.** Аллильный карбокатион необычайно стабилен: на 280 кДж/моль устойчивее метильного карбокатиона и примерно так же стабилен, как третичный бутильный катион.



Причина этого явления - *делокализация* положительного заряда благодаря *сопряжению* вакантной (пустой)  $p$ -орбитали карбокатионного центра с соседней двойной связью. Связь  $\text{C}=\text{C}$  здесь выступает

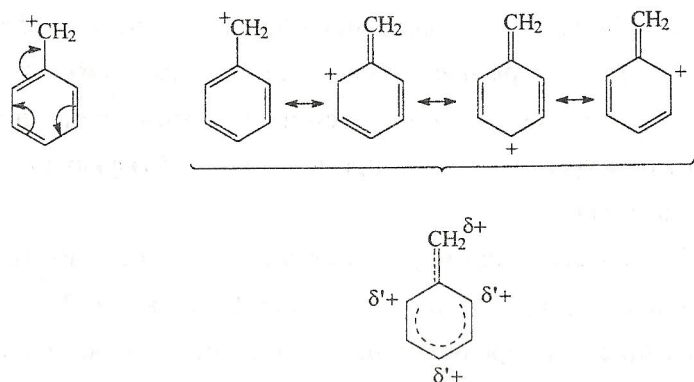
как донор  $\pi$ -электронов, т.е. группа, проявляющая  $+M$ -эффект по отношению к акцептору -  $sp^2$ -гибридизованному плоскому карбокатионному центру. Необходимое условие сопряжения - параллельность  $p$ -орбиталей - приводит к тому, что все заместители (на приведенном рисунке - атомы водорода) лежат в той же плоскости, что и три атома углерода. Эти три атома  $\text{C}$  связаны "частично двойными" связями. Центральный атом углерода не имеет заряда, а оба крайних формально несут по половине положительного заряда. Такое распределение часто приводит к *аллильной перегруппировке*, суть которой состоит во взаимодействии нуклеофила с любым из крайних атомов промежуточно образующегося в реакции аллил-катиона.

В качестве примера рассмотрим присоединение  $\text{HCl}$  к 2,4-гексадиену, приводящее к 4-хлор-2-гексену и 2-хлор-3-гексену. Образование этих продуктов показывает, что водород присоединяется к  $\text{C}-2$  с образованием карбокатиона **A**, а не к  $\text{C}-3$  с образованием карбокатиона **B**:

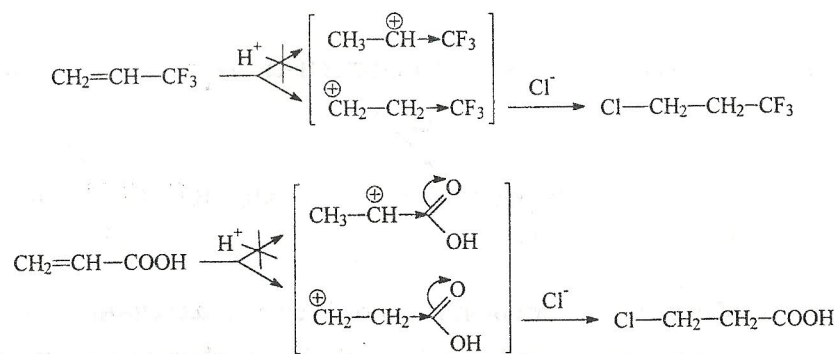


Оба карбокатиона - вторичные, но **A** еще и *аллильный*, а следовательно, значительно более устойчивый. Нуклеофильная атака хлорид-аниона по крайним атомам аллильной системы приводит к двум изомерным продуктам.

Еще большая стабилизация карбокатиона за счет сопряжения наблюдается при наличии соседнего ароматического кольца. Для бензильного катиона можно построить уже не две, а четыре предельные резонансные структуры, три из которых близки по энергии. Согласно принципам теории резонанса это соответствует значительной стабильности системы. В кольце заряд распределяется преимущественно на *орто*- и *пара*-положения.

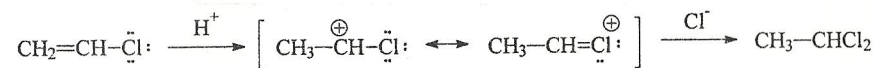


Если при двойной связи алкена есть сильные электроноакцепторные группы (-I, -M-эффект), то присоединение галогенводородов к ним происходит *против правила Марковникова*.

