



**ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ХИМИИ**

БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лекция 1

**Основы строения и реакционной способности
органических соединений. Сопряжение.
Ароматичность. Электронные эффекты
заместителей**

**Лектор: Степанова Ирина Петровна, доктор
биологических наук, профессор, зав. кафедрой
ХИМИИ**

ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ

ОБУЧАЮЩАЯ: сформировать знания о классификации органических соединений, эффекте сопряжения, критериях ароматичности и электронных эффектах заместителей.

РАЗВИВАЮЩАЯ: расширить кругозор обучающихся на основе интеграции знаний, развить логическое мышление.

ВОСПИТАТЕЛЬНАЯ: содействовать формированию у обучающихся устойчивого интереса к изучению дисциплины.

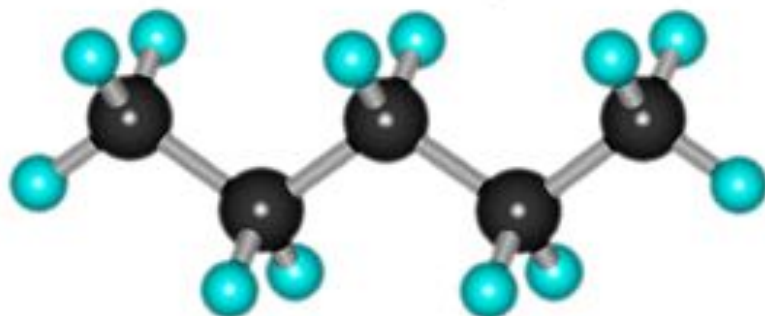
ПЛАН ЛЕКЦИИ

- **Предмет органической химии**
- **Виды сопряжения**
- **Ароматичность**
- **Электронные эффекты заместителей**

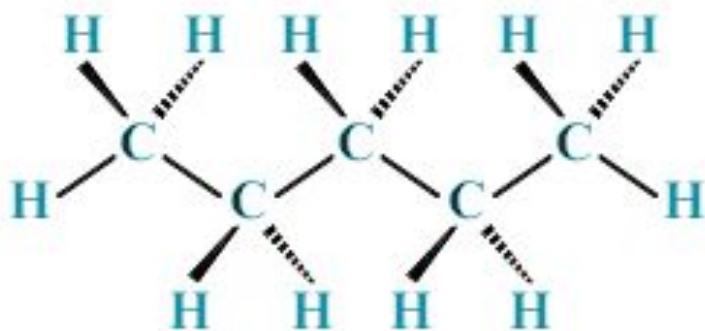
Предмет органической химии

Органическая химия – химия соединений углеводородов и их производных.

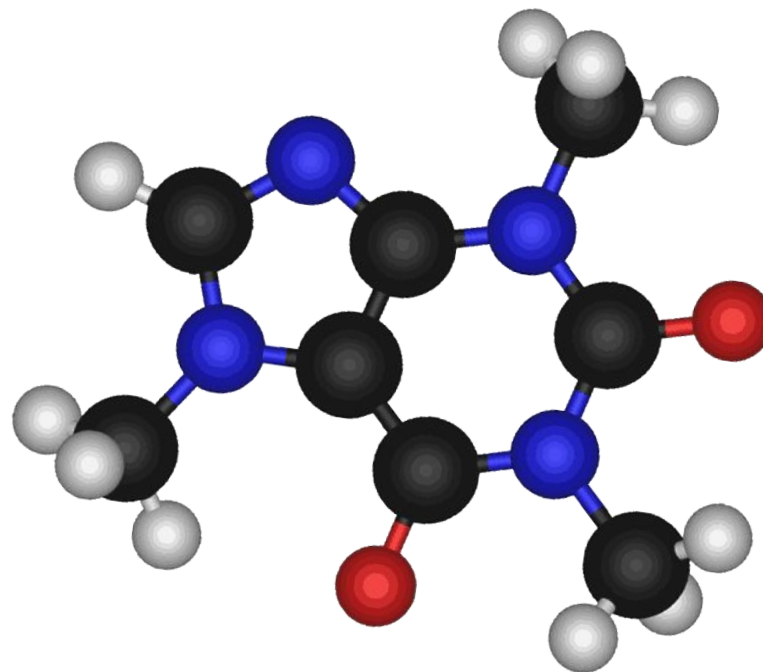
Пентан C_5H_{12}



Модель молекулы



Стереохимическая формула



Особенности органических веществ:

.Многообразие в природе: около 27 млн (неорганических веществ – около 100 тысяч).

.Образуются небольшим количеством атомов-неметаллов, которые получили названия органогены: С,Н,О,Н, (реже S, Р, галогены).



*А. М.
Бутлеров*

**«...Как бы ни была
совершенно теория,
она только
приближение к
истине»**

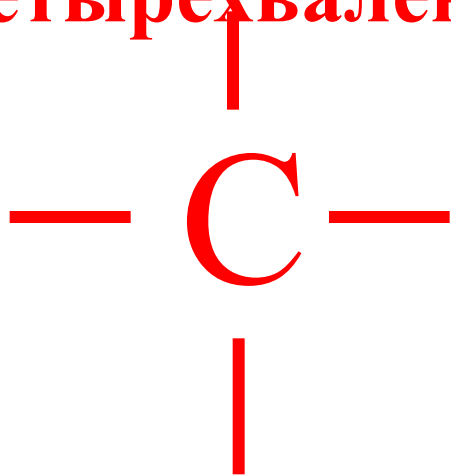
А. М.

Бутлеров



Атомы в составе молекулы соединены между собой в определенном порядке, в соответствии с их валентностью.

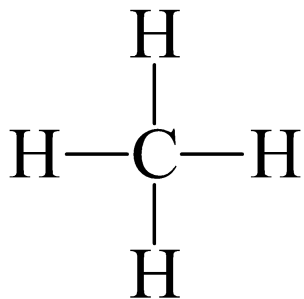
**Атом углерода
четыревалентен:**



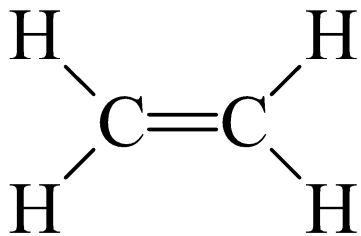
**Химическая связь
(общая электронная
пара) изображается
черточкой.**

Порядок соединения атомов называется химическим строением молекулы и отображается с помощью структурных формул.

Четырехвалентность атома углерода:



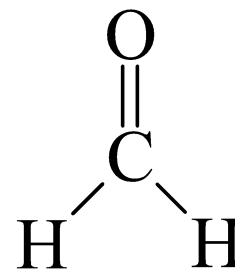
метан



этилен



ацетилен



формальдегид

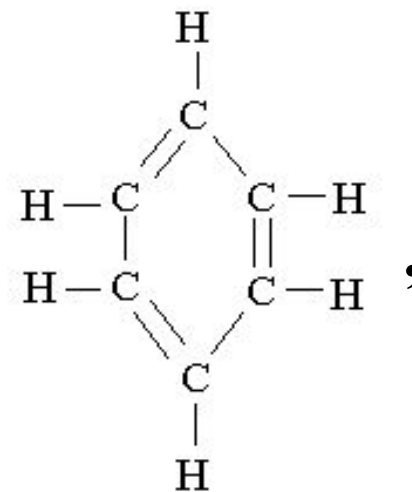
Формулы

:

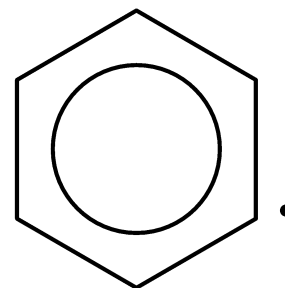
молекулярная

C_6H_6 ,

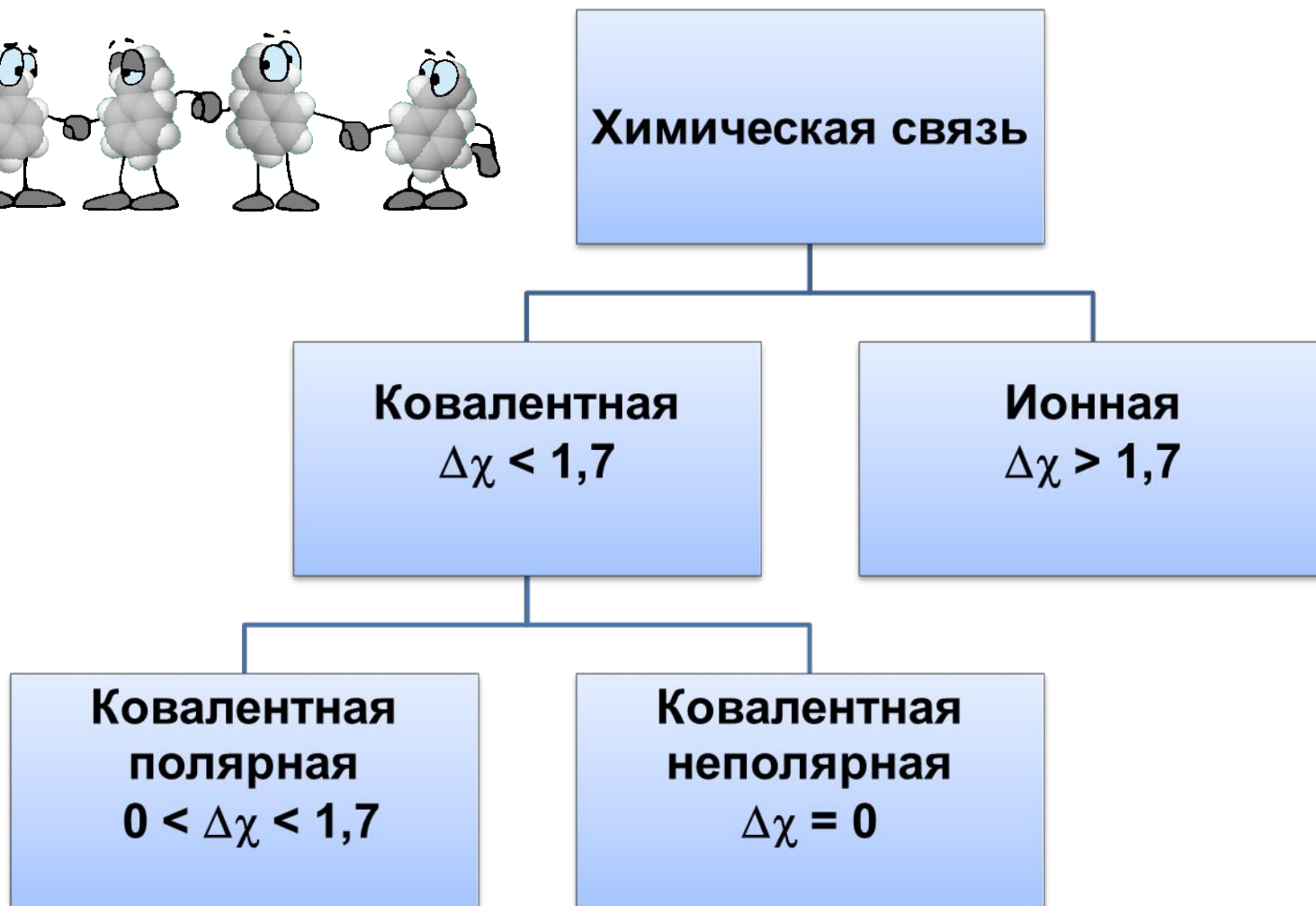
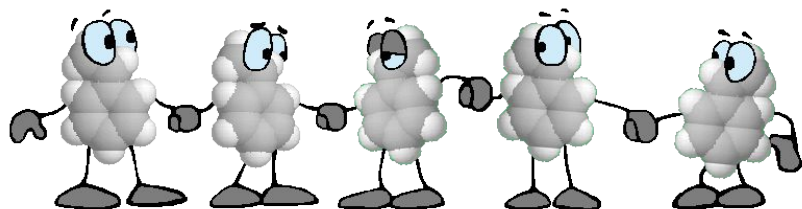
**полная
структурная**



**сокращенная
структурная**

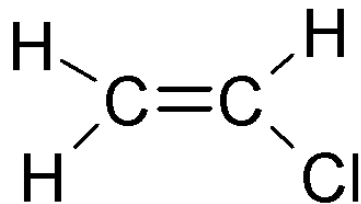
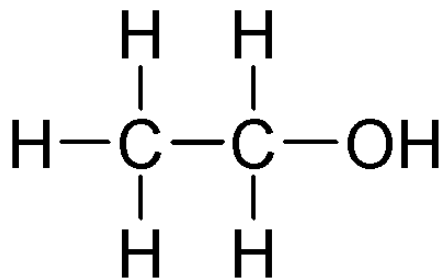
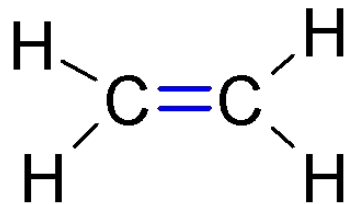
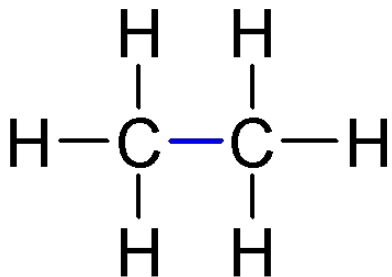


Основные связи – ковалентные:



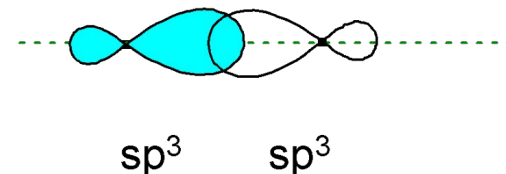
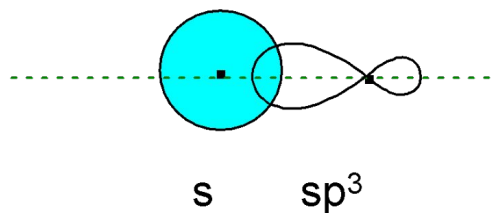
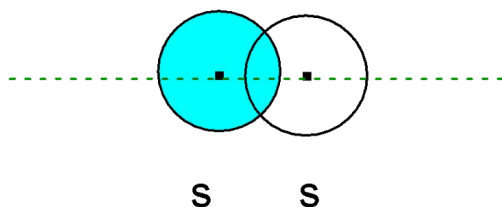
По полярности

- различают:
 - C-C – неполярные ковалентные связи;
 - C-H – малополярные ковалентные связи;
 - C-O ; C-N – полярные ковалентные связи.

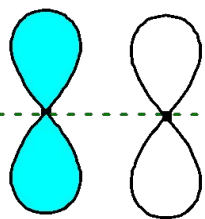


По симметрии орбиталей различают:

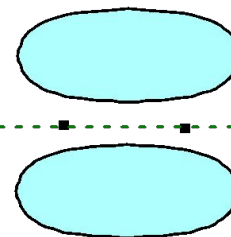
- **σ-СВЯЗЬ** – ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра атомов:



- **π -СВЯЗЬ** – ковалентная связь, возникающая при боковом перекрывании негибридных p -орбиталей. При этом локализованные p -атомные орбитали делокализуются, образуя π -орбитали:



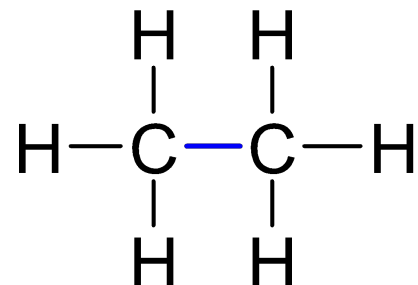
две p -атомные орбитали



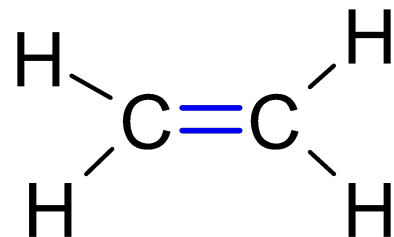
π -связывающая молекулярная орбиталь

По порядку связи различают:

- **Одинарные** (1 σ -связь), например, в молекуле этана (длина связи 0, 154 нм):



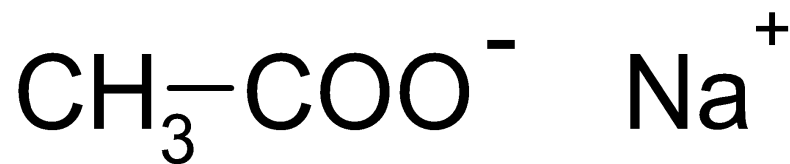
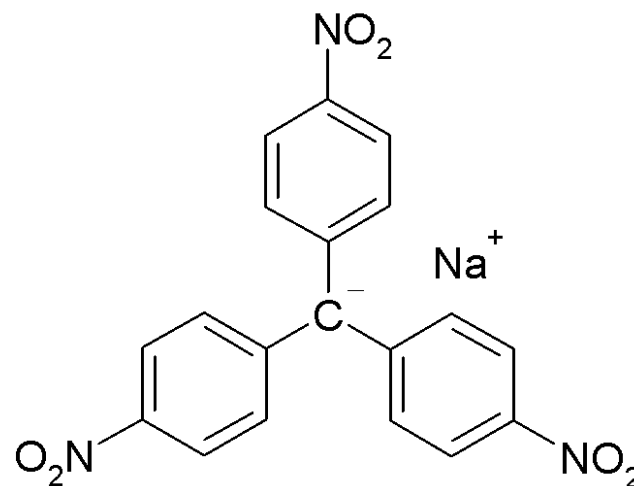
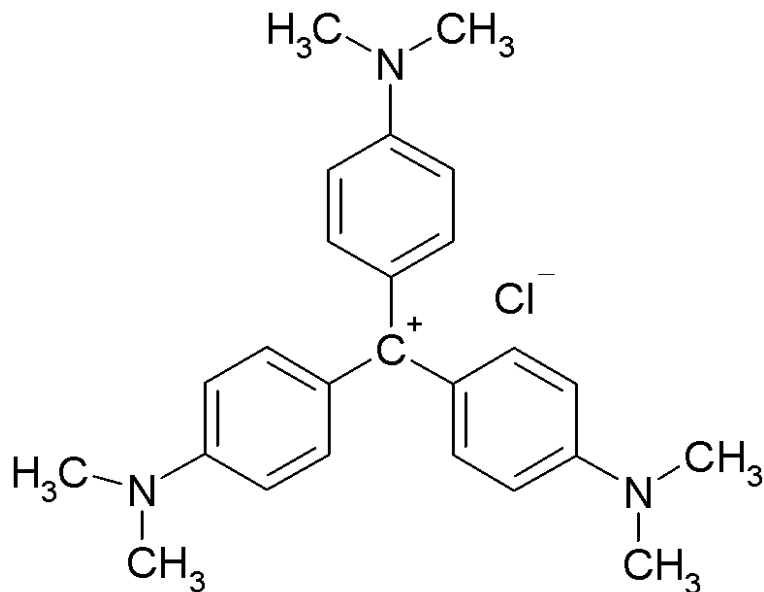
- **Двойные** (1 σ -связь и 1 π -связь), например, в молекуле этилена (0, 134 нм):



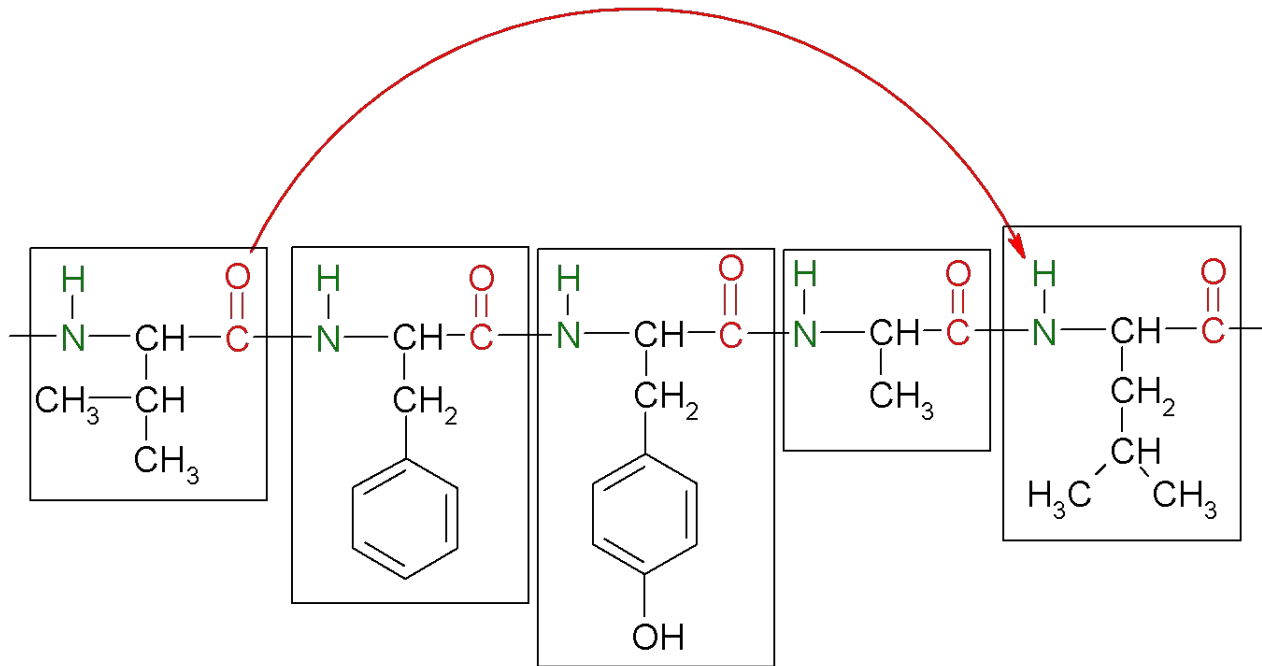
- **Тройные** (1 σ -связь и 2 π -связи), как например, в молекуле ацетилена (0,120 нм):



