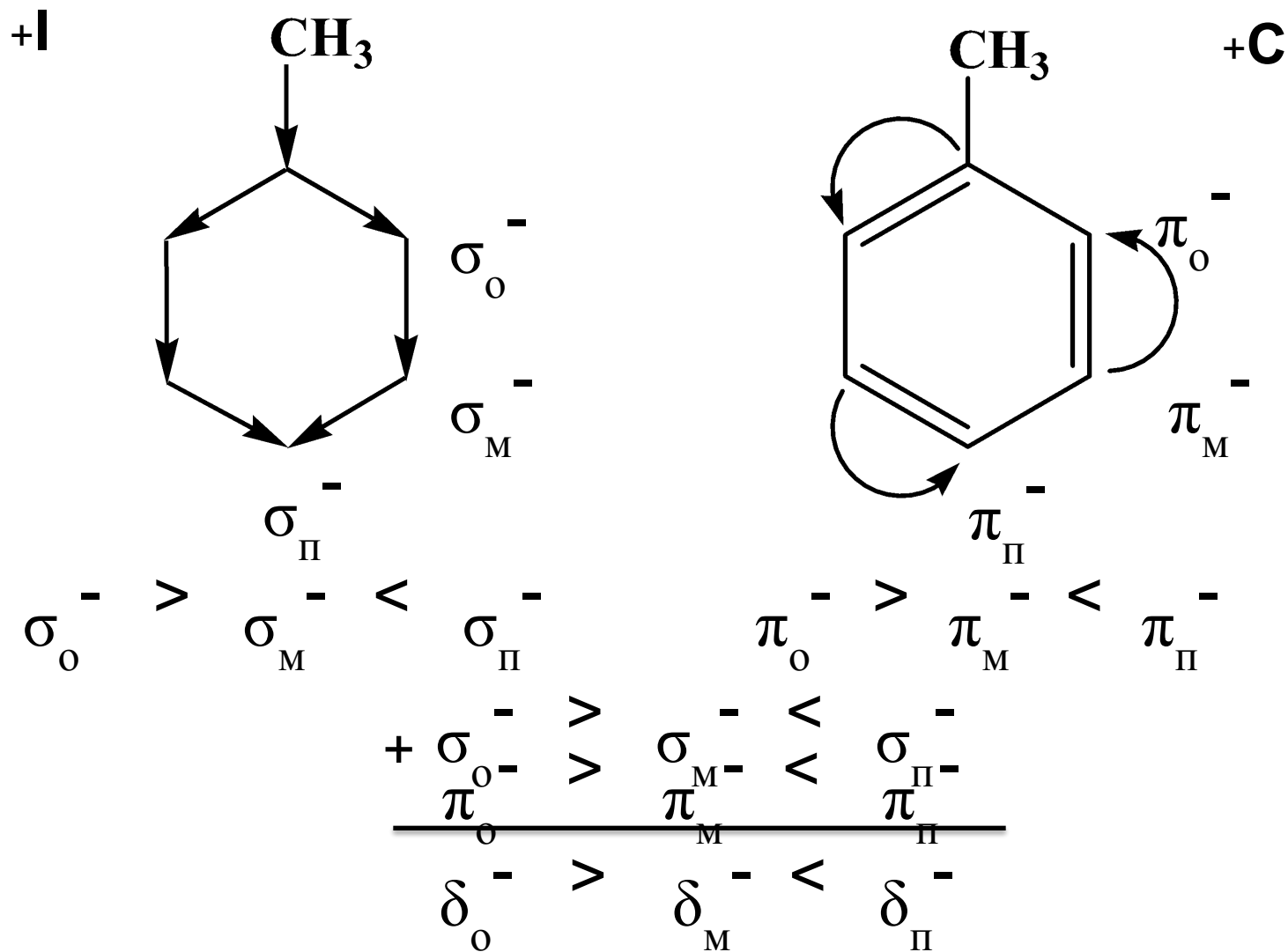


Распределение электронной плотности в монозамещенных бензолах

Рассматривая индуктивный эффект и эффект сопряжения, их относительные величины, можно качественно представить распределение электронной плотности в замещенных бензолах. При этом ароматическое бензольное ядро условно представляют как систему с фиксированными двойными связями и рассматривают ее поляризацию за счет проявления индуктивного эффекта и эффекта сопряжения. Такой подход позволяет выявить наиболее богатые электронной плотностью положения и сделать предсказания относительно реакционной способности замещенных соединений.