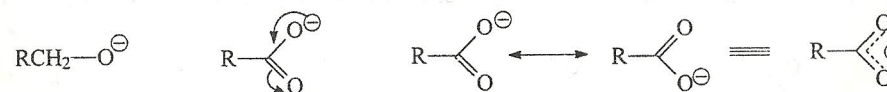


Электроноакцепторный заместитель дестабилизирует расположенный рядом катион (концентрация заряда), поэтому карбокатионный центр стремится образоваться от него подальше. Однако,

гидрогалогенирование винилгалогенидов (-I-заместитель!) подчиняется *правилу Марковникова*. Причина - стабилизация рядом расположенного катиона сопряжением его с неподеленными электронными парами галогена (противоположно направленный +M-эффект):



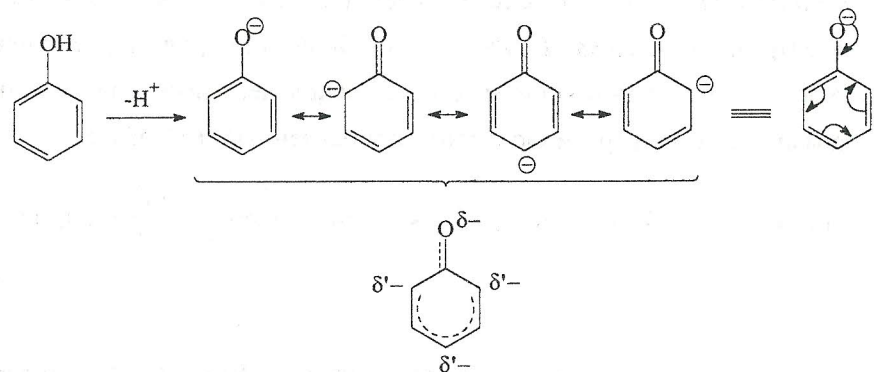
**Кислотность. Стабильность анионов.** Важнейшим фактором, определяющим протонную кислотность, является *стабильность аниона*, образующегося при отщеплении протона (см. стр.12). Значительно более высокая степень диссоциации **карбоновых кислот** ( $pK_a \approx 4,8$ ) по сравнению со **спиртами** ( $pK_a \approx 16$ ) обусловлена тем, что анион кислоты, в отличие от алкоголят-аниона, стабилизирован благодаря делокализации отрицательного заряда посредством -I- и -M-эффектов полярной связи C=O. *Второй эффект особенно важен.*



При этом отрицательный заряд равномерно распределен между обоими атомами кислорода (примерно по  $1/2e$ ), но отсутствует на среднем атоме углерода. -I и -M-эффекты заместителя R также способствуют делокализации отрицательного заряда (частичному смещению его на R), что повышает стабильность аниона (ср. стр.13).

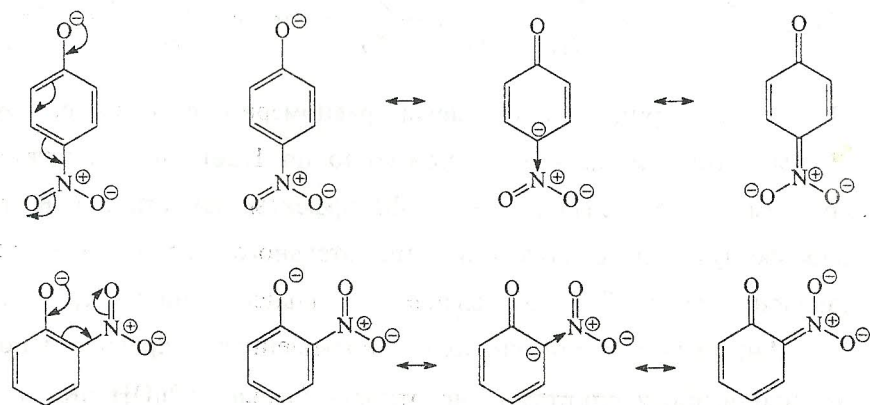
Аналогично объясняется повышенная сравнительно с алифатическими спиртами кислотность **фенолов** (PhOH  $pK_a \approx 9,95$ ): ароматическое кольцо принимает на себя часть отрицательного заряда, который распределяется между атомами цикла, причем преимущественно - в *орто*- и *пара*-положения:





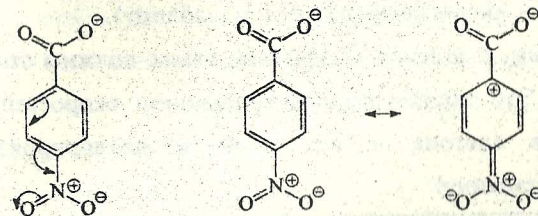
Подчеркнем двойственное поведение фенильной группы: здесь, в сопряжении с сильным донором электронов ( $-O^-$ ) она проявляет отрицательный мезомерный эффект ( $-M$ ), а в бензильном катионе, в сопряжении с сильным акцептором ( $C^+$ ), - положительный ( $+M$ ).

Введение электроноакцепторных заместителей, особенно обладающих  $-M$ -эффектом, в *орто*- и *пара*-положения ароматического кольца резко усиливает делокализацию заряда, и следовательно, кислотность фенола [для  $p-(O_2N)C_6H_5OH$   $pK_a = 7,1$ ]:



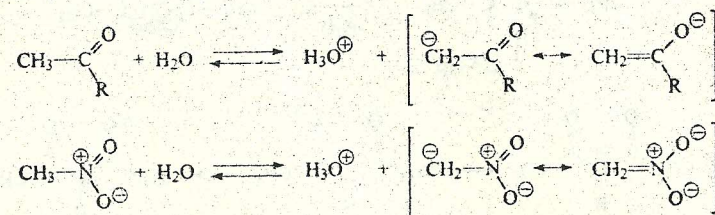
Электроноакцепторные заместители усиливают кислотность также бензойных кислот (см. стр. 15), но их влияние осуществляется посредством  $-I$ -эффекта, а  $-M$ -эффект в полную силу не действует,

так как цепь сопряжения не достигает отрицательно заряженного атома кислорода.



Исключительно важную роль играют отрицательные мезомерный и индуктивный эффекты в стабилизации карбанионов. Проявляется это в степени диссоциации связи  $C-H$  (термодинамическая кислотность) и скорости ее ионизации (кинетическая кислотность). В общем случае, чем стабильнее образующийся карбанион, тем сильнее и быстрее ионизуется связь  $C-H$ .

Алканы не способны к отщеплению протона (величина  $pK_a$  для них определяется с помощью специальных экстраполяций). Заместители с большим  $-M$ -эффектом, присоединенные к тому же углеродному атому, делают диссоциацию  $C-H \rightleftharpoons C^- + H^+$  возможной, поскольку стабилизируют карбанион, эффективно делокализуя заряд:



Соединение	$pK_a$	Соединение	$pK_a$
$CH_4$	43	$CH_3(CH_2)_nCH_3$	>40
$CH_3NO_2$	10,2	$CH_3C(=O)CH_3$	20
$CH_2(NO_2)_2$	4,0	$CH_2(CO_2Et)_2$	13,3
$CH(NO_2)_3$	-0	$CH_3C(=O)CH_2COOC_2H_5$	10,7
		$CH_3C(=O)CH_2C(=O)CH_3$	8,8

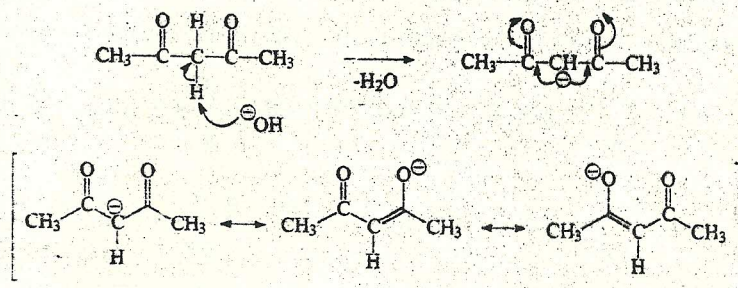


При увеличении числа таких заместителей делокализация заряда усиливается и кислотность растет (см. таблицу).

Галогены, благодаря  $-I$ -эффекту, также должны стабилизировать карбанион. Это подтверждается сравнением скоростей образования карбанионов ацетона и его хлор- и дихлорпроизводных (см. следующую таблицу).