Ионная связь встречается в органических соединениях редко:

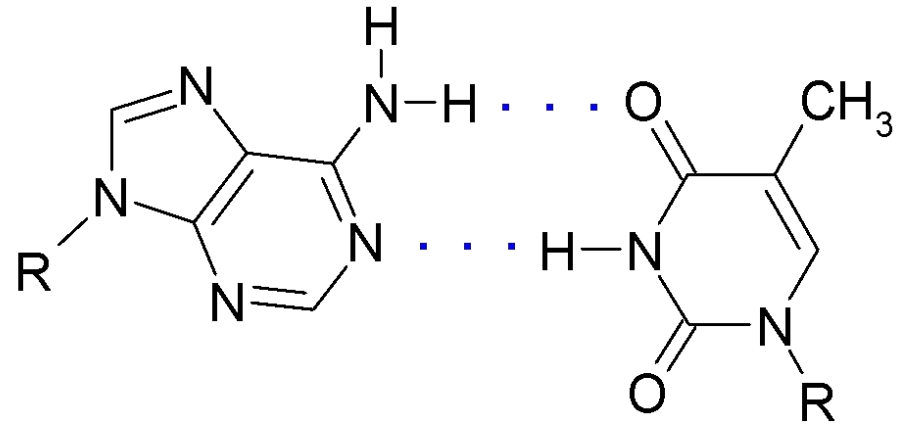
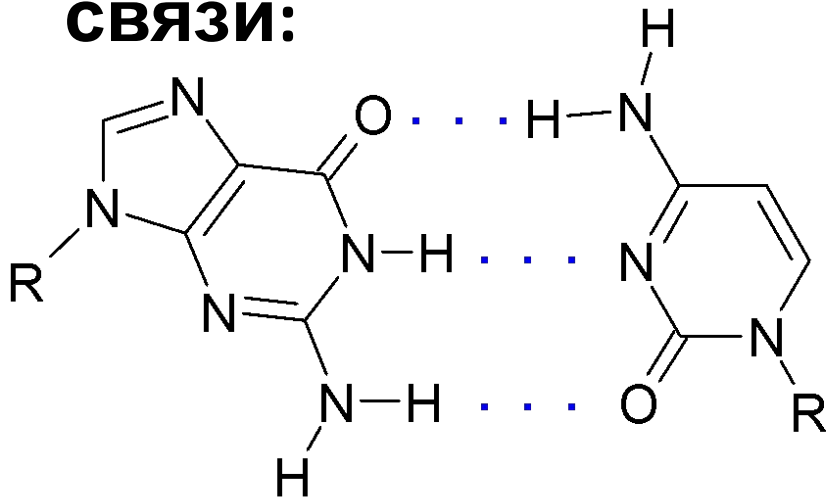


В α -структуре белков каждый первый и пятый остатки аминокислот образуют между собой водородные связи, формируя спираль:



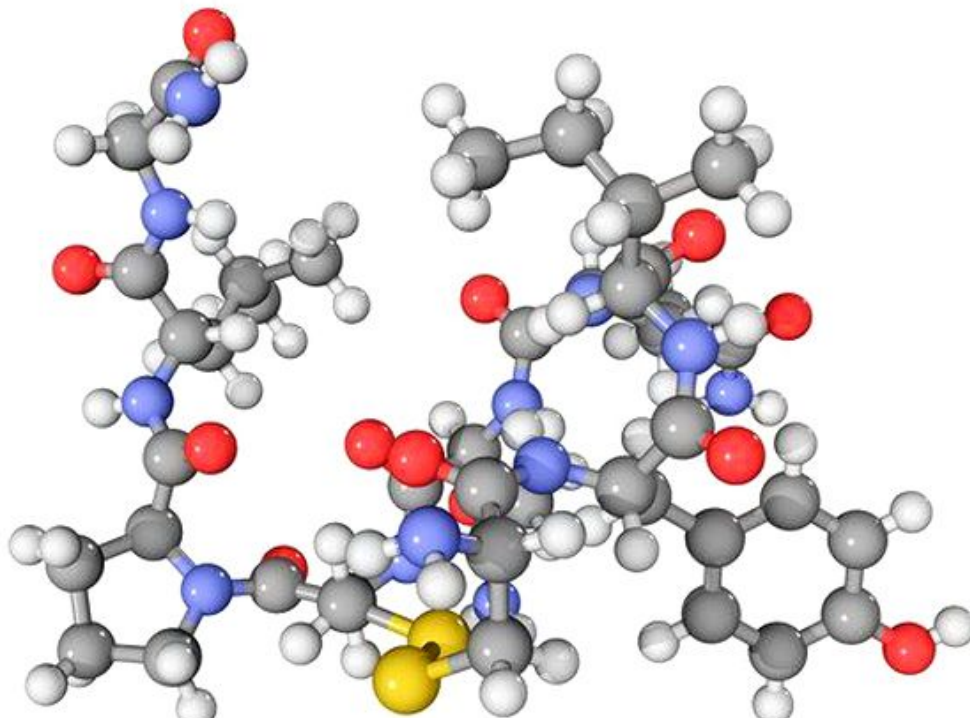
Водородные связи между комплементарными основаниями в двойной спирали ДНК: между аденином и тимином образуются три водородные связи, а между гуанином и цитозином завязываются две

СВЯЗИ:



В основном органические вещества имеют молекулярное строение.

Для них характерна низкая температура плавления, соединения не прочны.



Атом углерода образует связи в состоянии:

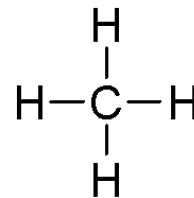
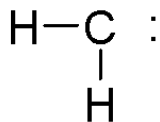
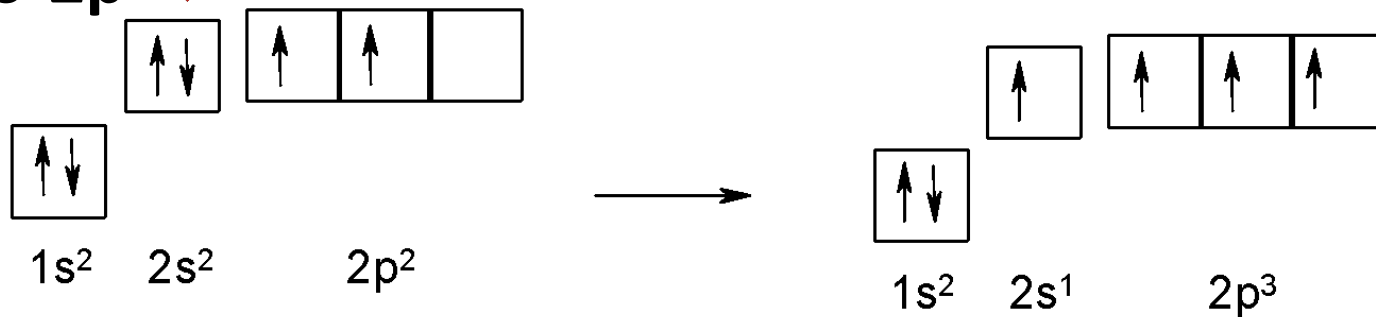
sp^3 -гибридизации (характерна для алканов): C-C;

sp^2 -гибридизации (характерна для алкенов): C=C;

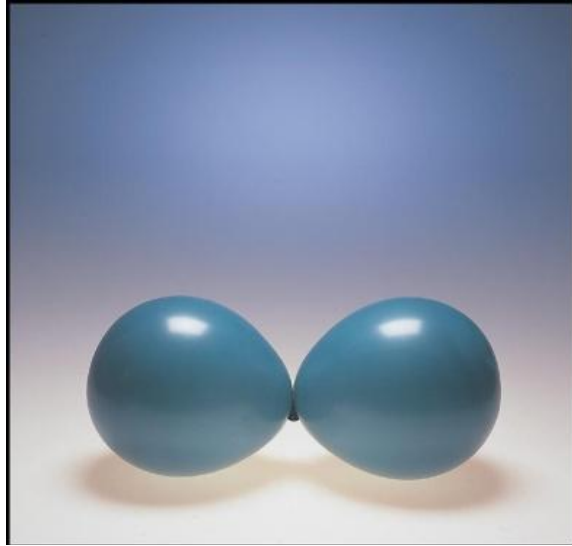
sp -гибридизации (характерна для алкинов): C≡C.

Гибридизация – процесс выравнивания энергии и образование равноценных по форме и энергии орбиталей.

Электронное строение атома углерода:
 $1s^2 2s^2 2p^2$



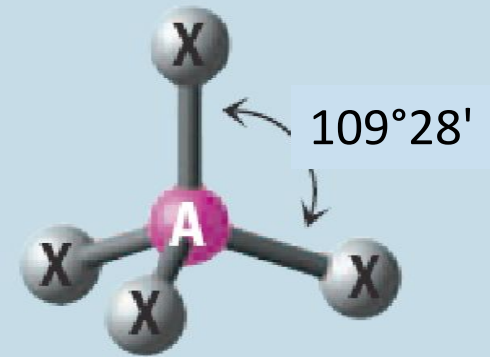
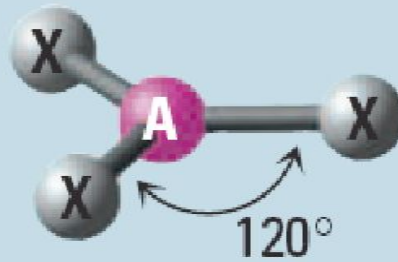
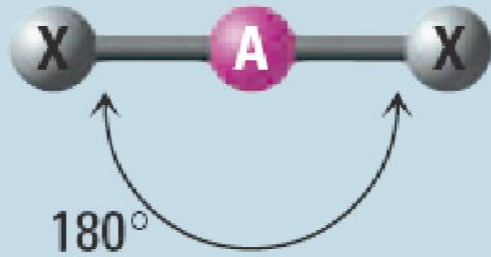
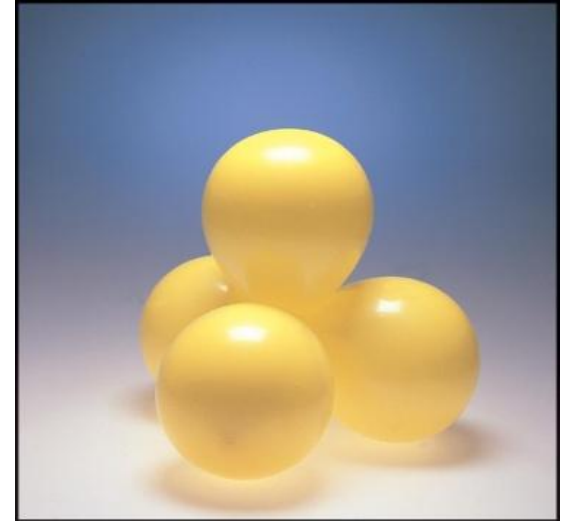
***sp*-гибридизация**



***sp*²-гибридизация**

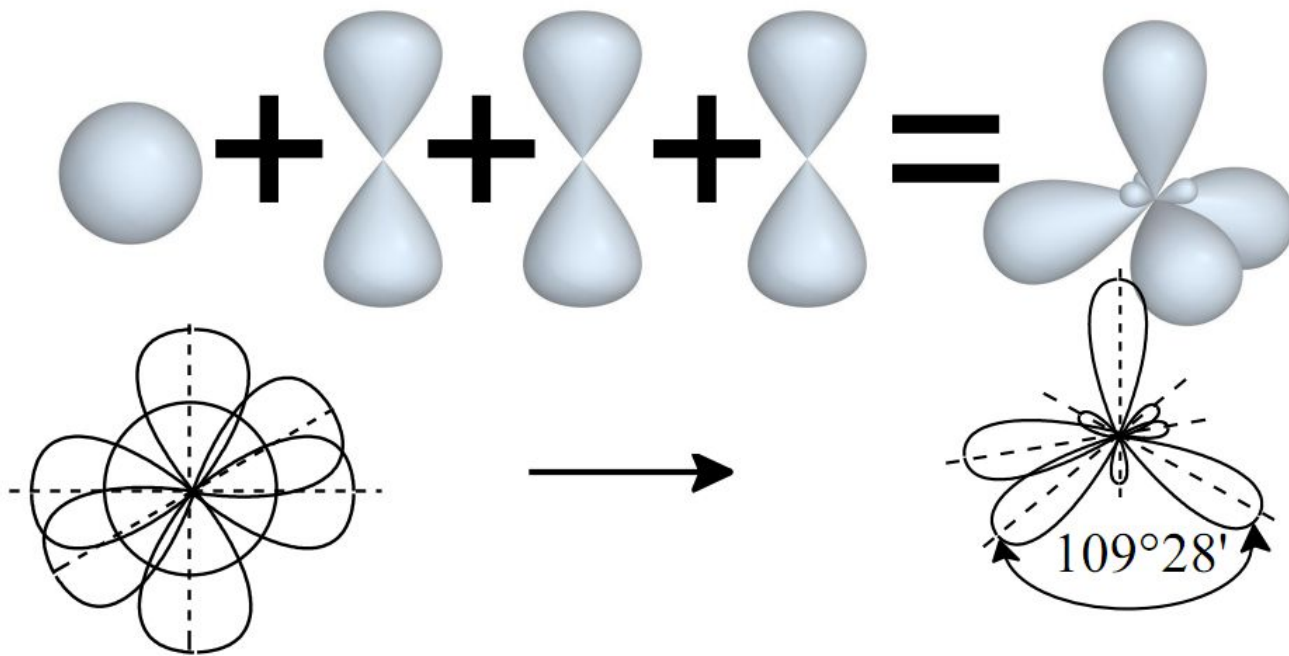


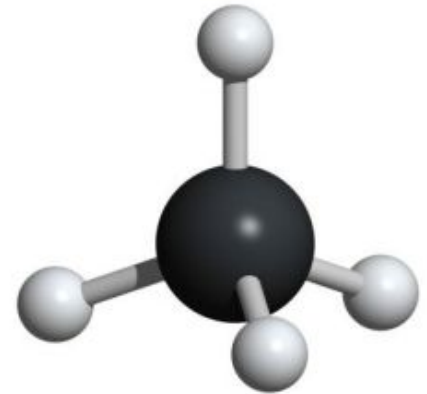
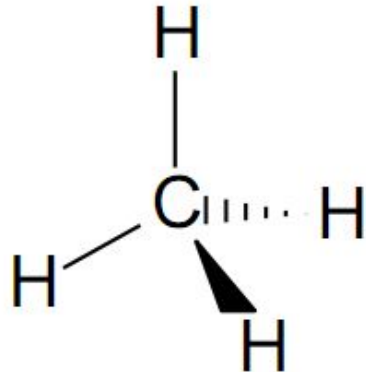
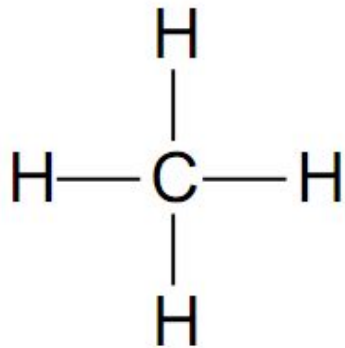
***sp*³-гибридизация**



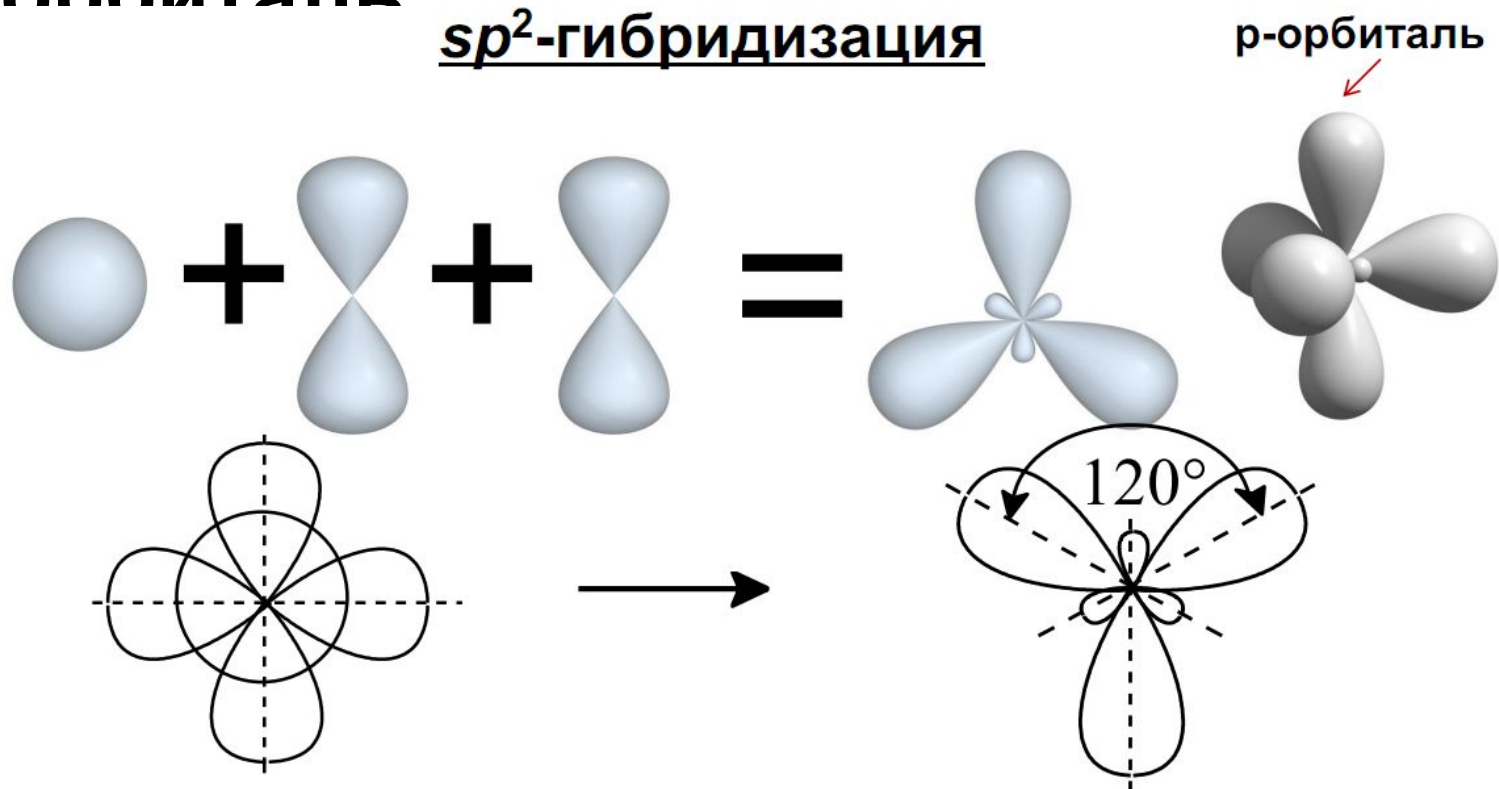
- sp^3 -Гибридизация. В этом случае выравниваются энергии одной $2s$ и трёх $2p$ -орбиталей, при этом образуются 4 одинаковые sp^3 - орбитали:

sp^3 -гибридизация





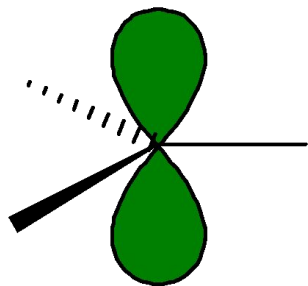
- **sp^2 -Гибридизация.** Энергии одной $2s$ и двух $2p$ -орбиталей выравниваются, при этом образуются 3 одинаковые sp^2 -орбитали и остаётся одна негибридная p -орбиталь.