В молекуле толуола связь $-\text{CH}_3$ проявляет +I и +C эффекты, таким образом является электронодонорным заместителем, т.е. **увеличивает** электронную плотность на бензольном ядре. Причем атомы углерода *орто*- и *пара*-положений имеют большую электронную плотность по сравнению с атомами углерода в *мета*-положениях. Поэтому реакция электрофильного замещения идет преимущественно в *о*- и *п*-положения.

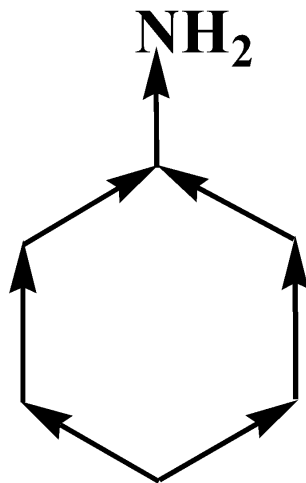
Проявление +I и +C-эффектов заместителя в молекуле толуола



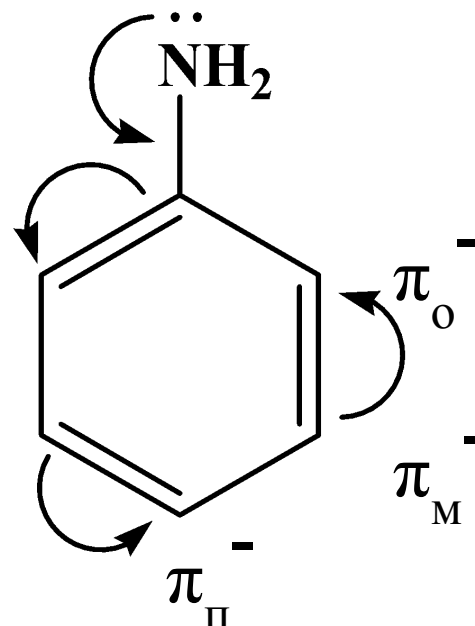
При проявлении заместителем двух эффектов противоположного знака учитывается их относительная величина. В анилине аминогруппа проявляет $-I$ и $+C$, причем $+C > -I$, т.е. фенильное ядро в целом приобретает отрицательный заряд, а электронная плотность в *o*- и *l*-положениях становится больше, чем в *m*-положении. Поэтому и в этом случае реакция электрофильного замещения идет в *o*- и *l*-положения.

Проявление -I и +C-эффектов заместителя в молекуле анилина

-I < +C



σ_o^+
 σ_M^+
 σ_{Π}^+



π_o^-
 π_M^-
 π_{Π}^-

$\sigma_o^+ > \sigma_M^+ < \sigma_{\Pi}^+$

$\pi_o^- > \pi_M^- < \pi_{\Pi}^-$

| | | | | |
|--------------|-----|--------------|-----|------------------|
| σ_o^+ | $>$ | σ_M^+ | $<$ | σ_{Π}^+ |
| $+$ | | π_o^- | $>$ | π_M^- |
| π_o^- | $>$ | π_M^- | $<$ | π_{Π}^- |
| δ_o^- | $>$ | δ_M^- | $<$ | δ_{Π}^- |

Классификация заместителей по производимым электронным эффектам

| | | |
|---|---------|---|
| 1 | +I | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| 2 | +I, +C | $-\ddot{\text{O}}^-; -\ddot{\text{S}}^-;$ Alk = $-\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 3 | -I < +C | $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HR}, -\ddot{\text{N}}\text{R}_2, -\ddot{\text{N}}\text{HCOCH}_3, \dots$ $-\text{OH}, \ddot{\text{O}}\text{R}, \ddot{\text{S}}\text{H}, \ddot{\text{S}}\text{R},$ где R = Alk, Ar |
| 4 | -I > +C | $-\ddot{\text{F}}; -\ddot{\text{Cl}}; -\ddot{\text{Br}}; -\ddot{\text{I}}:$ |
| 5 | -I, -C | $-\text{NO}, -\text{NO}_2, -\text{N}^+\equiv\text{N}, -\text{N}=\text{N}-, -\text{C}\equiv\text{N};$ $-\text{SO}_2\text{X}, -\text{COX},$ где X = $-\text{H}, -\text{Cl}, -\text{OH}, -\text{NR}_2, \dots$ $-\text{CH}=\text{CH}_2; -\text{C}\equiv\text{CH}$ |
| 6 | -I | $-\text{N}^+\text{R}_3, -\text{S}^+\text{R}_2, -\text{O}^+\text{R}_2 \dots$ $-\text{CF}_3, -\text{CCl}_3 \dots$ |