Соединение	Относит. скорость образования карбанионов
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	1
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}$	$1,2 \cdot 10^2$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CHCl}_2$	$1,6 \cdot 10^3$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$2,6 \cdot 10^6$
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$	$3,6 \cdot 10^7$

Особенно легко образуются карбанионы, стабилизированные мезомерным эффектом двух карбонильных групп. Например, 2,4-пентандион (ацетилацетон) образует анион в  $3,6 \cdot 10^7$  раз быстрее, чем ацетон.



Из приведенной схемы видно, как в анионе 2,4-пентандиона обе карбонильные группы участвуют в делокализации отрицательного заряда.

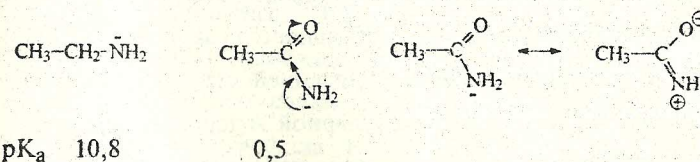
Отметим, что отрицательный заряд в анионе не равномерно распределен между атомами С и О: конечно, он более сосредоточен на электроотрицательном кислороде. Поэтому при обсуждении *реального* строения таких частиц *правильнее* говорить не о карбанионах, а о *енолят-анионах*.

**Основность**, то есть *способность присоединять протон* (в теории Бренстеда: см. стр.16), увеличивается с увеличением плотности отрицательного заряда на атоме. Поэтому сила оснований тем больше, чем сильнее электронодонорные свойства заместителей у центрального атома, и тем меньше, чем сильнее их электроноакцепторные свойства.

Описанная выше *стабилизация анионов*  $\text{A}^-$  при делокализации отрицательного заряда *благодаря*  $-M$ -эффекту заместителей объясняет повышение кислотности их сопряженных кислот  $\text{HA}$  (не путать с сопряжением  $\pi$ -электронов!). Одновременно это означает *понижение основности анионов*  $\text{A}^-$ .

Увеличение основности аминов благодаря  $+I$ -эффекту заместителей и уменьшение ее из-за  $-I$ -эффекта описано на стр.17. Еще большее воздействие оказывают заместители с  $-M$ -эффектом, поскольку они делокализируют неподеленную электронную пару азота, вовлекая ее в сопряжение с полярными  $\pi$ -связями ( $n$ - $\pi$ -сопряжение). Рассмотрим это явление на нескольких примерах, используя для количественной оценки эффекта величины  $\text{pK}_a$  сопряженных кислот  $\text{R}_3\text{NH}^+$  (чем больше  $\text{pK}_a$ , тем больше основность  $\text{R}_3\text{N}$ ).

Резкое уменьшение основности наблюдается, если аминогруппа находится рядом с карбонильной группой ( $-M$ ,  $-I$ -эффекты):

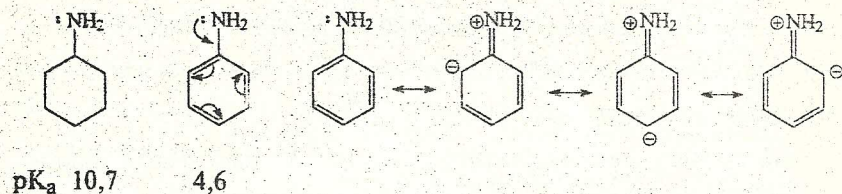


В то время, как этиламин - довольно сильное основание, ацетамид основными свойствами практически не обладает.

Сравнение основности циклогексиламина, анилина и аммиака ( $\text{pK}_a$  9,25) показывает, что алкильные заместители при атоме азота

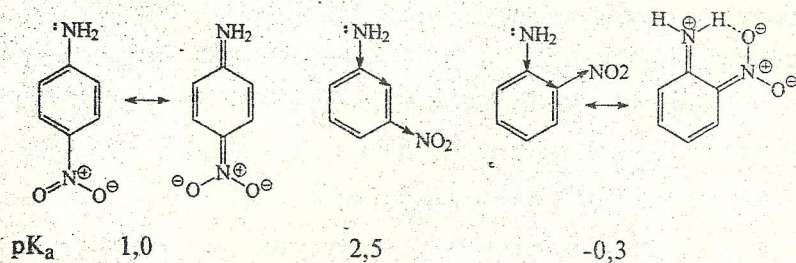


увеличивают силу основания (+I-эффект), а арильные уменьшают (-M- и -I-эффекты).