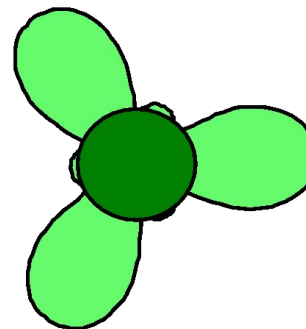
Гибридные орбитали отталкиваются друг от друга, образуя треугольную (тригональную) структуру, поэтому атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации называется тригональным:



Негибридная p -орбиталь располагается перпендикулярно плоскости, проходящей через три гибридные орбитали:

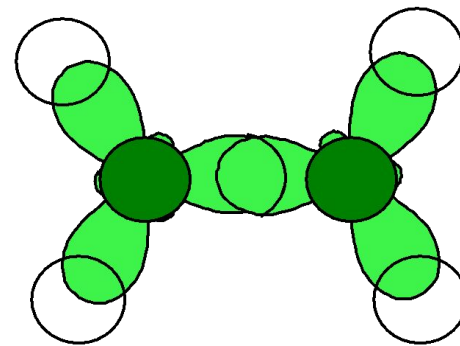
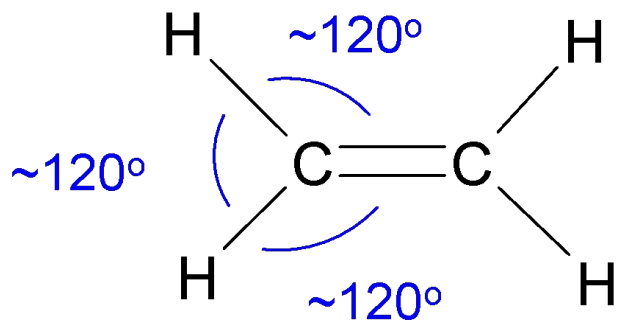


вид сбоку

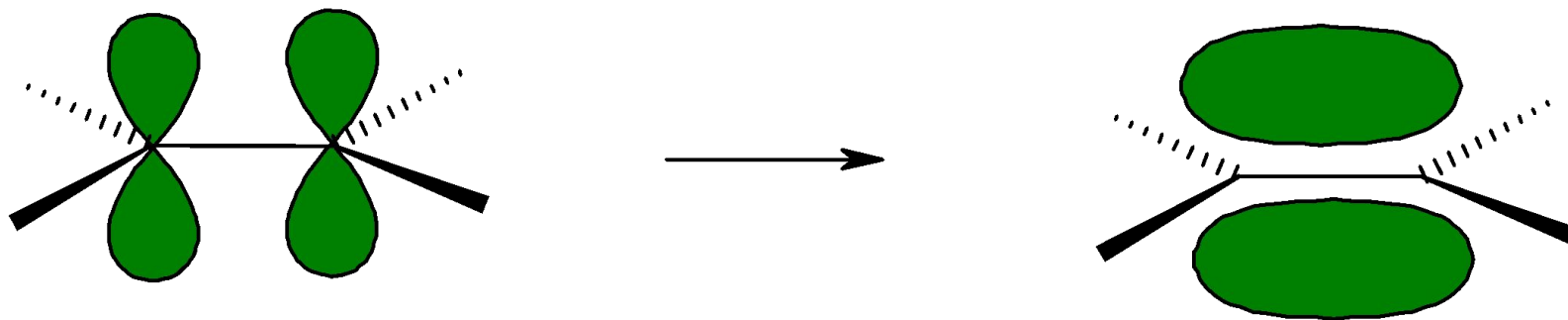


вид сверху

Три sp^2 -гибридные орбитали участвуют в образовании трёх σ -связей: например в этилене:

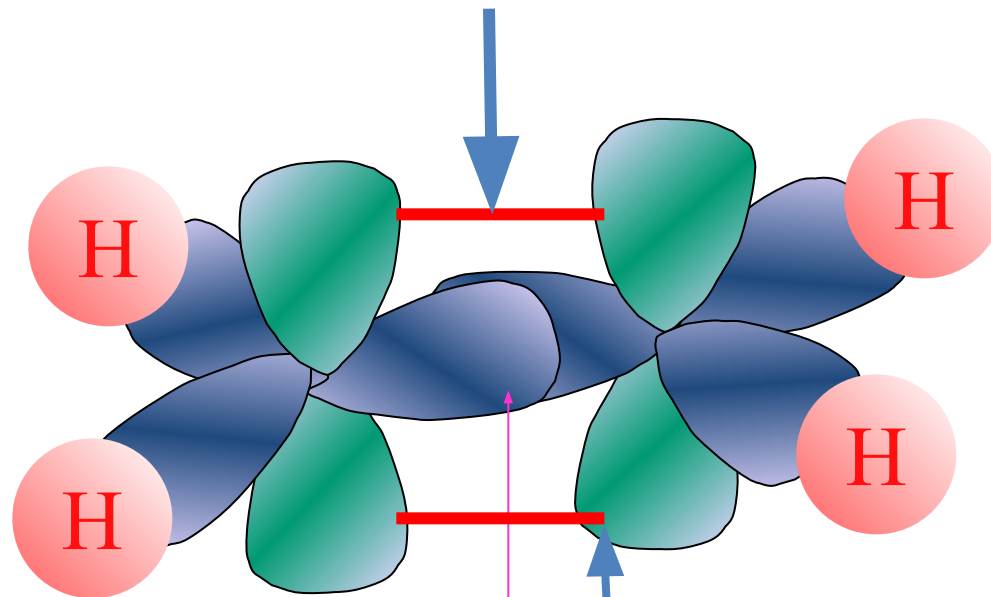


Две негибридные орбитали перекрываются с образованием π -связи:



ЭТИЛ ЕН

p -орбиталь

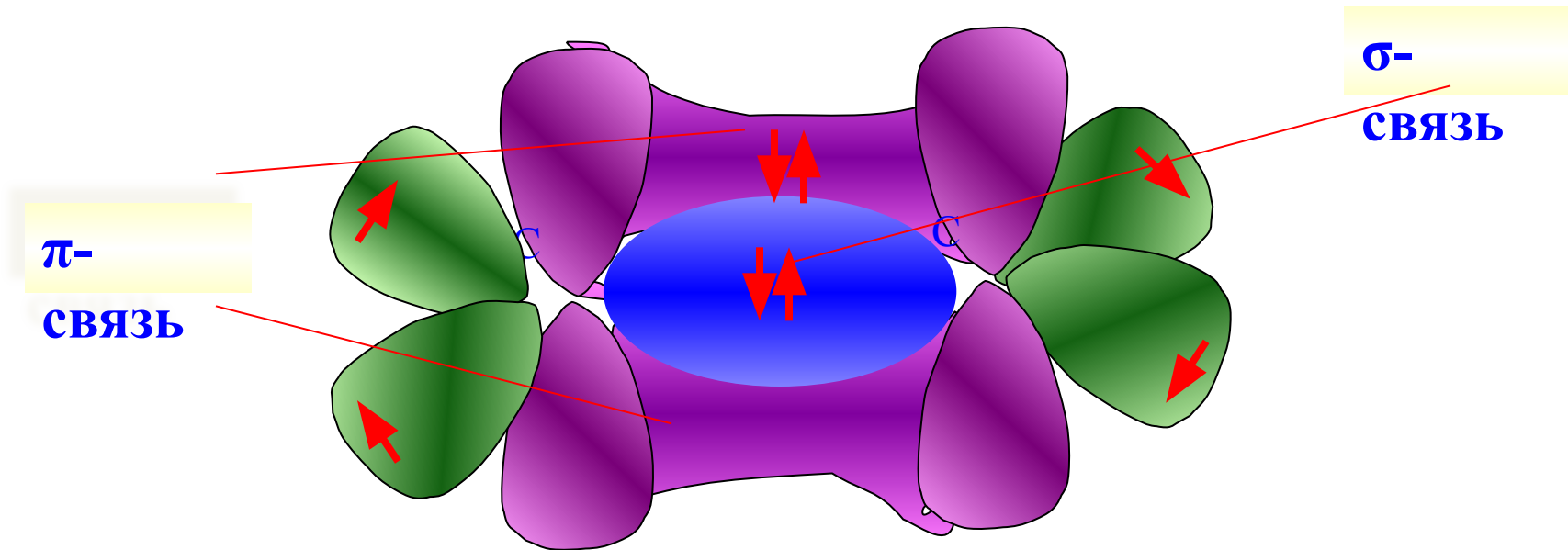


σ -
Связь

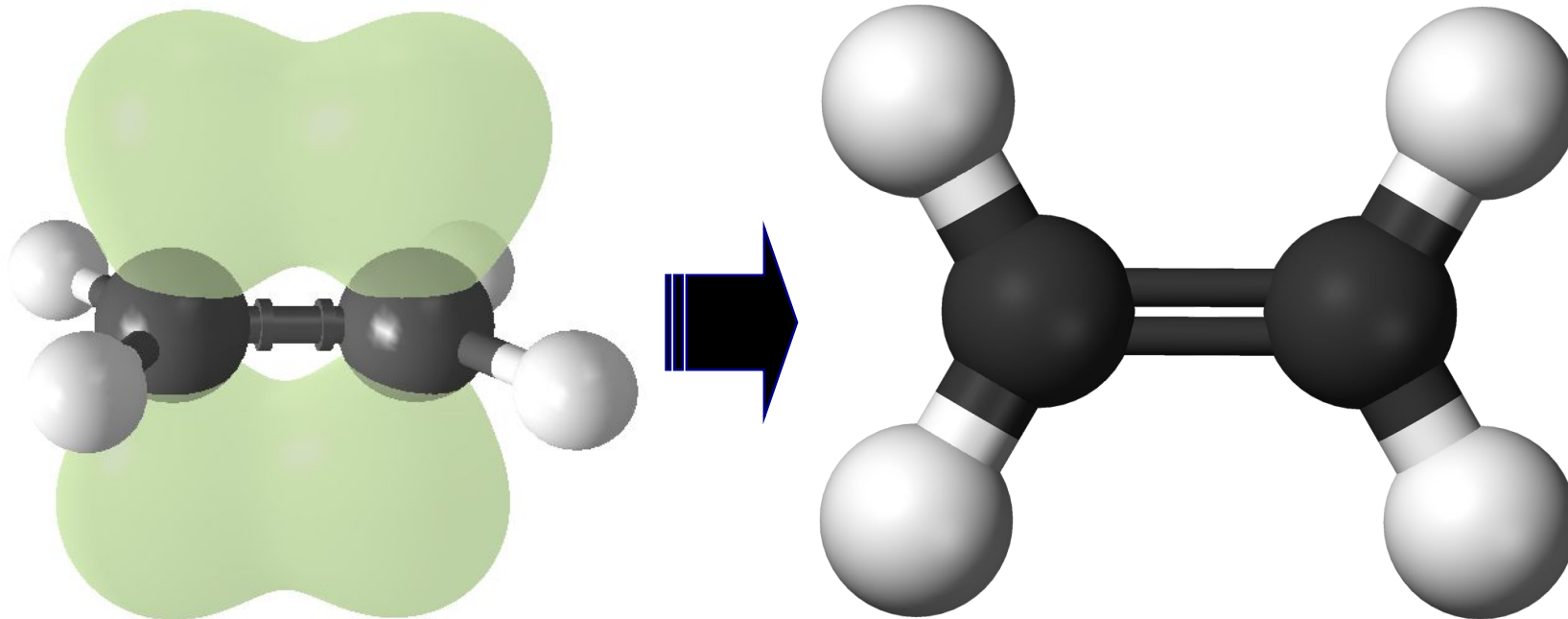
p -орбитали
перекрываются

ЭТИЛ ЕН

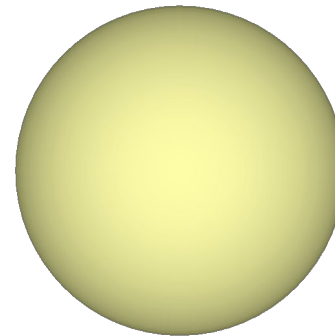
Углерод-углерод двойная СВЯЗЬ



Модель этилена

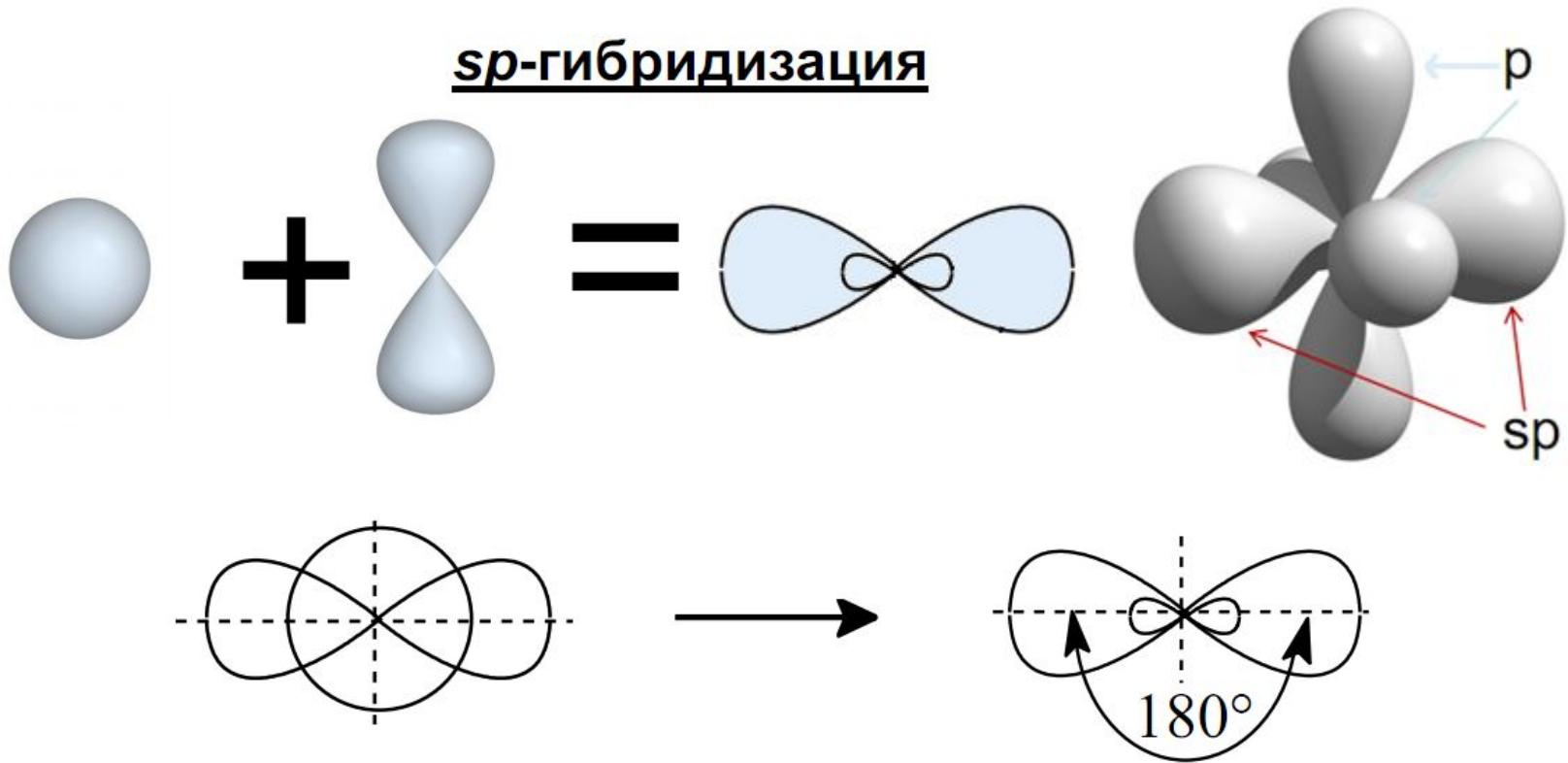


**Модель
этилена**

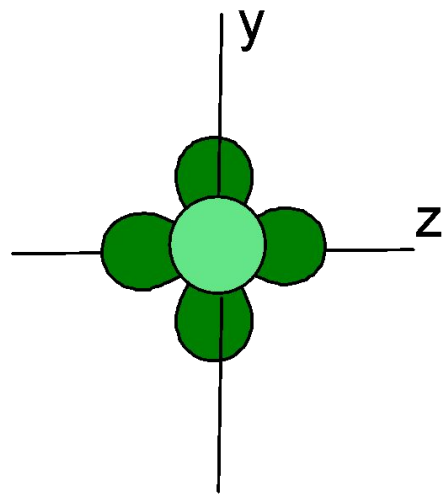
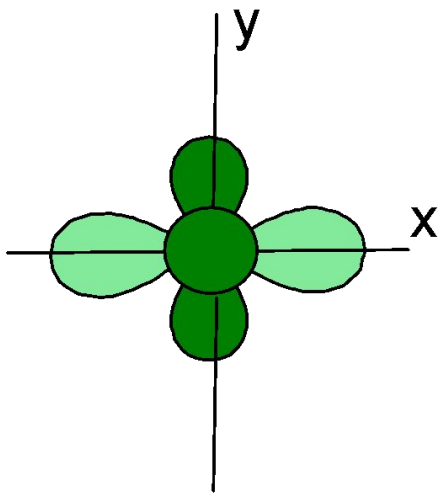


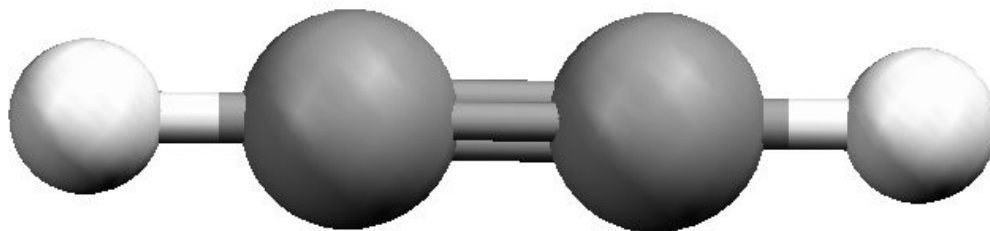
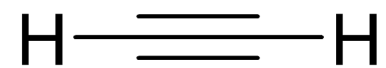
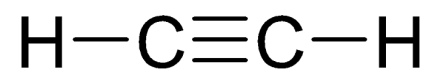
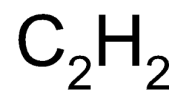
- ***sp*-Гибридизация.** В этом случае выравниваются энергии одной $2s$ и одной $2p$ -орбиталей, при этом образуются 2 одинаковые *sp*-орбитали и остаются негибридными две p -орбитали.

Две sp -гибридные орбитали отталкиваются друг от друга, при этом максимумы электронной плотности располагаются на одной прямой:



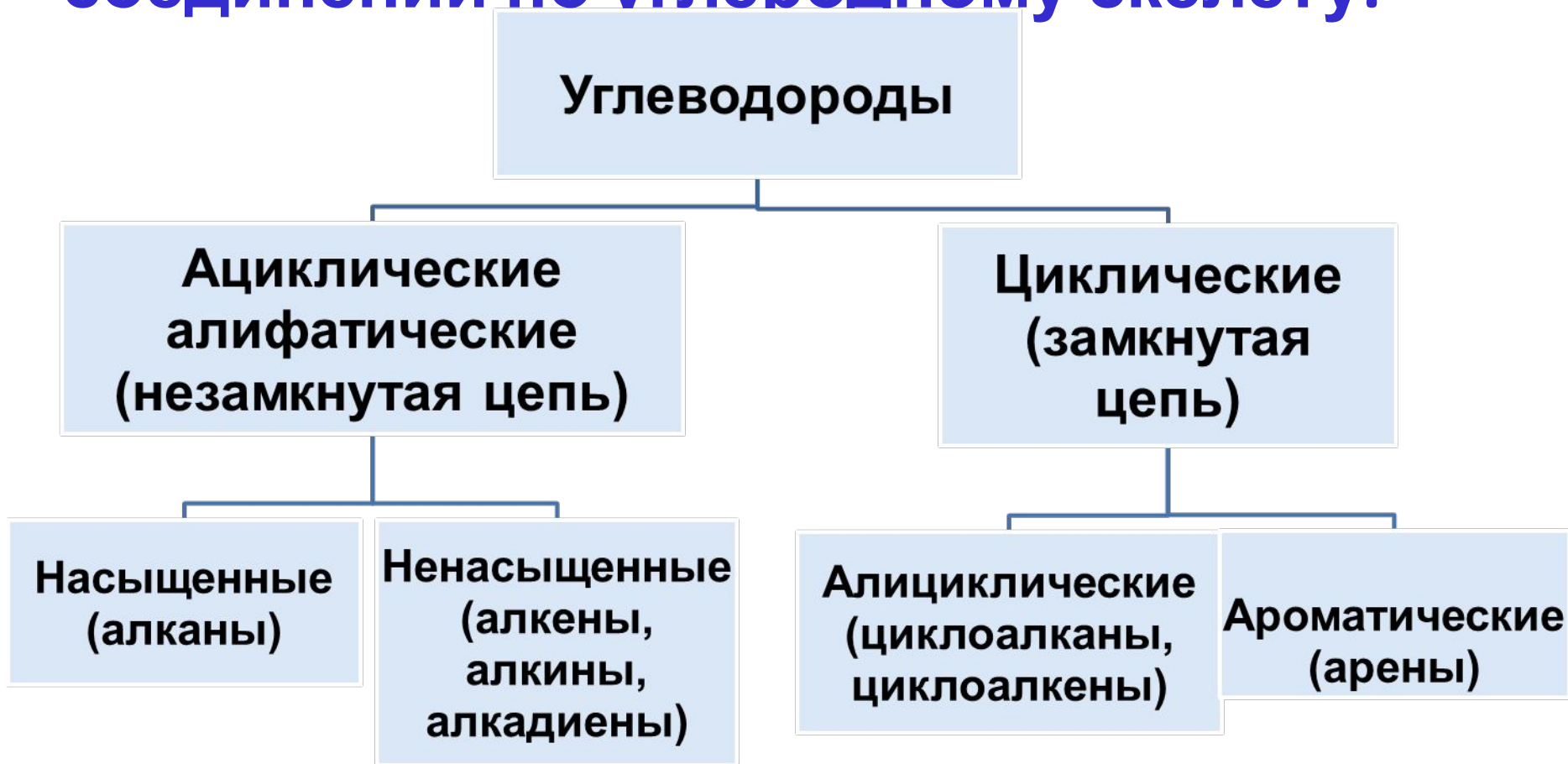
Две негибридные p -орбитали располагаются перпендикулярно друг другу в одной плоскости, которая перпендикулярна этой прямой x :



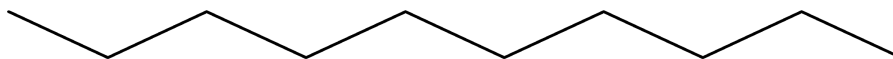


Классификация органических соединений

I. Классификация органических соединений по углеродному скелету.



В молекулу может входить от 1-1000 и более атомов углерода, соединенных в линейные, разветвленные и замкнутые углеродные цепи:



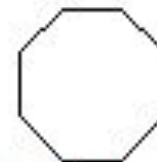
декан



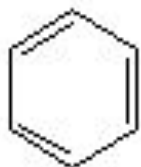
циклопропан



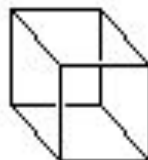
циклогексан



циклооктан



бензол

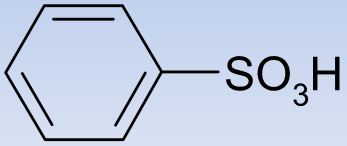


кубан



адамантан

II. Классификация органических соединений по функциональным группам

Класс	Функциональная группа	Пример	
карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{OH} \\ \text{—COOH} \end{array}$	карбоксильная группа	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$
сульфокислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{—SO}_3\text{H} \end{array}$	сульфогруппа	
сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{O—R} \\ \text{—COOR} \end{array}$	алкоксикарбонильная	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \backslash \\ \text{O—C}_2\text{H}_5 \end{array}$

альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ —CHO	альдегидная, карбонильная группа	$\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$
кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—} \end{array}$	оксогруппа, кетогруппа, карбонильная группа	$\text{H}_3\text{C—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \backslash \\ \text{CH}_3 \end{array}$
спирты и фенолы	—OH	гидроксигруппа, оксигруппа	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{—OH}$

амины	—NH_2	аминогруппа	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH}_2$
простые эфиры	—O—R	алкоксигруппа	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—C}_2\text{H}_5$
нитросоединения	$\begin{array}{c} \text{—N}^+ \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O} \end{array} \\ \text{—NO}_2 \end{array}$	нитрогруппа	CH_3NO_2
галогенопроизвод- -ные	-F, -Cl, -Br, -I	галоген	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$

Сопряжение

В молекулах органических соединений возникают различные электронные эффекты, сопровождающиеся перераспределением электронной плотности ковалентных связей.