ЭД
электроно-
донорные

ЭА
электроно-
акцепторные

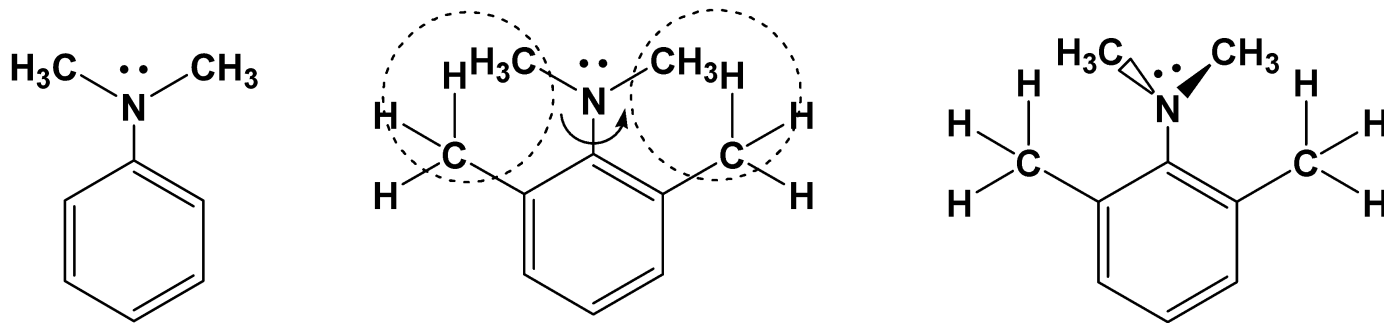
Количественные характеристики электронных эффектов заместителей

| Заместитель | +I | -I | +C | -C |
|--|------|------|------|------|
| $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ | 0,15 | | | |
| $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 0,12 | | 0,13 | |
| $-\text{CH}_3$ | 0,09 | | 0,15 | |
| $-\text{Ph}$ ($-\text{C}_6\text{H}_5$) | | 0,15 | 0,13 | |
| $-\text{OH}$ | | 0,5 | 0,68 | |
| $-\text{OCH}_3$ | | 0,45 | 0,52 | |
| $-\text{SCH}_3$ | | 0,30 | 0,14 | |
| $-\text{NH}_2$ | | 0,05 | 0,70 | |
| $-\text{NHAc}$ | | 0,48 | 0,30 | |
| $-\text{OAc}$ | | 0,70 | 0,20 | |
| $-\text{F}$ | | 0,74 | 0,30 | |
| $-\text{Cl}$ | | 0,73 | 0,25 | |
| $-\text{COOH}$ | | 0,50 | | 0,20 |
| $-\text{COCH}_3$ | | 0,50 | | 0,22 |
| $-\text{NO}_2$ | | 1,05 | | 0,22 |
| $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ | | 1,45 | | |

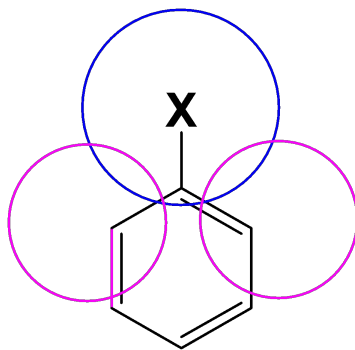
Влияние пространственного строения заместителей

Эффект сопряжения проявляется в наибольшей степени, когда имеет место наиболее эффективное положительное перекрывание неподеленной пары электронов или p_z АО заместителя с АО атома углерода, принадлежащего π -сопряженной системе.

При повороте заместителя, например, под влиянием стерических факторов, создаваемых *орто*-расположенными группировками, эффективность перекрывания уменьшается, в результате чего эффективность сопряжения уменьшается.