Протонирование азота в анилине приводит к катиону  $PhNH_3^+$ , в котором отсутствует неподеленная пара электронов, т.е. отсутствует и  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение, что энергетически невыгодно.

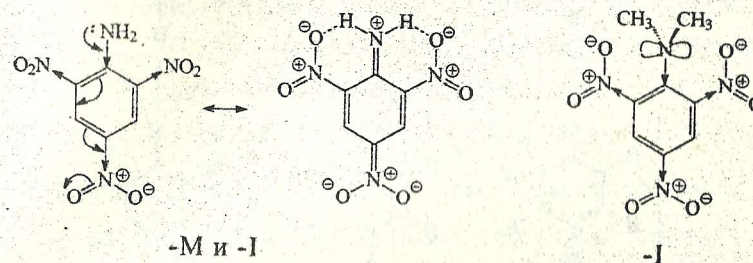
Приведенные для анилина резонансные структуры показывают, что электроотрицательные заместители, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, должны сильно снижать основность ариламинов.



Данные для нитроанилинов подтверждают это. Особенно мала основность *о*-производного, что объясняется заметным влиянием -I-эффекта и дополнительной стабилизацией структуры с разделенными зарядами за счет внутримолекулярной водородной связи.

Если необходимое условие для действия M-эффекта (для сопряжения) - параллельность  $p$ - и  $\pi$ -орбиталей - невыполнимо, то этот эффект не проявляется. Так, N,N-диметил-2,4,6-тринитроанилин в 40000 раз основнее, чем 2,4,6-тринитроанилин ( $pK_a$  больше на 4,6). Это огромное различие нельзя объяснить только +I-эффектом

метильных групп. Например, для протонированных форм анилина ( $pK_a = 4,6$ ) и N,N-диметиланилина ( $pK_a = 5,2$ ) различие невелико.

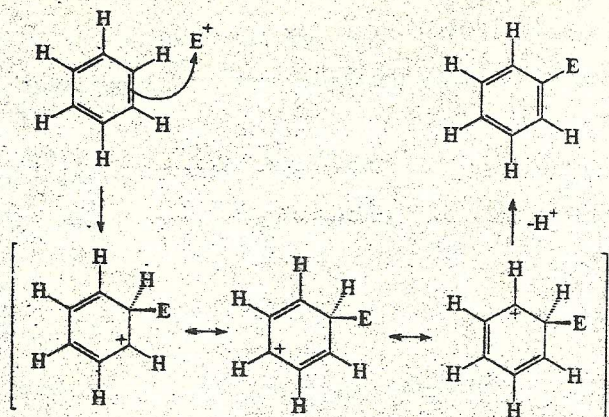


Основная причина заключается в том, что объемистые метильные группы не могут разместиться в одной плоскости с двумя соседними нитрогруппами. Группа  $N(CH_3)_2$  вынуждена повернуться относительно плоскости ароматического кольца. При этом орбиталь неподеленной пары на атоме азота не может быть перпендикулярной этой плоскости, т.е. параллельной  $p$ -орбиталям кольца.  $\pi$ - $\pi$ -Сопряжение нарушается, и -M-эффект тринитрофенильного заместителя "выключается". Снижение основности происходит уже только под влиянием -I-эффекта нитрогрупп, передающегося через  $\sigma$ -связи кольца.

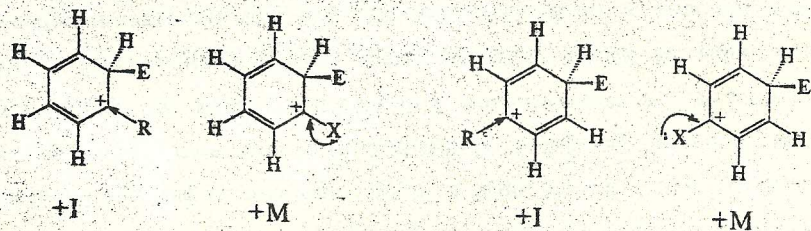
### Электрофильное замещение в ароматическом ряду.