Сопряжение - явление выравнивания связей и зарядов в реальной молекуле по сравнению с идеальной, но несуществующей структурой.

Сопряжёнными называются системы с чередующимися одинарными и кратными связями или системы, в которых у атома соседнего с двойной связью есть p-орбиталь с неподелённой парой электронов.

В сопряженных системах возникает делокализованная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.

Сопряжённые системы бывают с открытой и замкнутой цепью сопряжения.

Сопряжение

Различают 2 основных вида сопряжения:
 π - π - сопряжение и p - π – сопряжение.

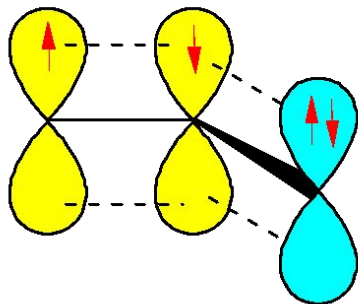
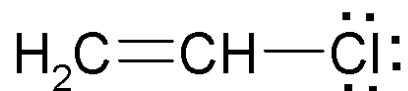
π - π – сопряженная система – это система с чередующимися одинарными и кратными связями:



p-π – сопряженная система – это система, в которой рядом с π-связью имеется гетероатом X с неподеленной электронной парой:



Например:



Сопряженные системы с открытой цепью сопряжения

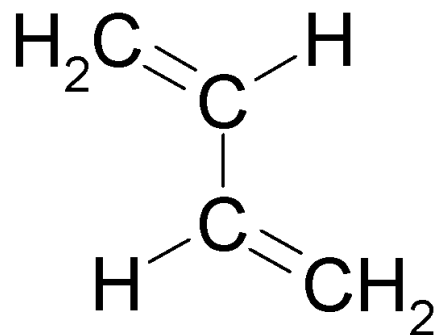
Сопряженная система бутадиен-1,3



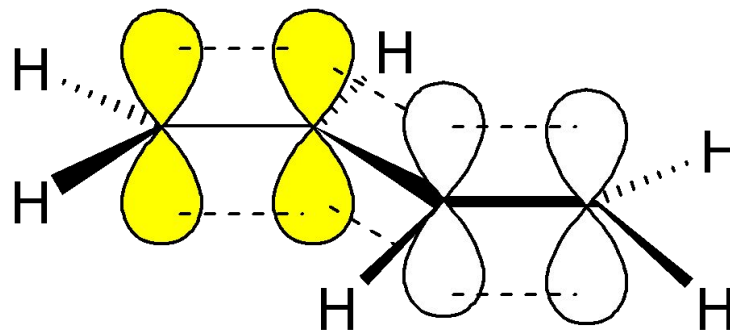
В молекуле этого вещества все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и расположены в одной σ -плоскости. Соединяясь между собой σ -связями, они образуют плоский σ -скелет молекулы.

Негибридизованные p_z -орбитали каждого атома углерода расположены перпендикулярно плоскости σ -скелета и параллельно друг другу. Это создаёт условия для их взаимного перекрывания между всеми атомами цепи. В итоге формируется единая 4 π -электронная система.

π, π –сопряжение в бутадиене



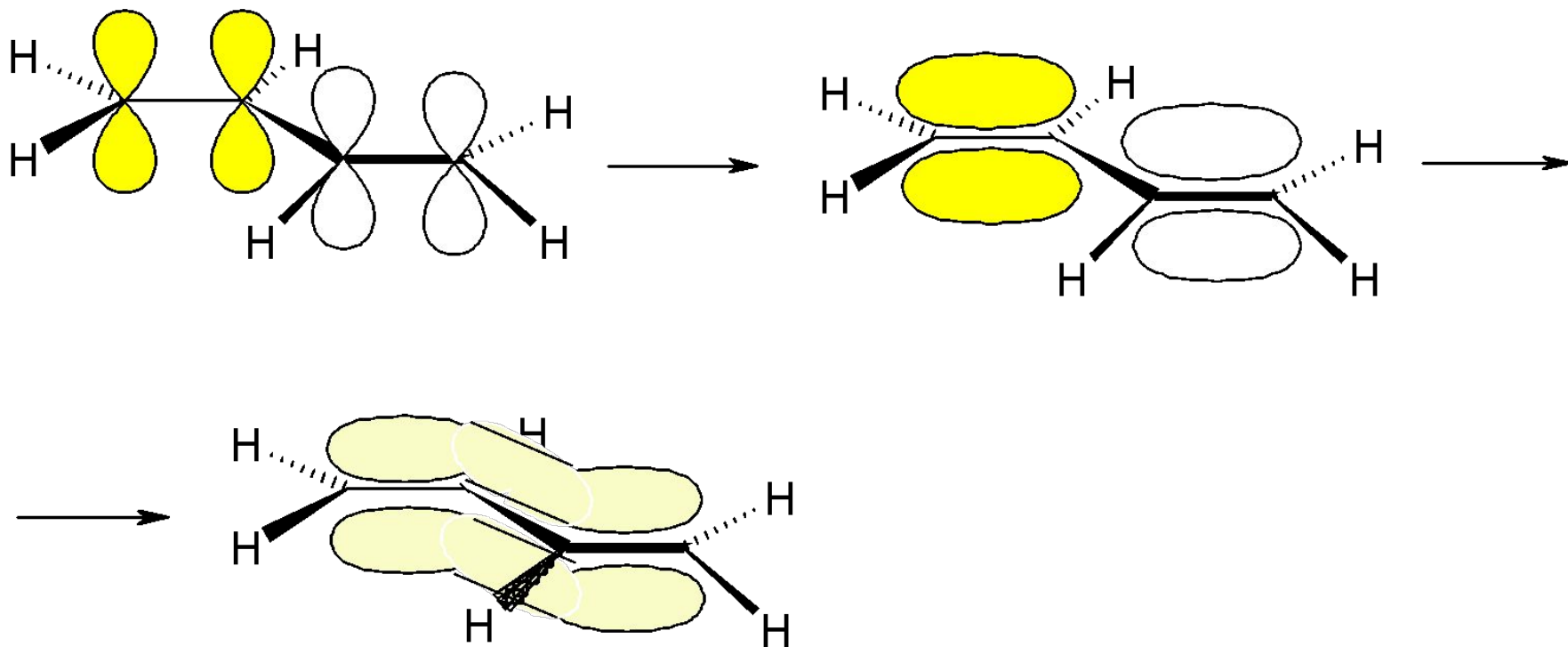
**Гипотетическая
структура
молекулы**



**Единая 4 π -электронная
система**

Сопряжение

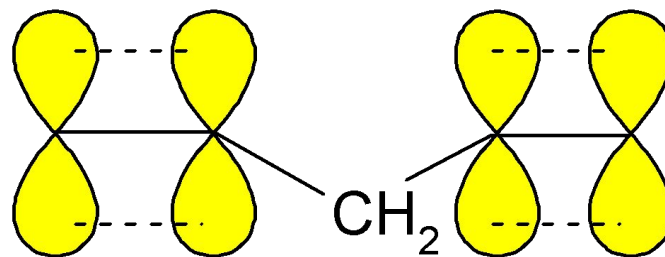
π, π -сопряжение в бутадиене



**Единая 4 π -электронная
система**

Почему изолированные двойные связи не находятся в сопряжении?

π -Связи в данном случае находятся слишком далеко друг от друга, поэтому их π -орбитали не перекрываются. Например, в пентадиене-1,4:



Система сопряжения может включать и гетероатом (O, N, S).

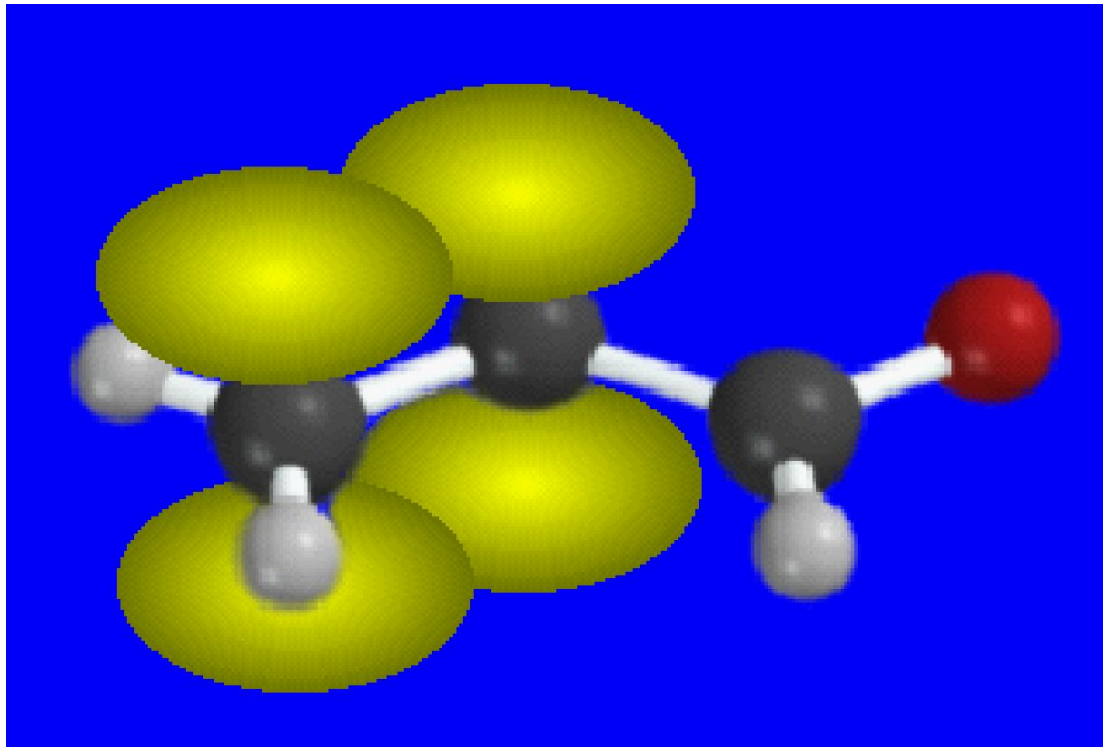
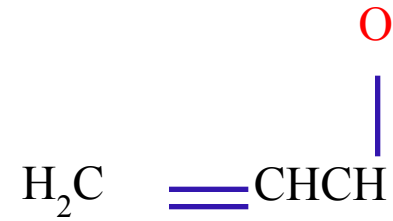
π - π -сопряжение с гетероатомом в цепи осуществляется в карбонильных соединениях, например акролеине:



Цепь сопряжения включает три sp^2 -гибридизированных атома углерода и атом кислорода, каждый из которых вносит в единую 4π -электронную систему по одному p -электрону.

Сопряжение

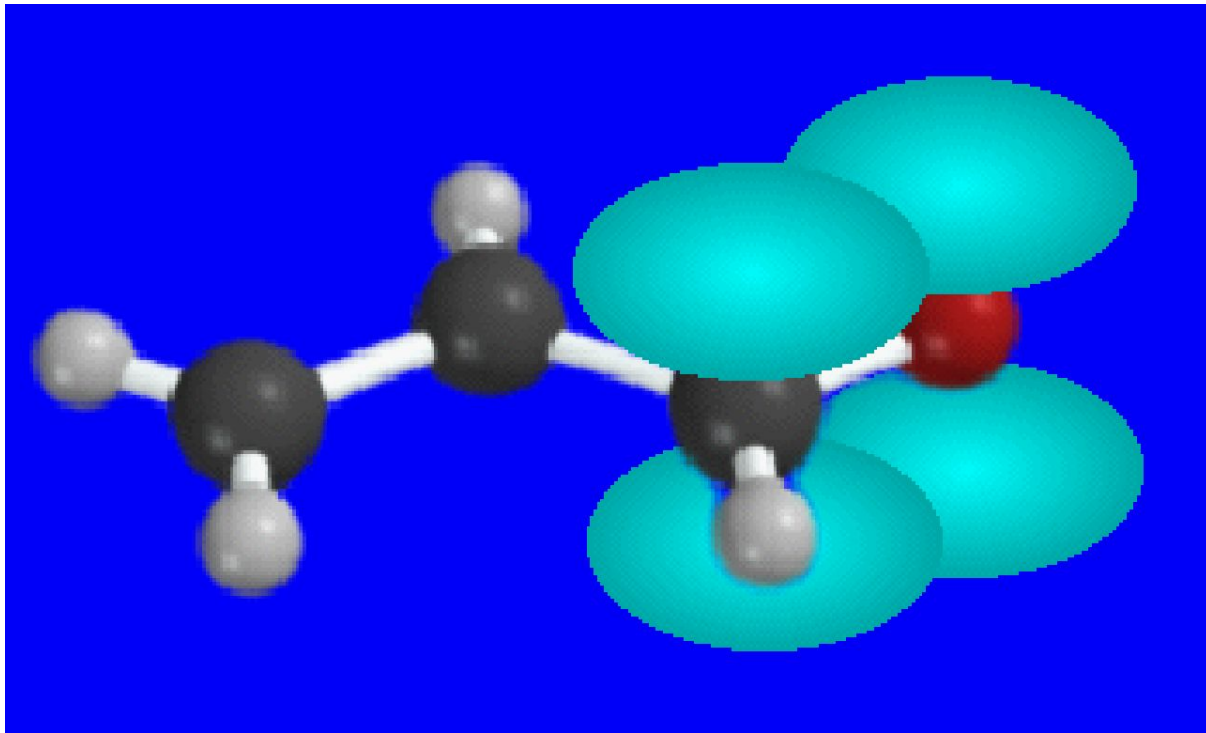
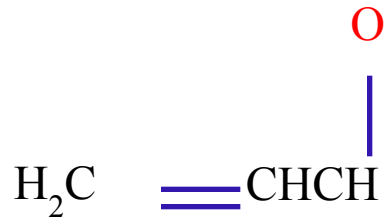
**π-π-
Сопряжение**



π-Орбиталь

Сопряжение

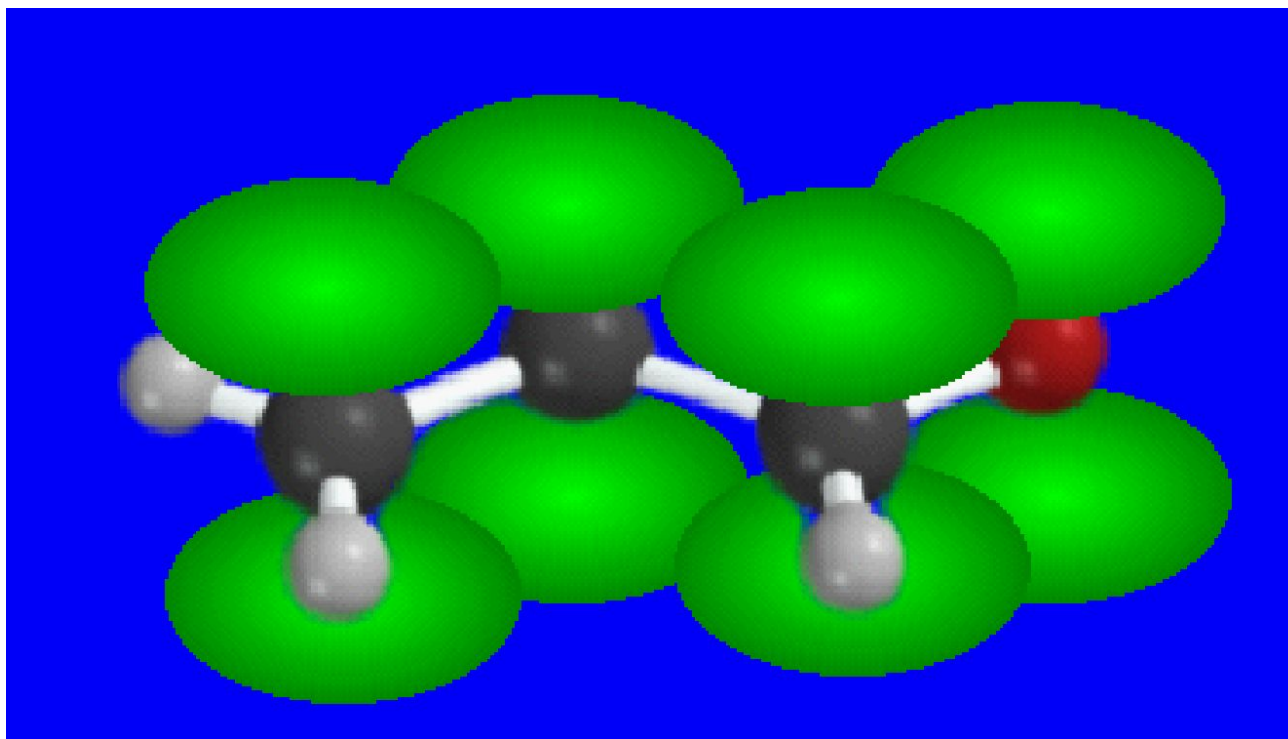
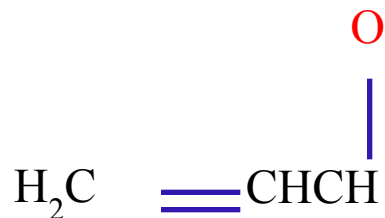
**π-π-
Сопряжение**



π-Орбиталь карбонильной

Сопряжение

**π-π-
Сопряжение**

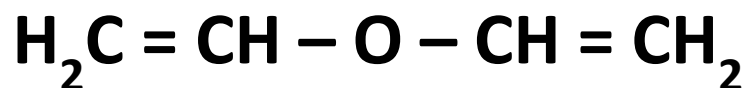


Единая 4 π-электронная система

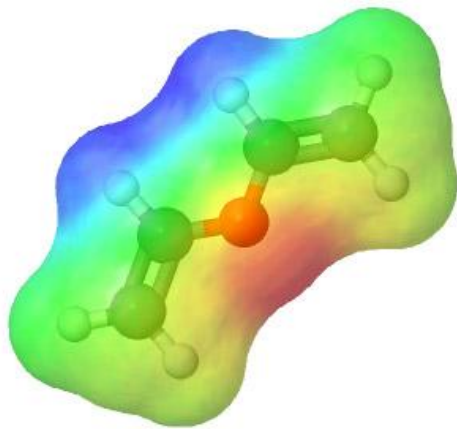
Сопряжение

p-π-сопряжение реализуется в молекуле дивинилового эфира.

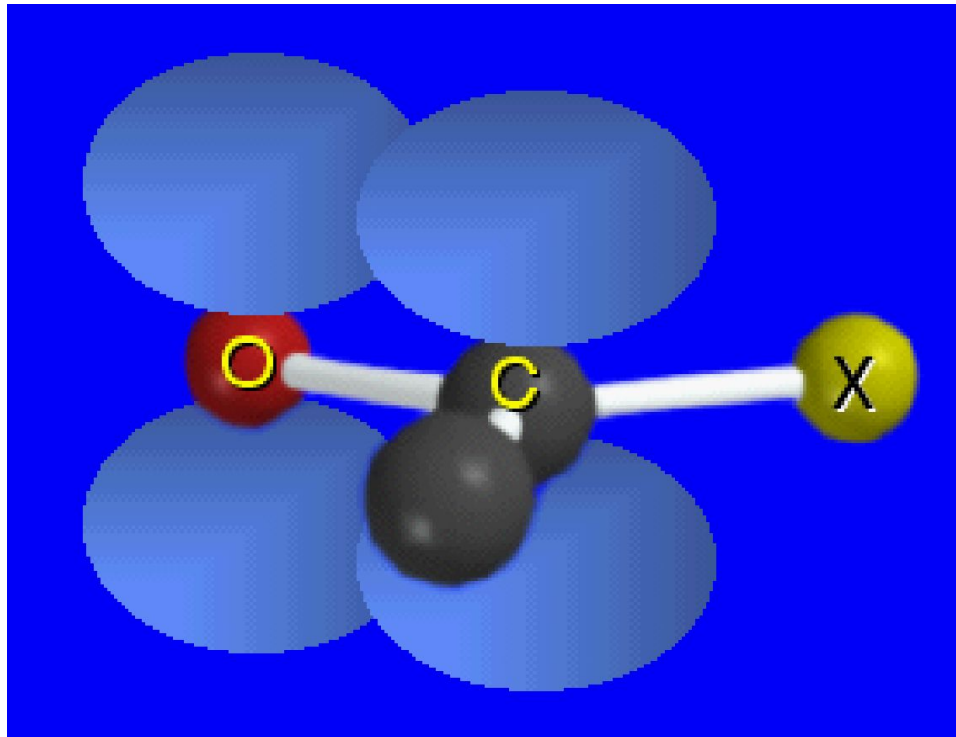
..



Электронная пара атома кислорода участвует в образовании единого π-электронного облака с четырьмя p-атомами углерода.

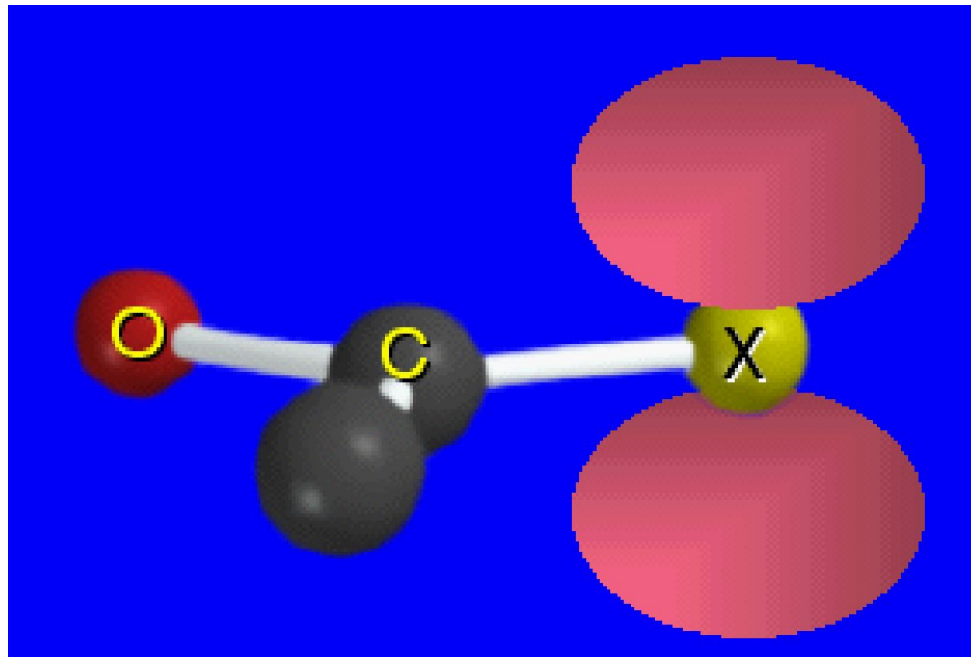


р-π-Сопряжение в производных карбонильных соединений



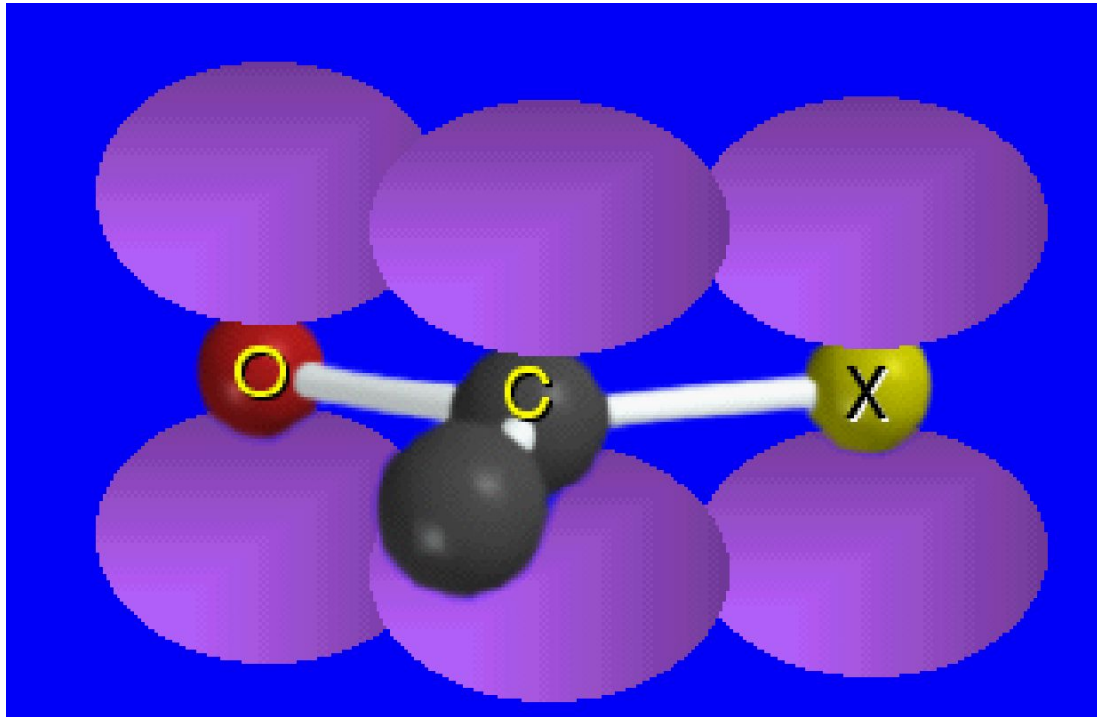
π-Орбиталь
карбонильной группы

р-π- Сопряжение



р-Орбиталь гетероатома
X с неподделенной
электронной парой

р-π- Сопряжение

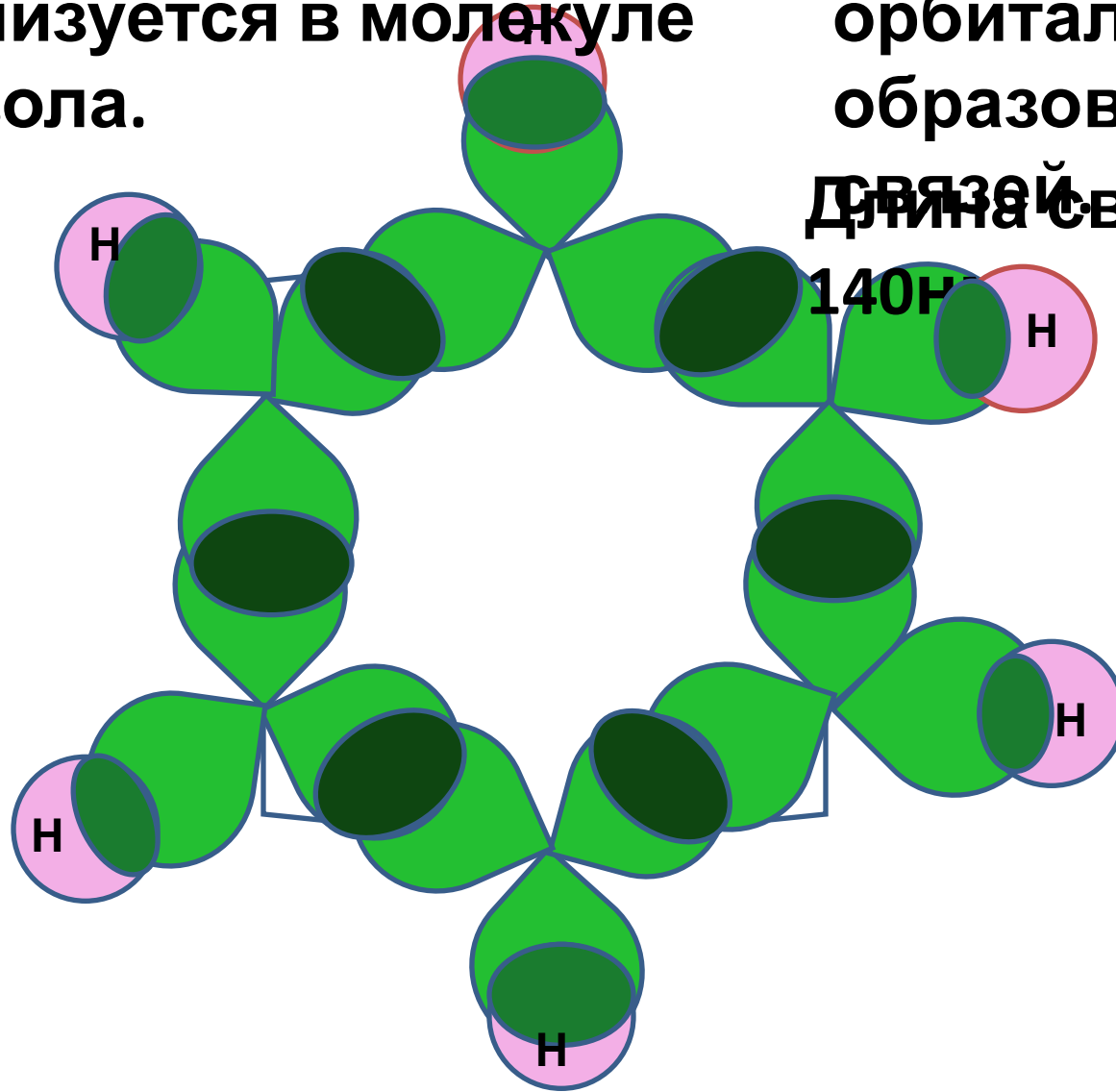


Единая 4π-электронная система

Сопряжённые системы с замкнутой цепью сопряжения

π - π -сопряжение реализуется в молекуле бензола.

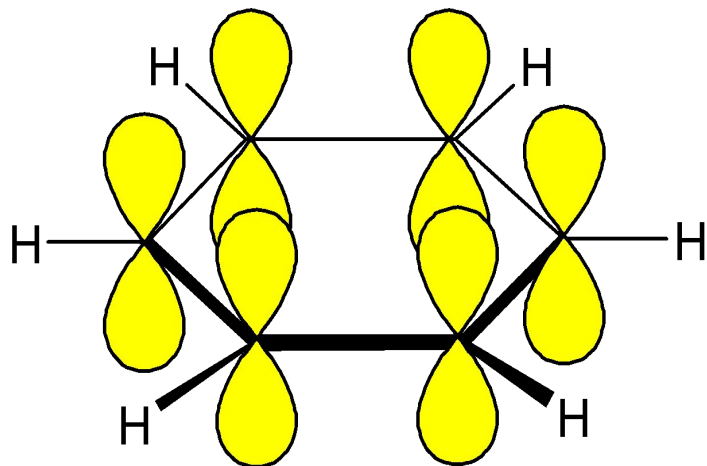
sp^2 -Гибридные орбитали участвуют в образовании σ -связей.



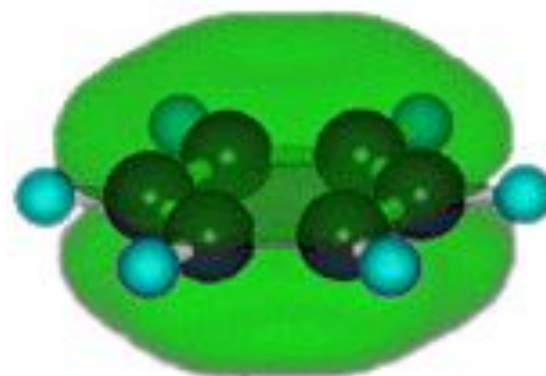
6 σ SP^2-SP^2
6 σ $S-SP^2$

Ароматичность

Шесть негибридных орбиталей перекрываются с образованием общего π -электронного облака:

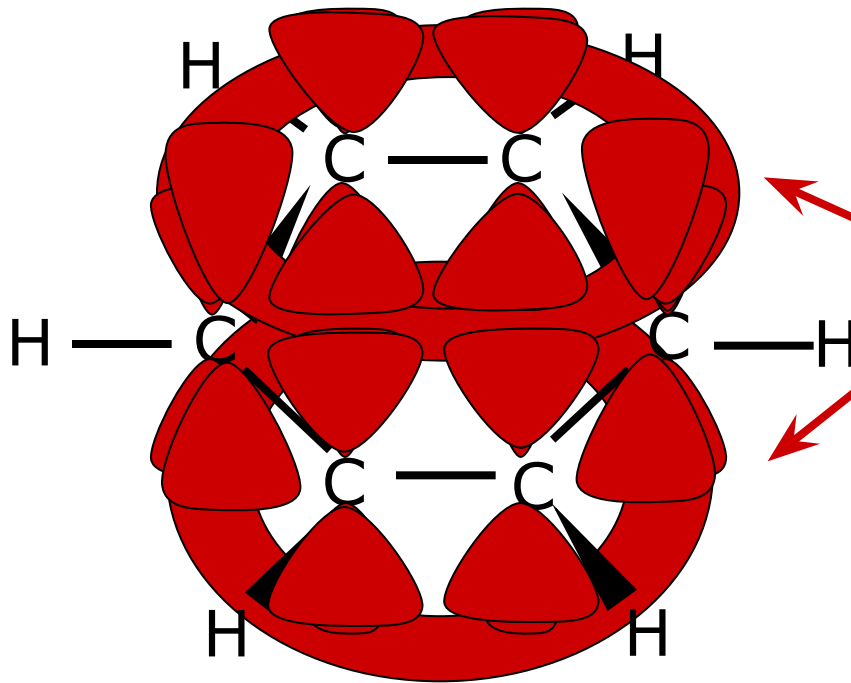


перекрывающиеся p-электроны



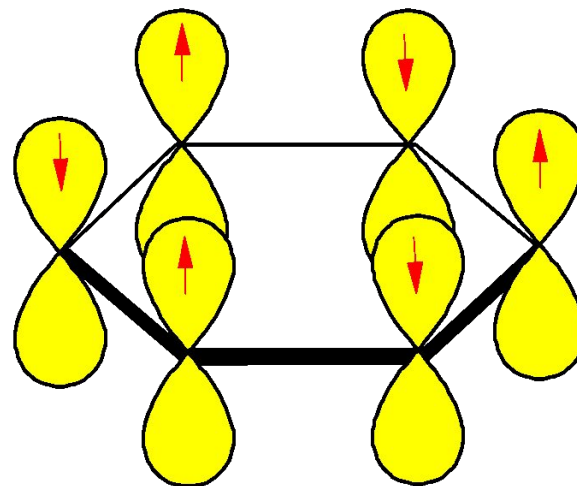
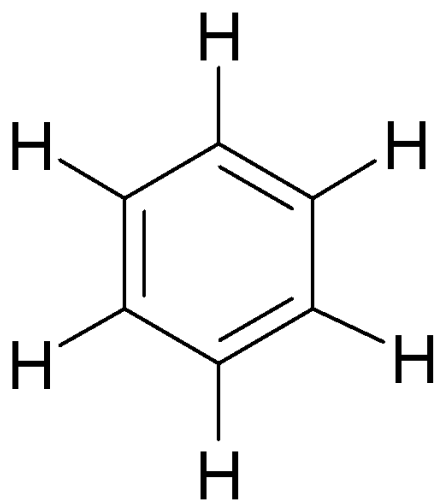
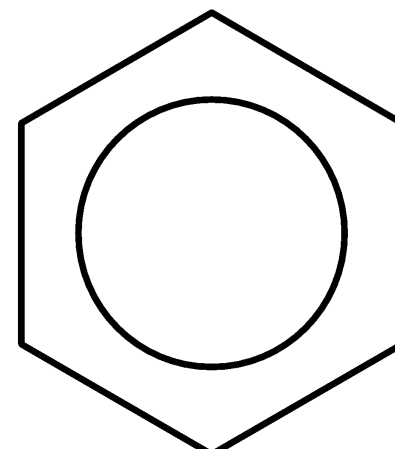
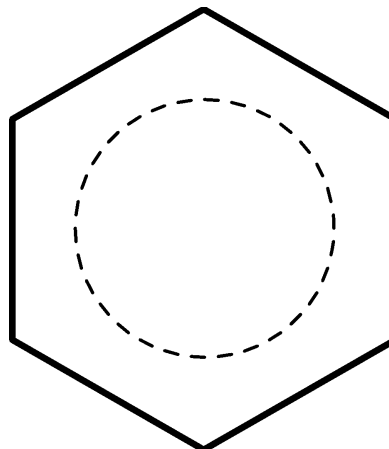
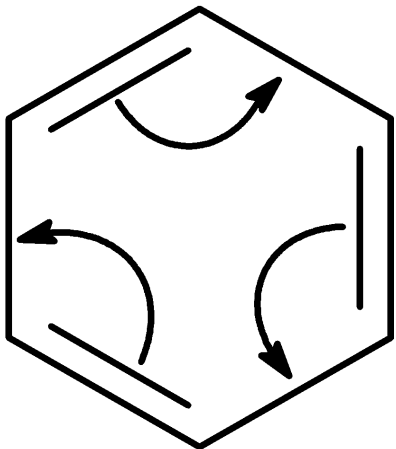
единая 6π -электронная система

**π-π-
Сопряжение**

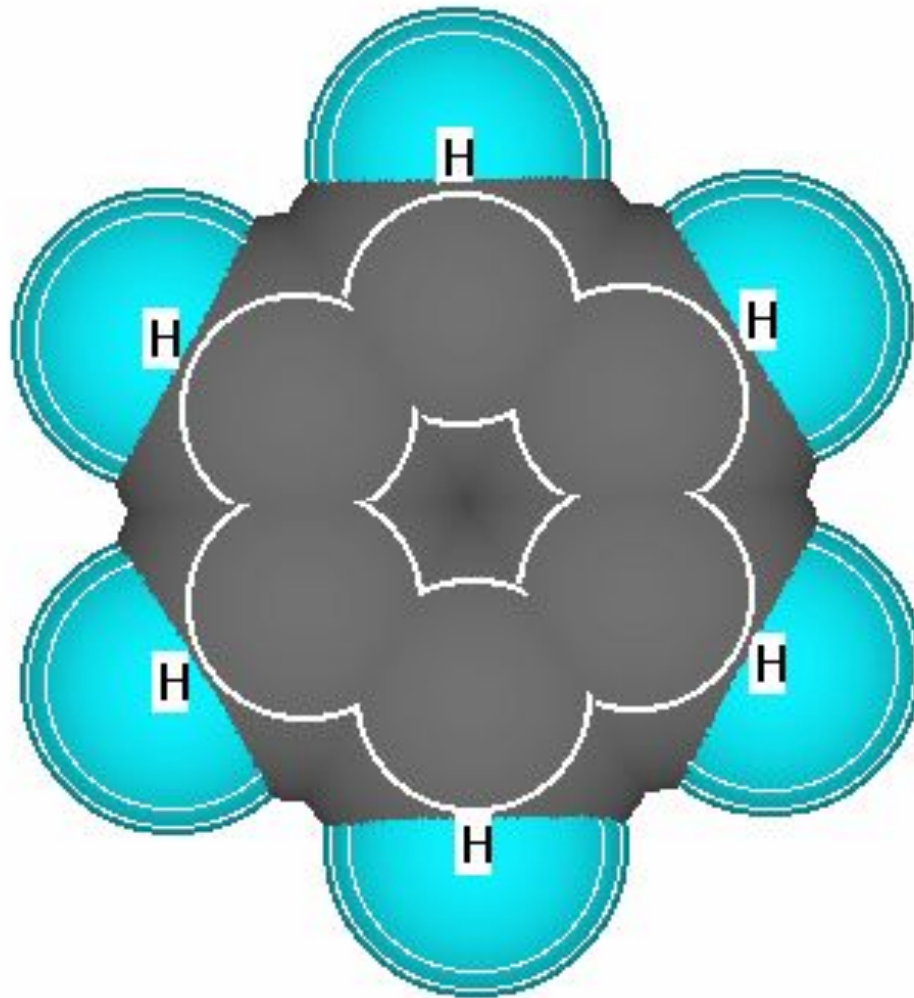


**6 электронов в
делокализованной
π-СВЯЗИ.**

Строение молекулы бензола

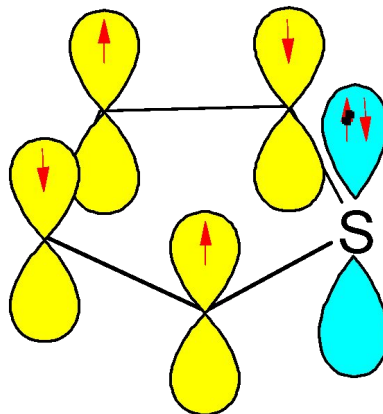
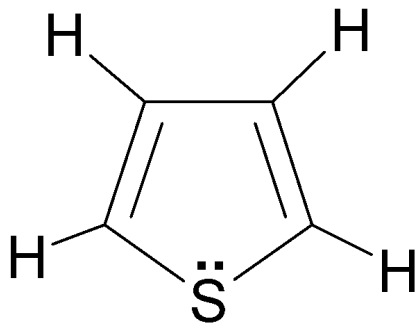