Ключевой стадией, которая определяет скорость реакции, является образование  $\sigma$ -комплекса. Эта положительно заряженная частица представляет собой наиболее высокий по энергии интермедиат данного процесса, что связано с нарушением ароматичности при присоединении электрофила  $E^+$ . Электронодонорные заместители (+I, +M) должны стабилизировать  $\sigma$ -комплекс, т.е. понижать его энергию, что означает ускорение реакции. Электроноакцепторные - наоборот. Поскольку заряд в  $\sigma$ -комплексе распределен, в основном, на *орто*- и *пара*-положения относительно вновь вступающего замес-

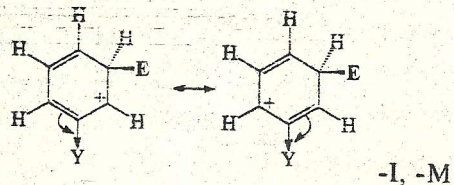




тителя  $E$ , то именно здесь донорные группы окажут максимальное стабилизирующее воздействие, а акцепторные - максимально дестабилизирующее.



Дестабилизация электроакцепторным заместителем будет минимальной, если атака электрофила  $E$  направлена на *мета*-положение кольца.

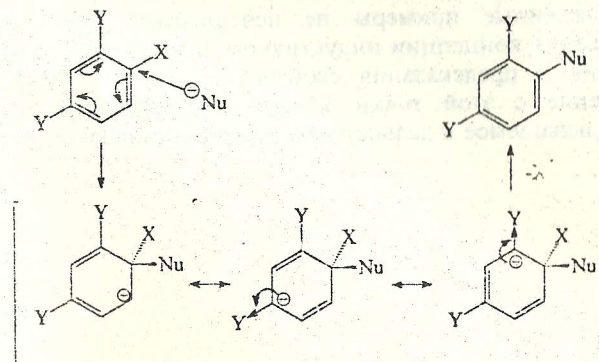


В результате, ароматические соединения, имеющие электронодонорный заместитель, реагируют легче бензола и дают преимущественно *орто*- и *пара*-дизамещенные продукты (заместители *I* рода). Те, что содержат электроноакцепторный

заместитель, реагируют труднее бензола и дают *мета*-дизамещенные производные (заместители *II* рода).

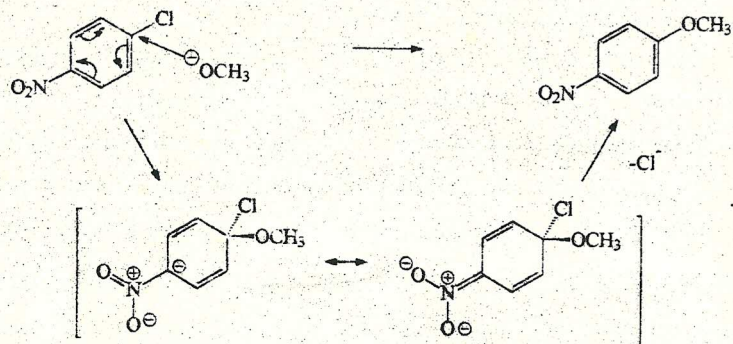
Особый случай составляют галогены. Как индуктивные акцепторы они дезактивируют ароматическое ядро к электрофильному замещению, но как мезомерные доноры - стабилизируют карбокатионный центр на ближайшем атоме углерода, т.е. ориентируют электрофил в *орто*- и *пара*-положение (ср. стр.27).

Нуклеофильное замещение в ароматическом ряду осуществляется по двум различным механизмам: *присоединение-отщепление* и *отщепление-присоединение* ("ариновый"). В первом случае ключевой стадией является присоединение нуклеофила с нарушением ароматической  $\pi$ -системы электронов и образованием отрицательно заряженного иона. Чем он стабильнее, тем легче это происходит. Стабильность же аниона зависит от делокализации заряда, т.е. увеличивается при наличии электроноакцепторных заместителей:



Из приведенных резонансных структур видно, что делокализация наиболее эффективна, если электроноакцепторные заместители  $Y$  находятся в *орто*- или *пара*-положениях к уходящей группе  $X$ . Например, легко происходит замещение хлора в *p*-хлорнитробензоле. Нитрогруппа "активирует" хлор к замещению, облегчает нуклеофильную атаку на ароматическое ядро:





Без активирующих групп замещение происходит трудно и идет по другому механизму.

\* \* \*

Приведенные примеры не исчерпывают всех возможностей использования концепции индуктивного и мезомерного эффектов для объяснения и предсказания свойств соединений. Особенно важно рассмотрение с этой точки зрения разнообразных интермедиатов реакций, излагаемое в дальнейшем курсе органической химии.