Строение молекулы бензола

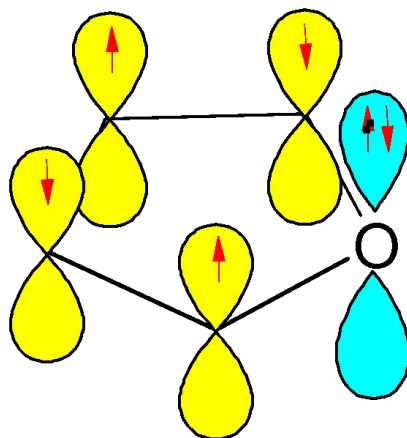
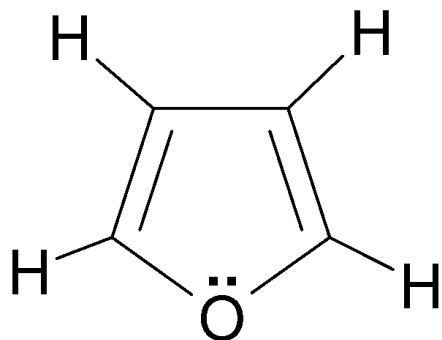


Ароматичность

р-π- Сопряжение



ТИОФЕ
Н

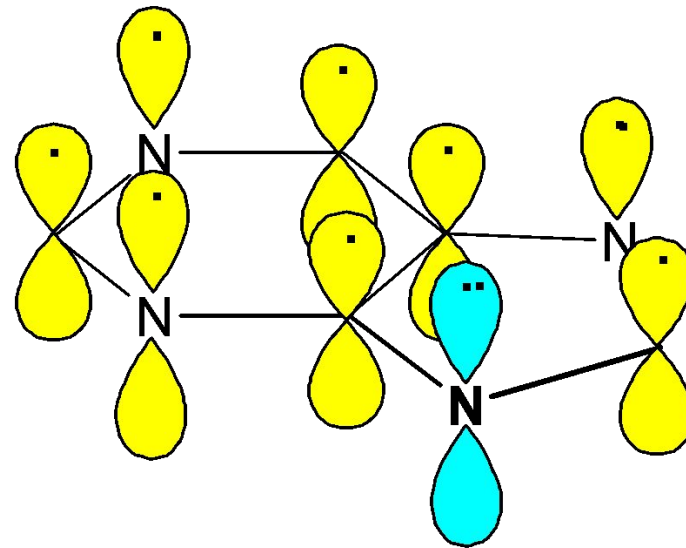
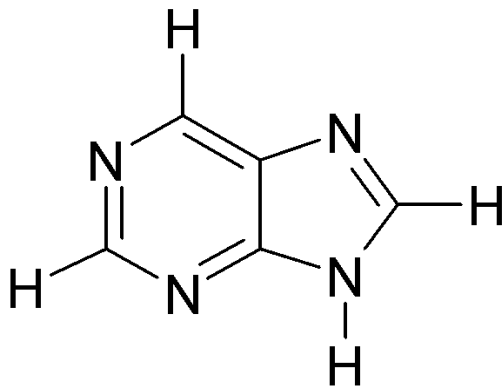
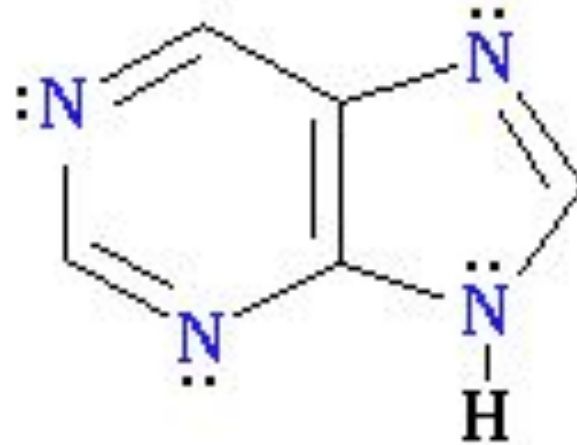


ФУРА
Н

р-π-
Сопряжение

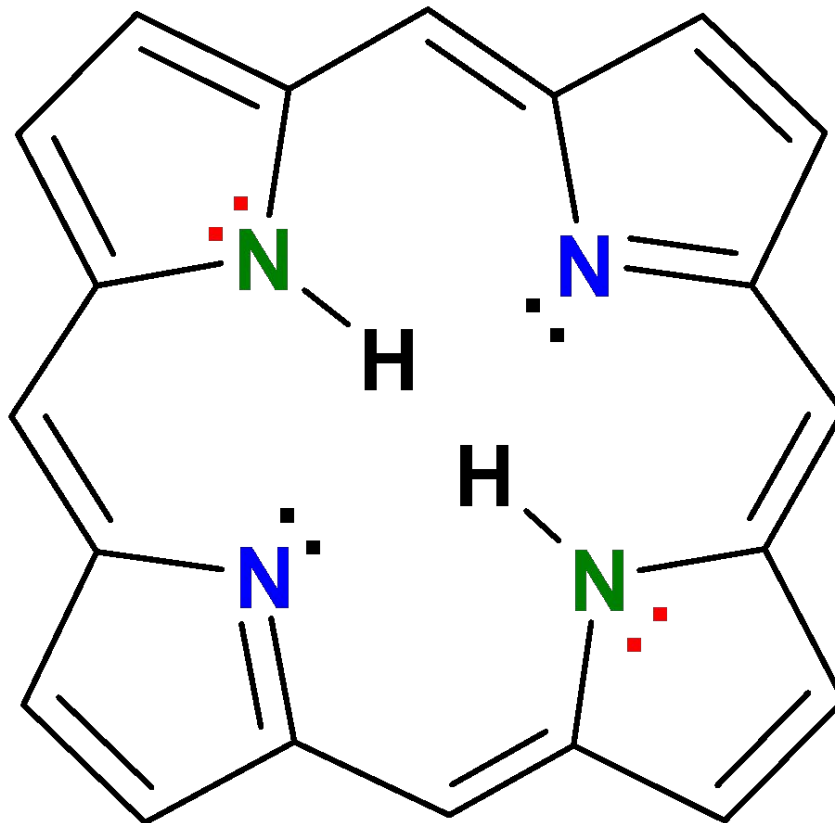


ПУРИН



Ароматичность

**р-π-
Сопряжение**



**ПОРФИ
Н**

Устойчивость сопряженных систем

О термодинамической устойчивости сопряженной системы можно судить по величине энергии сопряжения, которая выделяется при образовании сопряженной системы.

Чем выше уровень энергии сопряжения, тем выше термодинамическая устойчивость соединения.

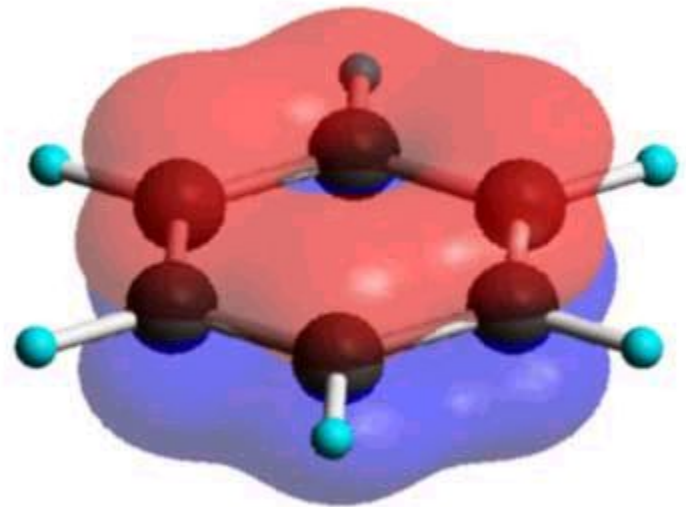
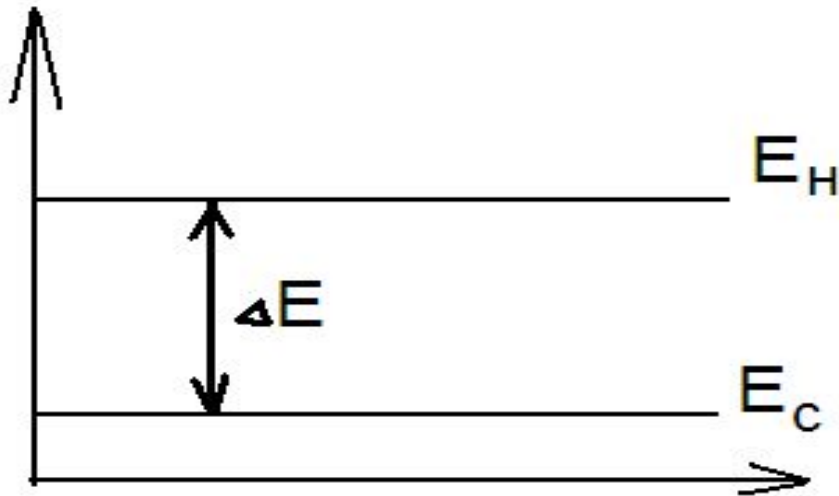
С увеличением длины сопряженной цепи энергия сопряжения возрастает.

Сопряжение

Замкнутые сопряженные цепи (ароматические) более стабильны, чем открытые.

$$E_{\text{сопр. (Бутадиен-1,3)}} = 15 \text{ кДж/моль}$$

$$E_{\text{сопр. (бензол)}} = 150,6 \text{ кДж/моль}$$



Ароматичность

В циклических соединениях при определенных условиях может возникнуть замкнутая сопряженная система.

Ароматическими называют циклические соединения, имеющие замкнутую сопряженную систему, единое π -электронное облако в которых делокализовано на всех атомах цикла.

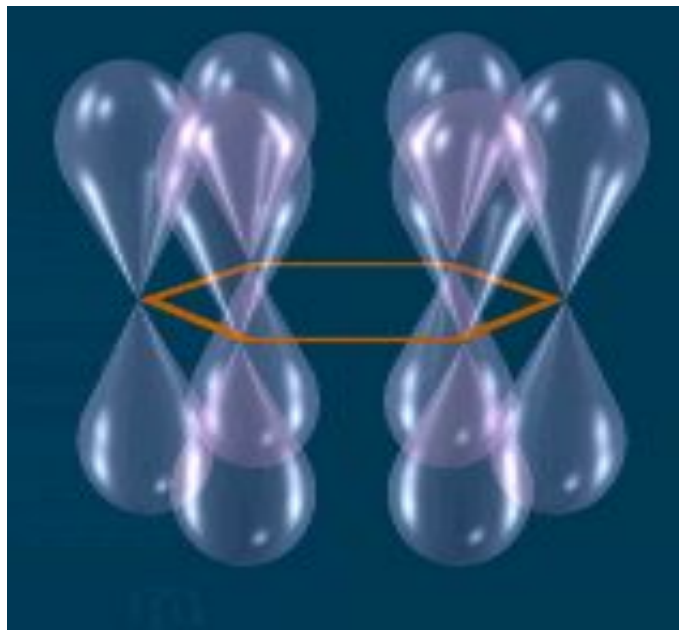
Примером такого соединения является молекула бензола.

Ароматичность

Бензол C_6H_6
является
ароматическим
соединением, т.к.
отвечает критериям



Эрих
Хюккель
1896-1980

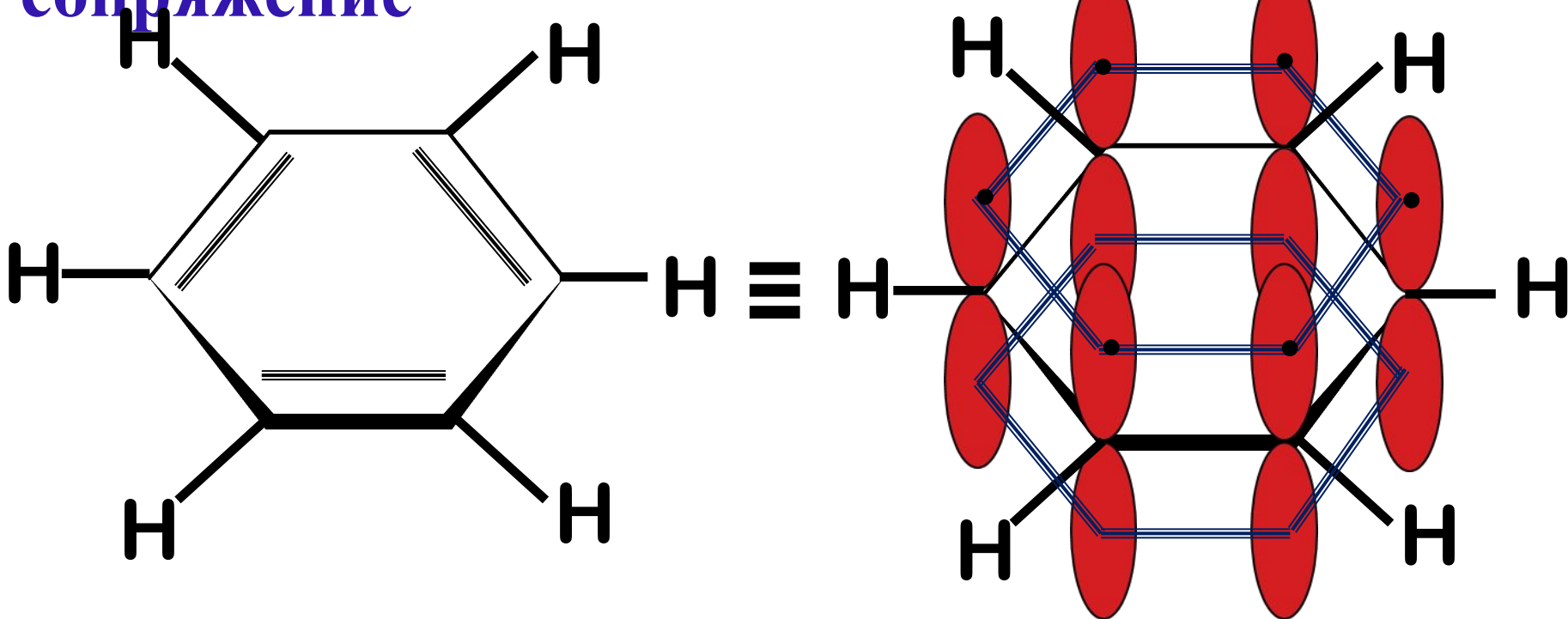


1.
ь

Критерии ароматичности (Хюккель, 1931г.):

- 1. Молекула имеет циклическое строение.**
- 2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p-орбитали атомов.**
- 3. Существует единая π -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля $(4n+2)$ - π электрона, где n-натуральный ряд чисел (0, 1, 2 и т.д.)**

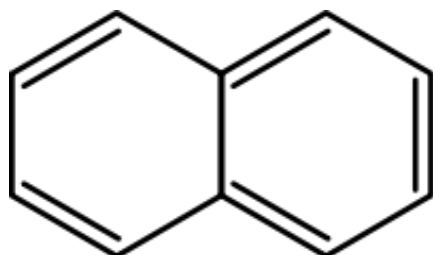
БЕНЗОЛ: π - π - сопряжение



$$4n + 2 = 6 \pi e^-$$

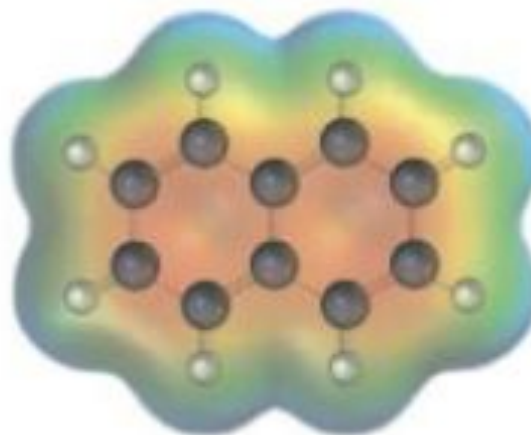
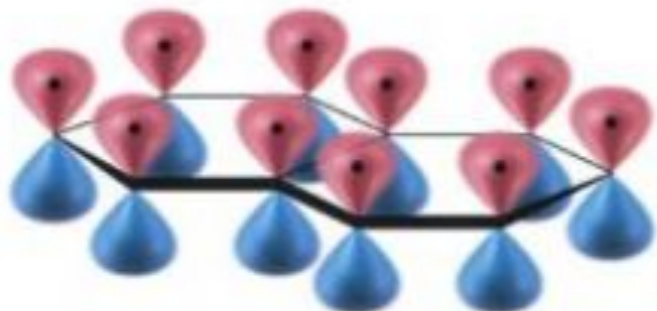
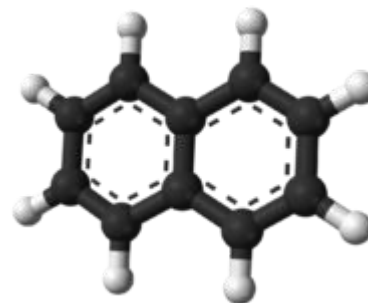
$n = 1$ – натуральное число

Нафталин $C_{10}H_8$



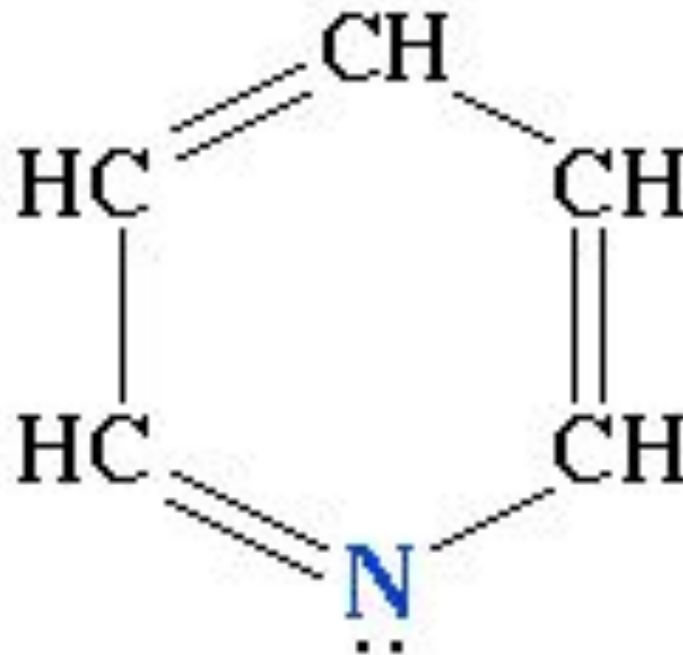
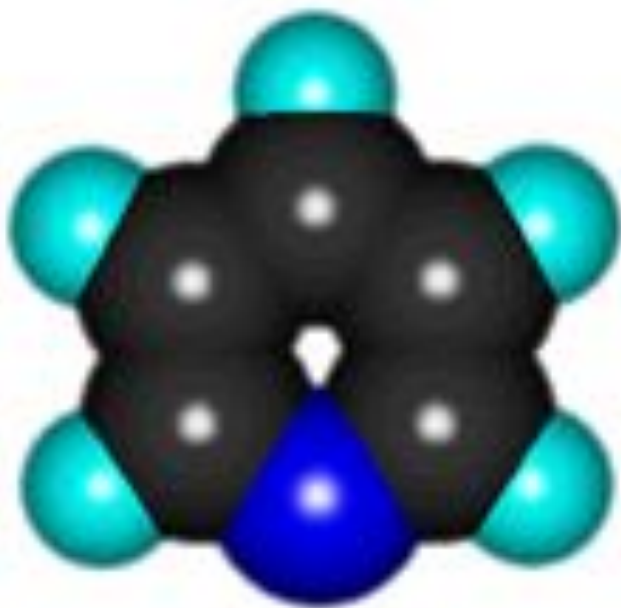
$$4n+2 = 10$$

$$n = 2$$



Ароматичность

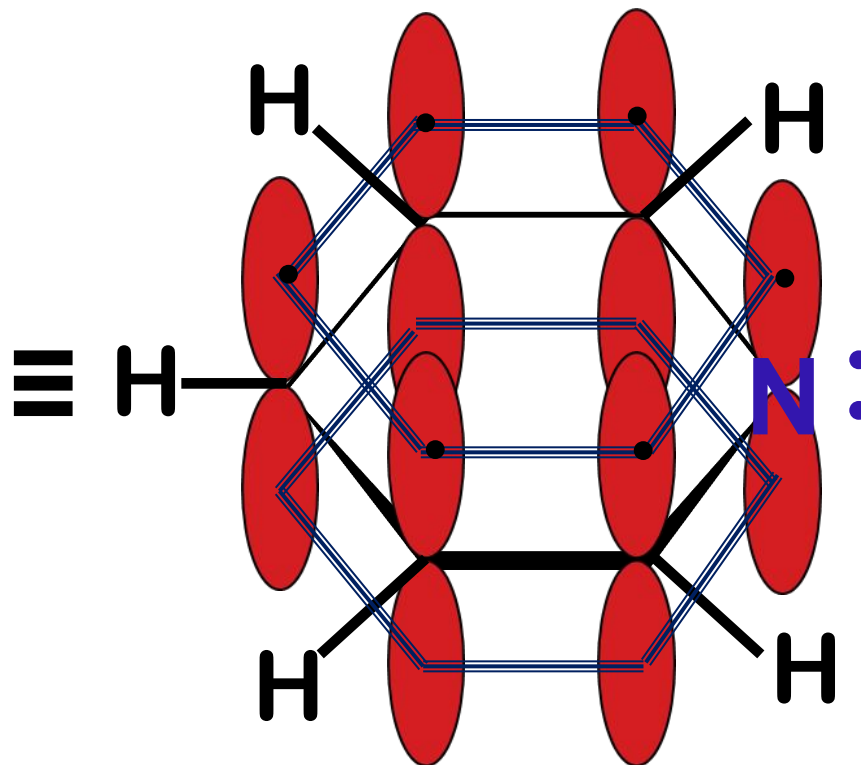
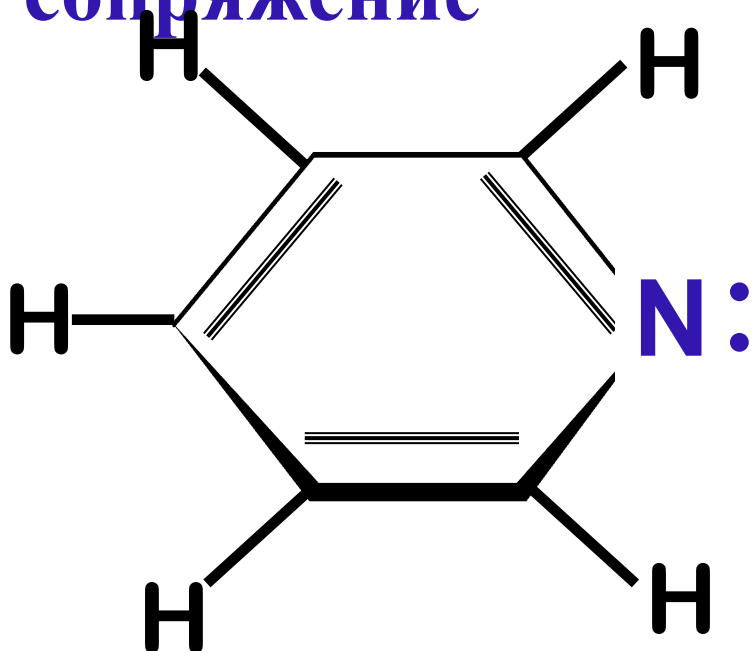
ПИРИДИН



Пиридин отвечает критериям ароматичности:

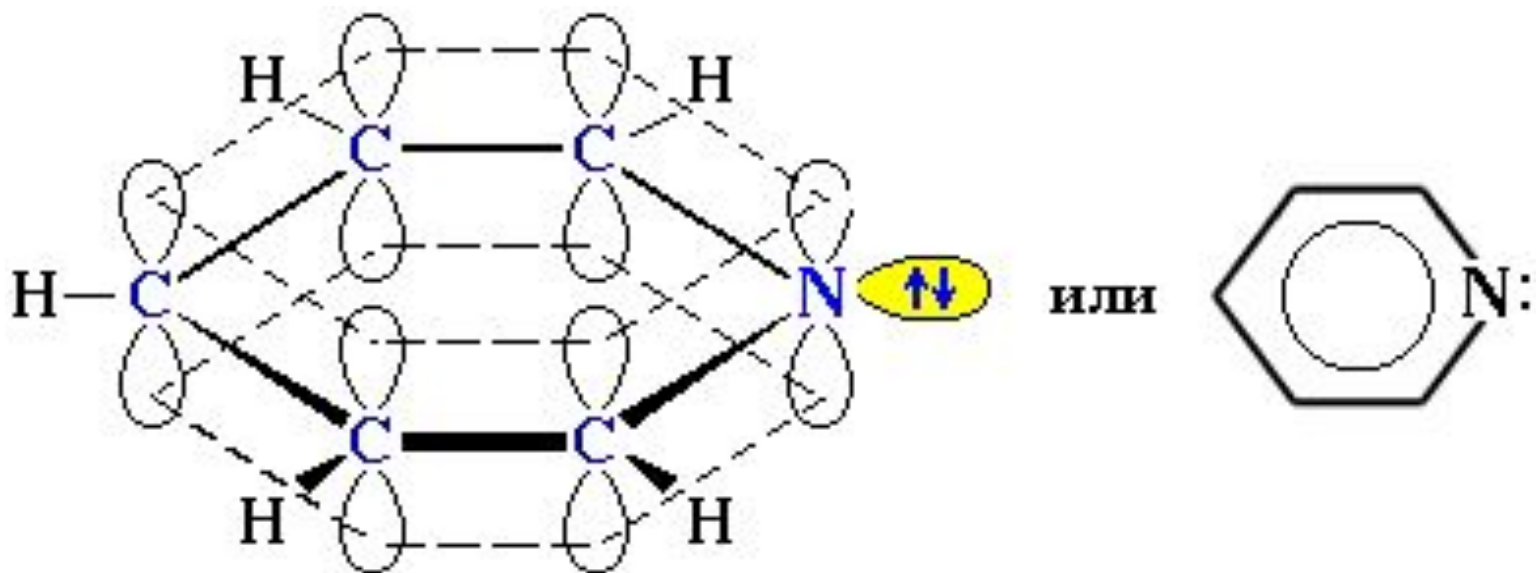
- 1. Молекула имеет циклическое строение.**
- 2. Все атомы цикла находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, образуя плоский σ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p-орбитали атомов.**
- 3. Существует единая π -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля**
 $(4n+2)$ - π электрона=6 πe^-

ПИРИДИН: π - π - сопряжение



По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

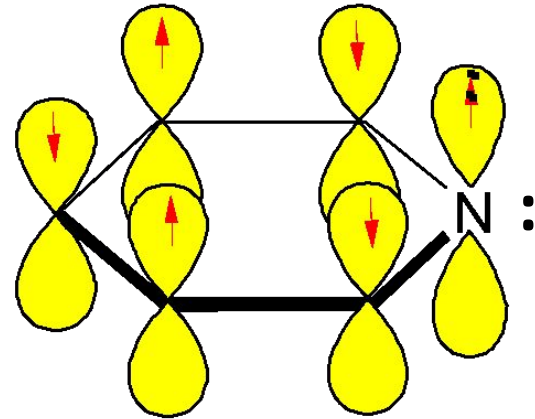
ПИРИДИН: π - π -сопряжение



Атом азота поставляет в сопряженную цепь один электрон и сохраняет пару электронов вне сопряженной цепи.

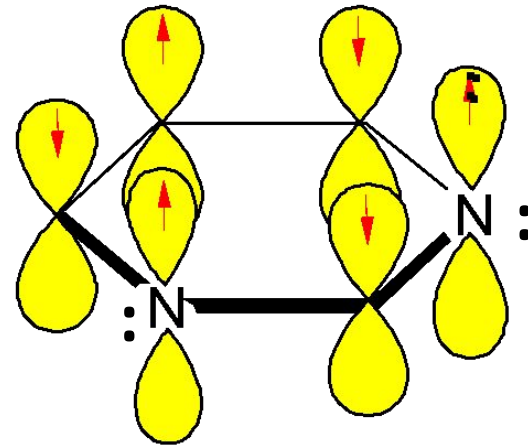
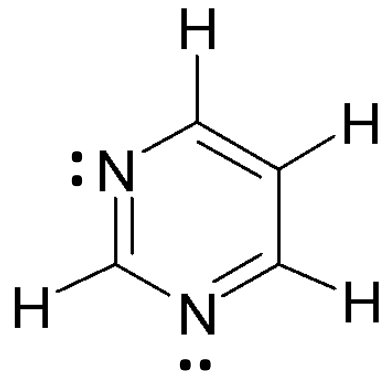
За счет этой электронной пары пиридин проявляет свойства органического основания-протолита, т.к. способен присоединять протон по донорно-акцепторному механизму с образованием пиридиий-катиона.

Ароматичность

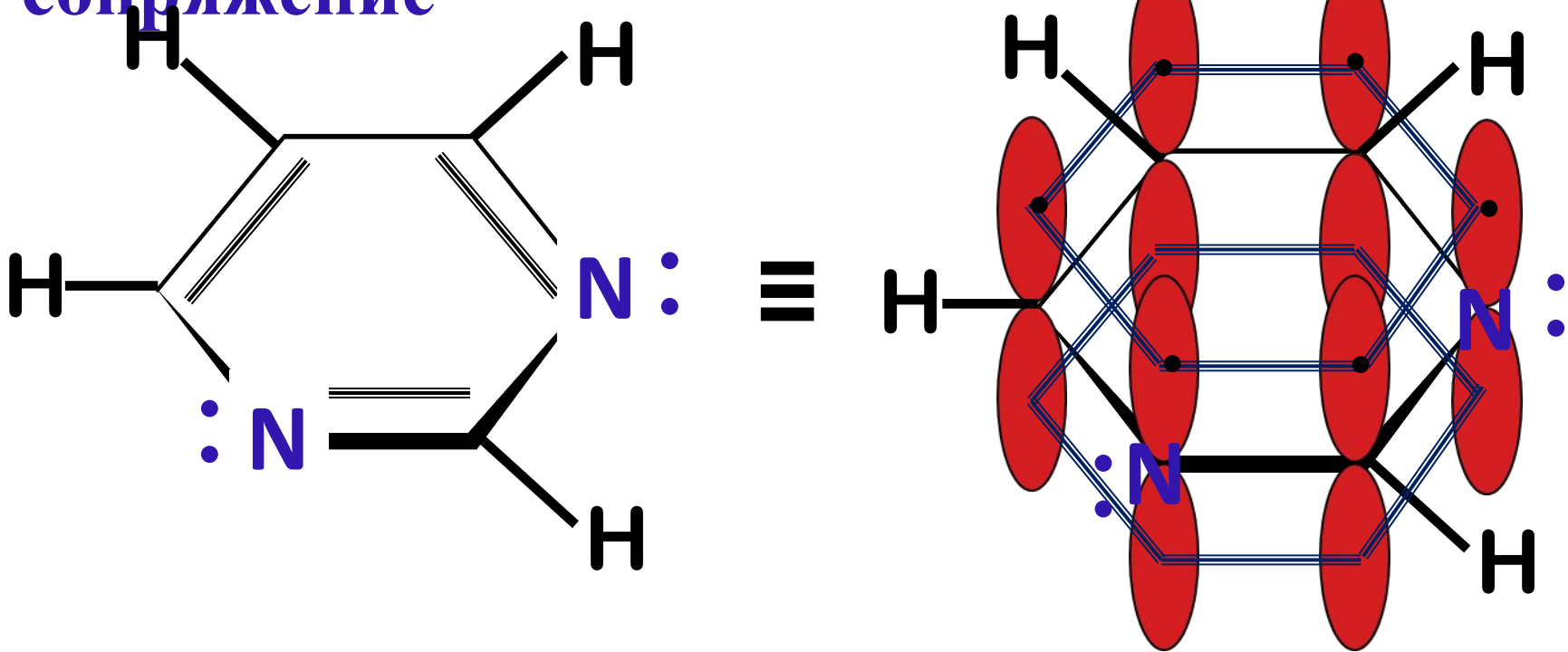


ПИРИМИДИ

Н



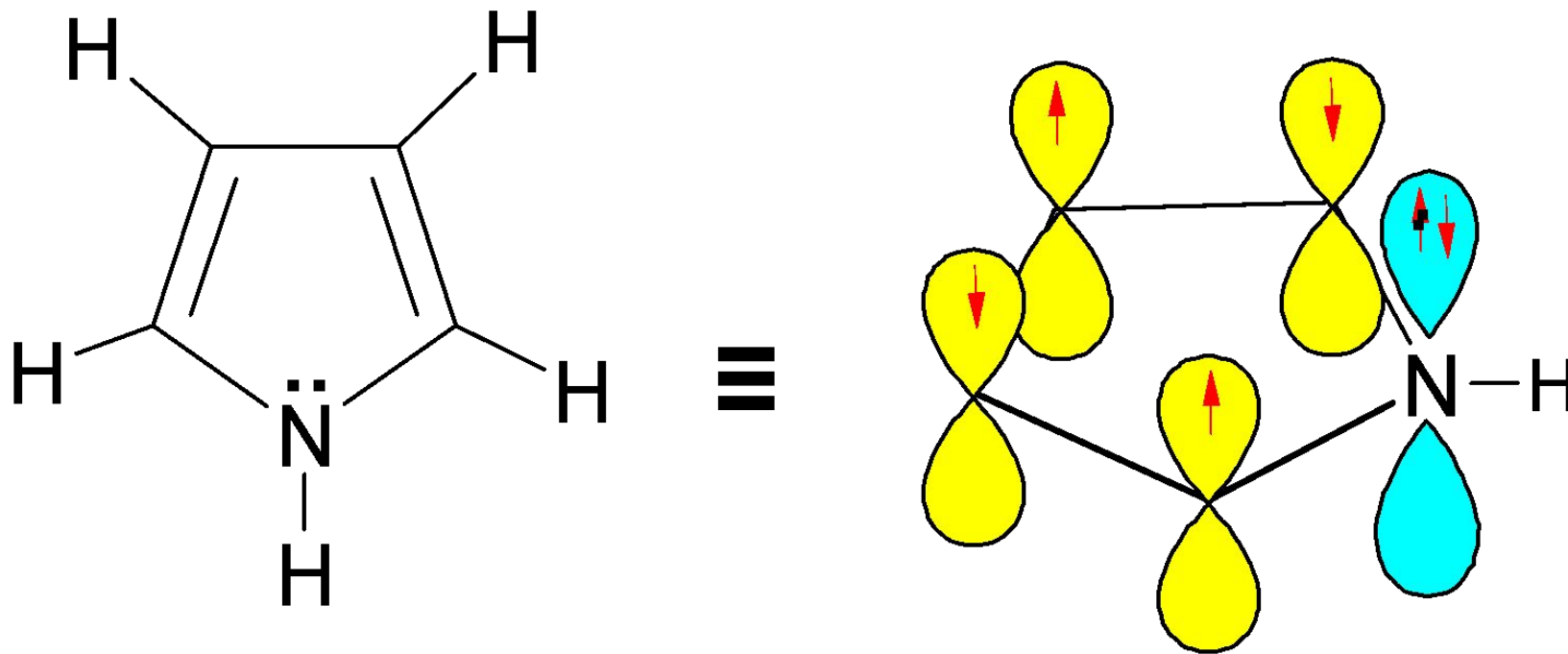
ПИРИМИДИН: π - π -сопряжение



По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

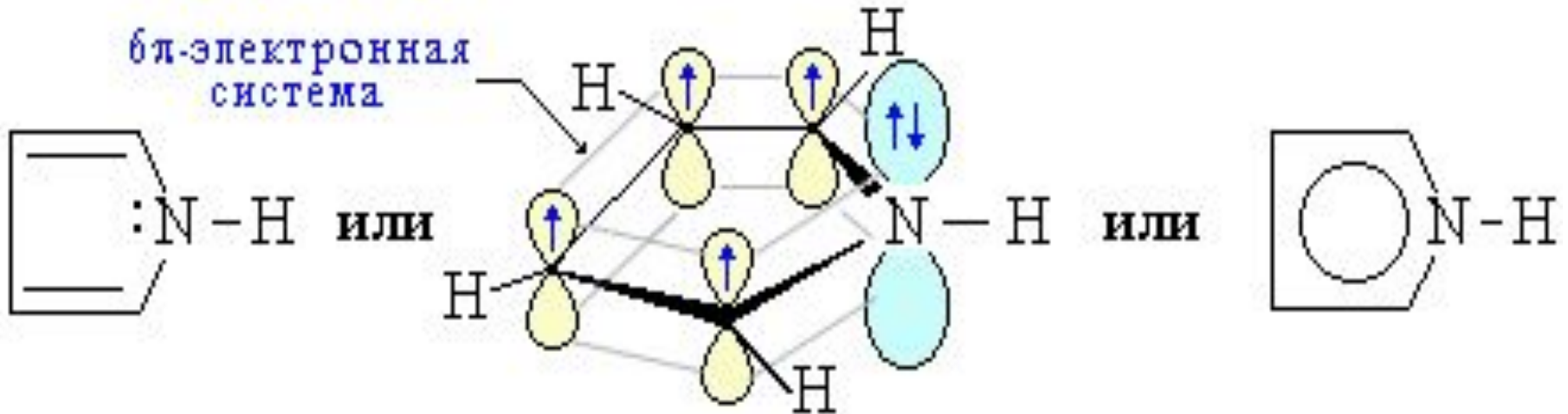
Пиридин и пиримидин – π -недостаточные системы.

ПИРРОЛ - p-π-сопряжение

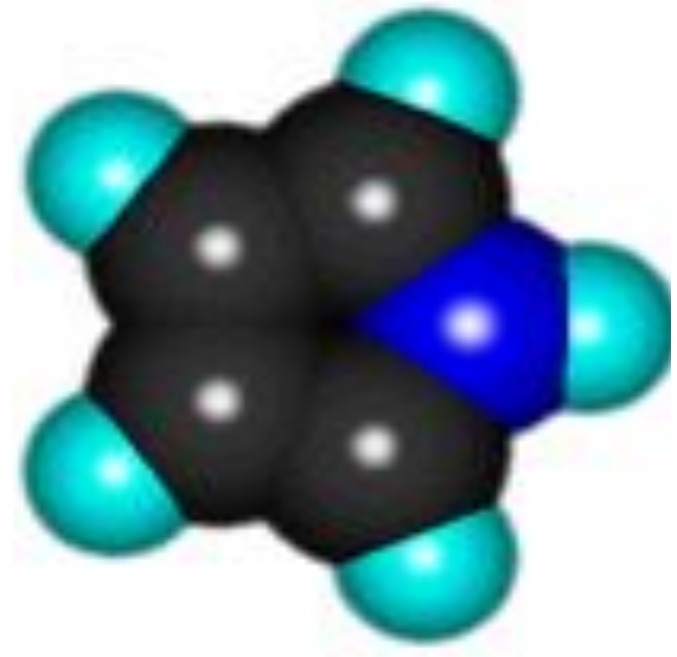


По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число

В пиррольном атоме азота, находящемся в состоянии sp^2 -гибридизации, три гибридные орбитали участвуют в образовании σ -связей с двумя атомами углерода и атомом водорода. Негибридная p -орбиталь поставляет пару электронов в



В молекуле пиррола 6 π -электронное облако образуется за счет р- π -сопряжения и делокализуется на пяти атомах цикла.



Такая система называется π -избыточной или суперароматической.

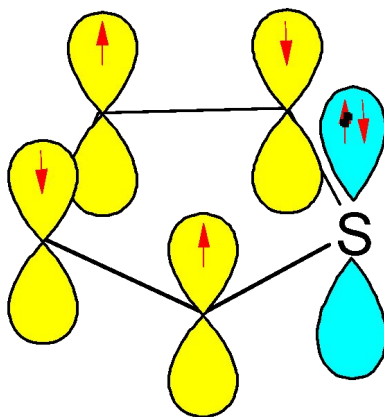
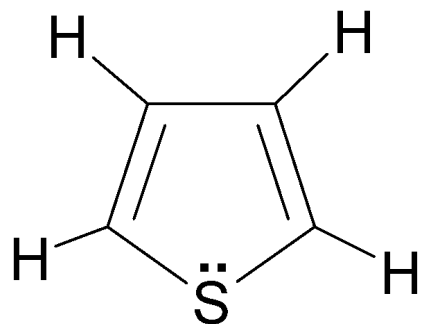
Ароматичность

Таким образом, в составе ароматических гетероциклических азотсодержащих структур можно выделить два состояния атома азота:

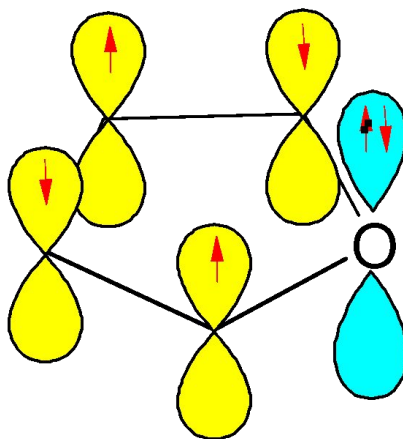
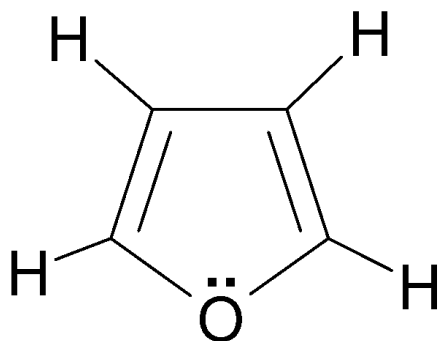
Пиридиновый азот $\overset{\cdot\cdot}{=}\text{N}-$, участвующий в π , π -сопряжении и определяющий основные свойства вещества.

Пиррольный азот $-\text{NH}-$, участвующий в σ , π -сопряжении и определяющий кислотные свойства вещества.

Ароматичность



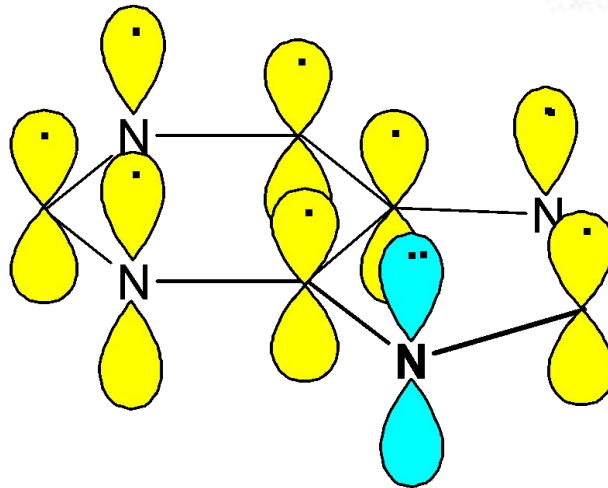
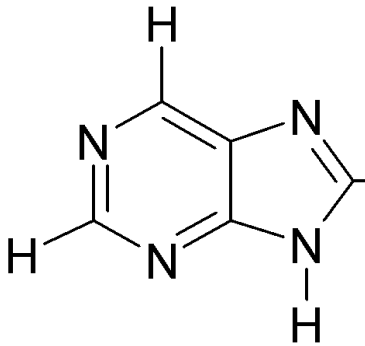
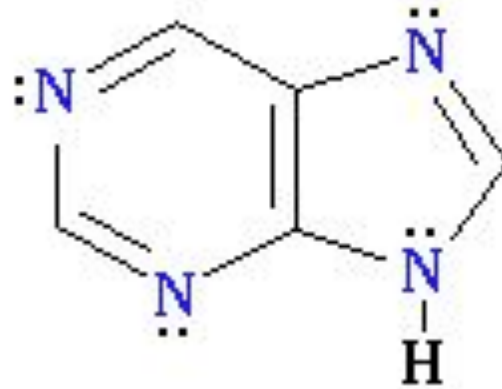
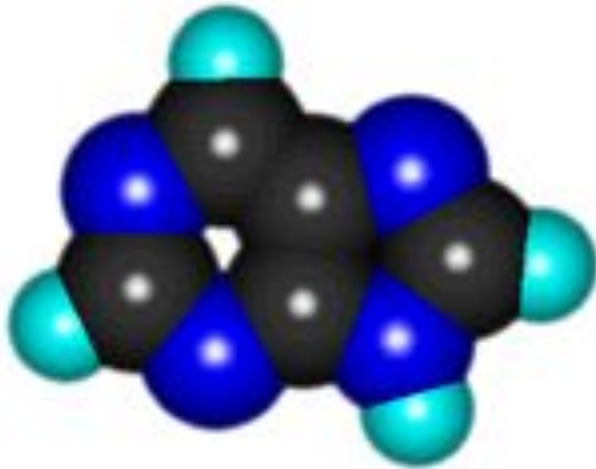
**ТИОФЕН –
p-π-
сопряжение**



**ФУРАН –
p-π-
сопряжение**

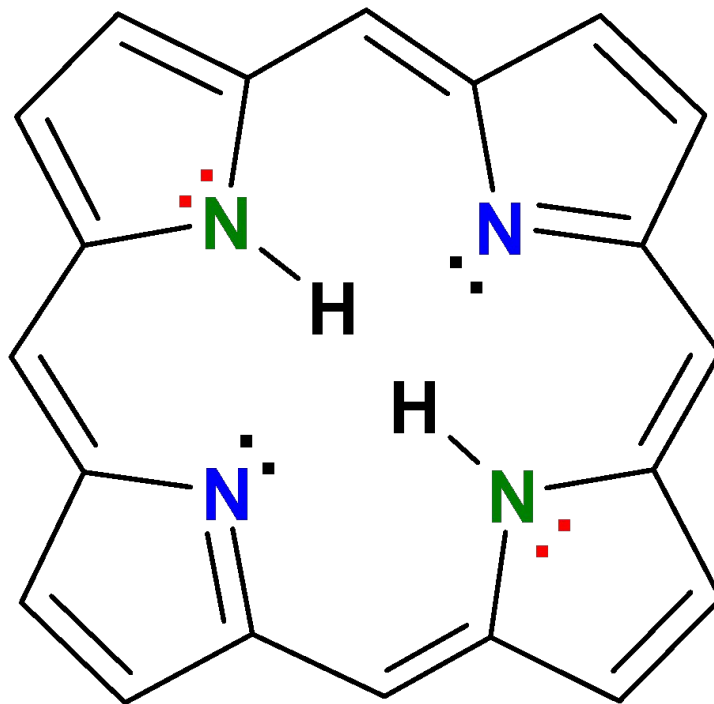
**По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 6 \pi e^-$
 $n = 1$ – натуральное число**

ПУРИН - p-π-сопряжение



По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 10 \pi e^-$
 $n = 2$ – натуральное число

**ПОРФИН- р-π-
сопряжение**

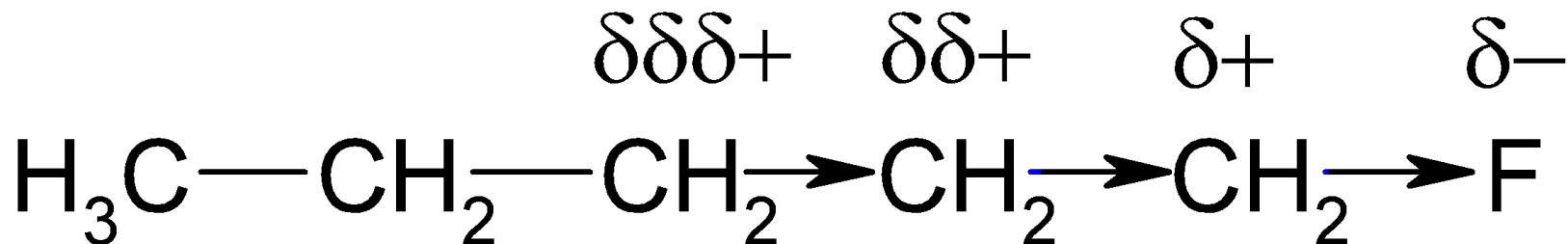


**По правилу Хюккеля: $4n + 2 = 26 \pi e^-$
 $n = 6$ – натуральное число**

Электронные эффекты заместителей

Взаимное влияние атомов в молекуле может осуществляться по системе σ -связей (индуктивный эффект), по системе π -связей (мезомерный эффект).

Индуктивный эффект (I-эффект) – смещение электронной плотности по цепи σ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов:



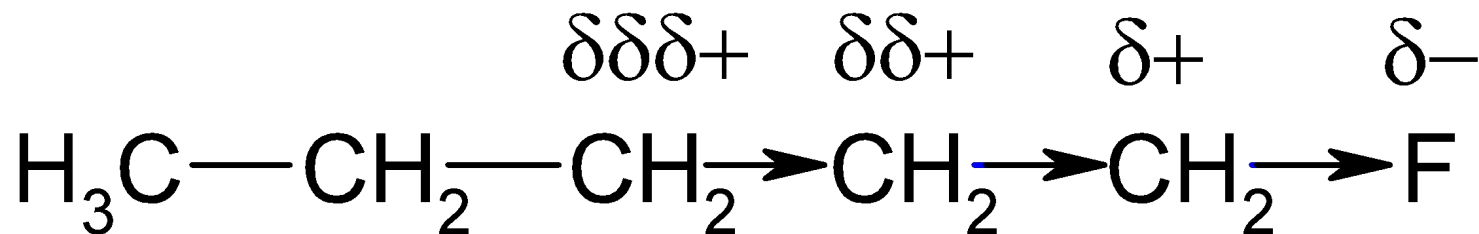
Индуктивный эффект обозначают буквой I и графически изображают стрелкой, остриё которой направлено в сторону более ЭО элемента.

Действие индуктивного эффекта наиболее сильно проявляется на двух ближайших атомах углерода, а через 3-4 связи он затухает.

–I эффект проявляют заместители, которые содержат атомы с большей ЭО, чем у углерода: -F, -Cl, -Br, -OH, -NH₂, -NO₂, >C=O, -COOH и др.

Это электроноакцепторные заместители (ЭА). Они снижают электронную плотность в углеродной цепи.

Например: -F: (- I) ЭА



Электронные эффекты заместителей

+I эффект проявляют заместители, содержащие атомы с низкой электроотрицательностью: металлы (-Mg, -Li); насыщенные углеводородные радикалы (-CH₃, -C₂H₅) и т.п.

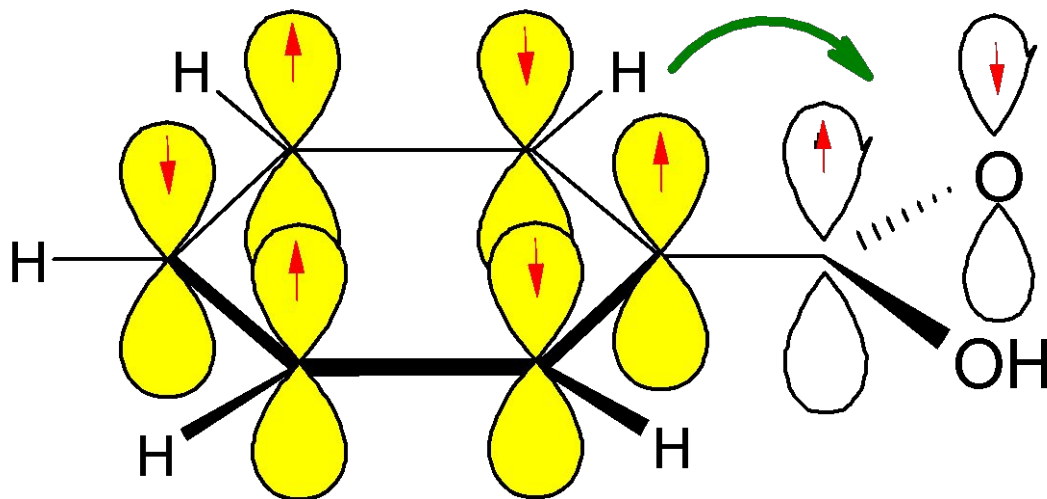
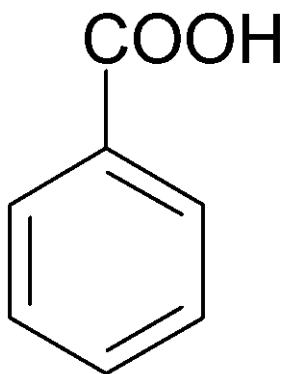
Это электронодонорные (ЭД) заместители.

Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных π -связей. Возникает только при наличии сопряжения связей.

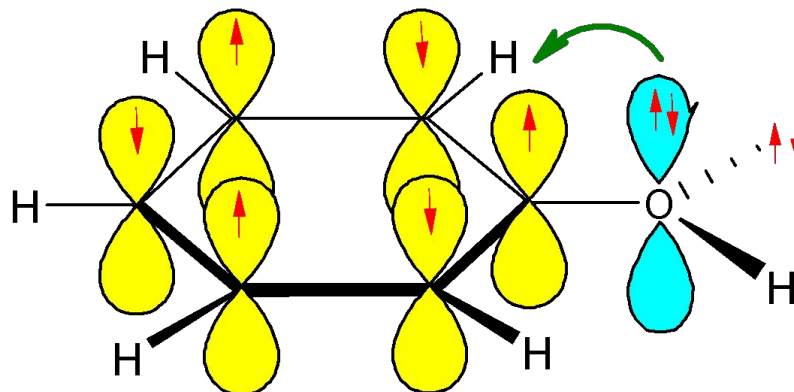
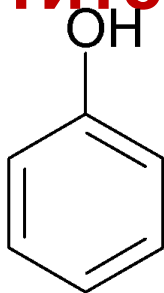
Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.

- *M*-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе. Заместители содержат кратные связи: -CHO, -COOH, -NO₂, -SO₃H, -CN).

Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.



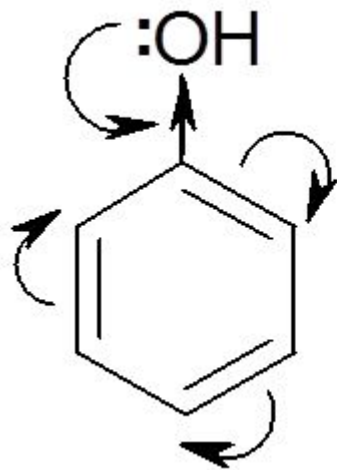
+M-эффектом обладают заместители, **повышающие электронную плотность** в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряжённой системой через атом, обладающий орбиталью с неподелённой парой электронов (-ОН, -NH₂, -OCH₃, -O⁻, -F, -Cl, -Br, -I и др.) или с одним электроном (-CH₂·). **Это электронодонорные заместители (ЭД).**



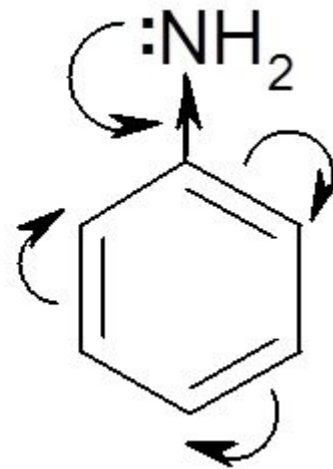
Графически действие мезомерного эффекта изображают изогнутой стрелкой, начало которой показывает какие (π - или р-электроны) смещаются, а конец – связь или атом, к которым смещается электронная плотность.

В молекулах органических соединений индуктивный и мезомерный эффекты заместителей, действуют одновременно, либо однонаправленно.

Если мезомерный и индуктивный эффекты имеют разные знаки, то мезомерный эффект в основном значительно преобладает над индуктивным эффектом.



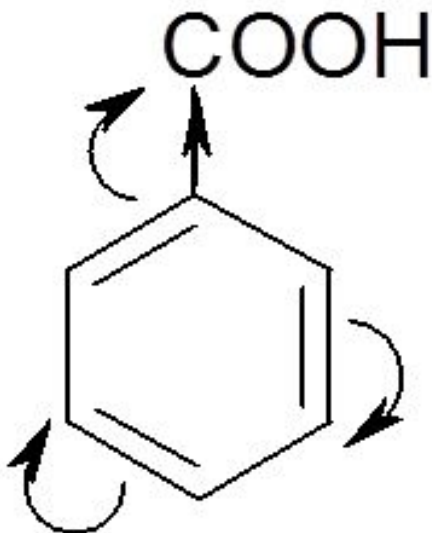
-I, +M



-OH : электронодонорный
заместитель

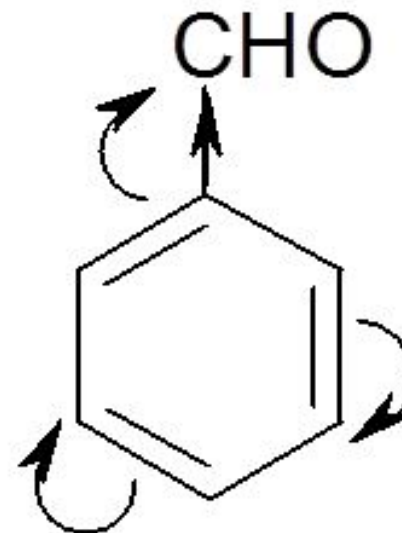
-NH₂ : электронодонорный
заместитель

-COOH: электроноакцепторный
электроноакцепторный
заместитель

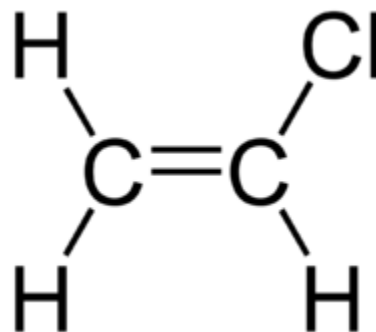
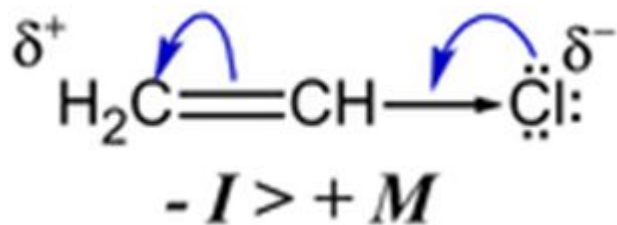


-I, -M

-CHO: электроноакцепторный
заместитель



Для галогенов преобладающим является индуктивный эффект ($-I \gg +M$), поэтому галогены всегда электроноакцепторные заместители.

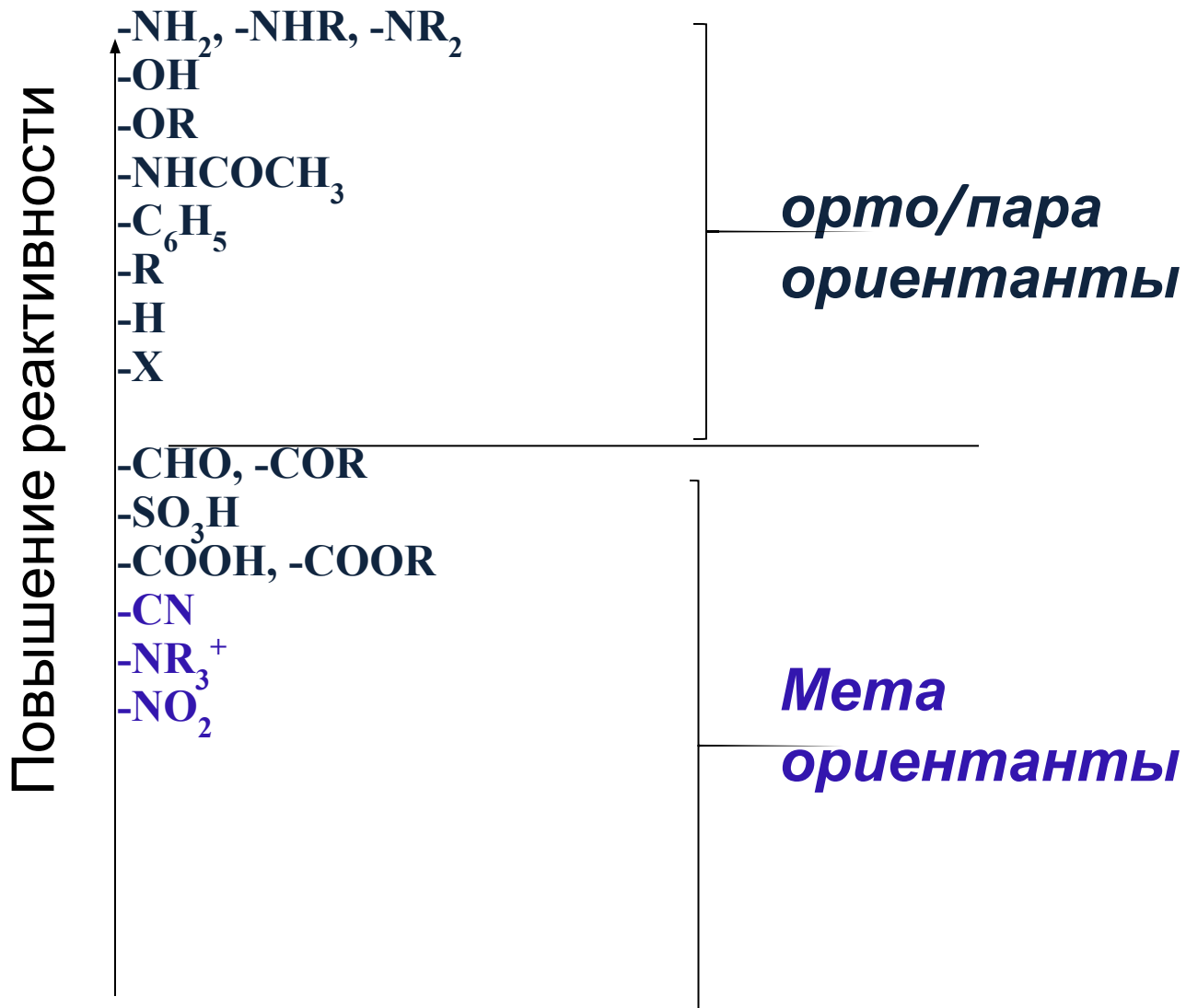


винилхлорид

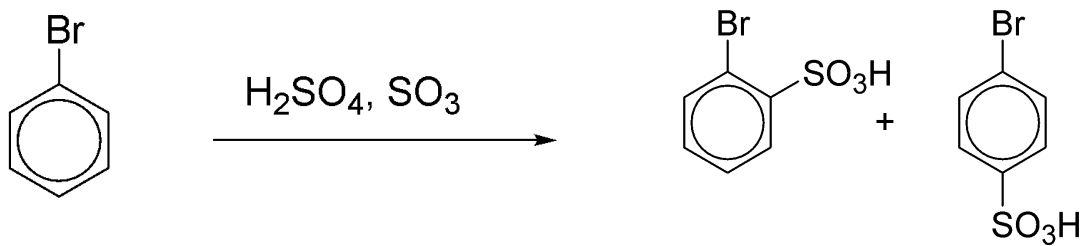
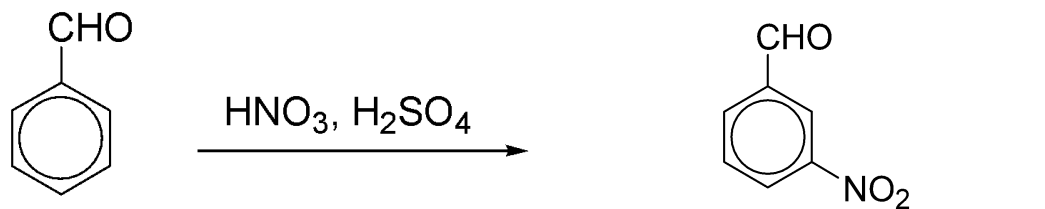
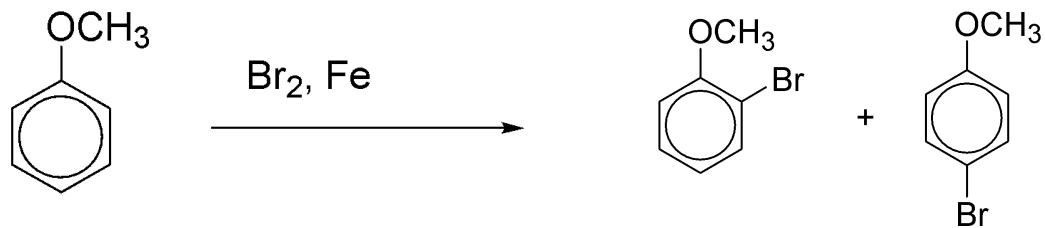
Cl :ЭА-заместитель

Таким образом, учитывая перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений, в том числе биологически активных веществ, можно прогнозировать их свойства.

Классификация заместителей



Электронные эффекты заместителей



**СПАСИБО ЗА
ВАШЕ
ВНИМАНИЕ!**