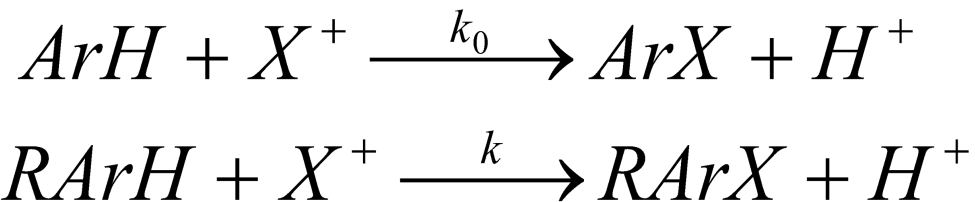
Кроме того, по мере увеличения объема заместителя увеличивается степень экранирования положений фенильного ядра, находящегося по соседству с заместителем. Реакции замещения по этим положениям становятся затрудненными.



| Содержание <i>орто</i> -изомера | Заместитель X | | | |
|------------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | $-\text{CH}_3$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ | $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ |
| $\text{C}_o, \%$ | 60,4 | 45,9 | 28,0 | 10,0 |

Количественная оценка влияния заместителей

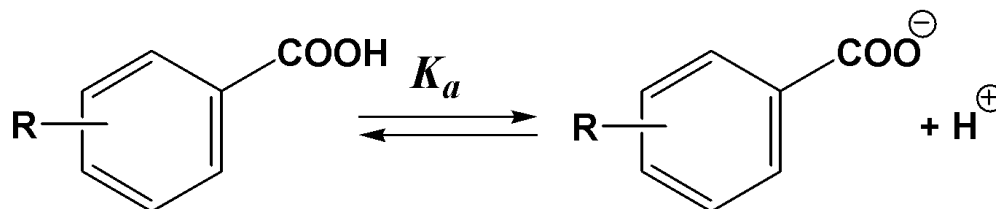
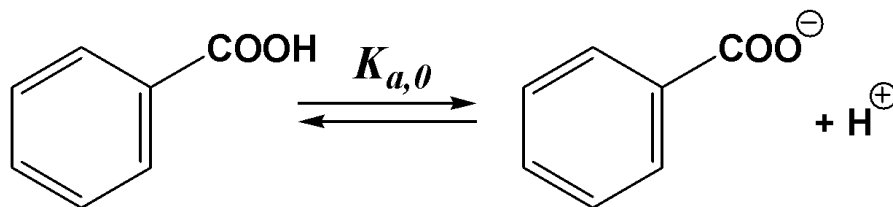
В 1930 г Гамметом установлено, что для серии однотипных реакций:



т.е. реакций, протекающих по одному и тому же механизму при одинаковых условиях, логарифм отношения констант скоростей изучаемой и опорной реакций является функцией заместителя R:

$$\lg \frac{k}{k_0} = f(R)$$

Значения этой функции удобно брать из констант диссоциации бензойной кислоты и ее замещенных.



Тогда:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \rho(pK_{a,0} - pK_a),$$

где ρ – параметр (константа) реакции;

$pK_{a,0}$ и pK_a – эмпирические показатели кислотности бензойной и замещенной бензойной кислоты;

Обозначив $pK_{a,0}$ — константа Гаммета, приведем последнее выражение к виду:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho\sigma$$

Принимая во внимание, что электронное влияние заместителя на реакционный центр однозначно передается только в *m*- и *p*-положения бензольного ядра, то каждый заместитель характеризуется двумя типами констант: σ_m и σ_p . Они характеризуют способность заместителя изменять электронную плотность на реакционном центре, по сравнению с Н и суммарно характеризуют С- и I-эффекты.

Значения констант Гаммета для некоторых заместителей

| Заместитель | σ_{M} | σ_{P} |
|--|---------------------|---------------------|
| $-\text{CH}_3$ | -0,07 | -0,17 |
| $-\text{NH}_2$ | -0,16 | -0,66 |
| $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | -0,21 | -0,83 |
| $-\text{OH}$ | 0,13 | -0,37 |
| $-\text{Cl}$ | 0,37 | 0,23 |
| $-\text{COOH}$ | 0,36 | 0,27 |
| $-\text{NO}_2$ | 0,71 | 0,78 |
| $-\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$ | 0,88 | 0,82 |

Если заместитель - электронодонор, то константа Гаммета $\sigma < 0$; для электроноакцептора $\sigma > 0$.

Параметр реакции (ρ) характеризует чувствительность реакции к изменению электронных эффектов заместителя в конкретных условиях, зависит от типа реакции и условий, в которых она проводится.

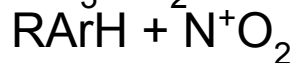
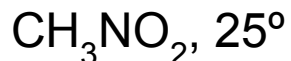
Параметр определяется как тангенс угла наклона из графика зависимости:

$$\lg \frac{k}{k_0} = \sigma$$

причем ρ может принимать как положительные, так и отрицательные значения и существенно изменяться по абсолютной величине: от -12 до +5. Для электрофильных реакций $\rho < 0$, для нуклеофильных - $\rho > 0$.

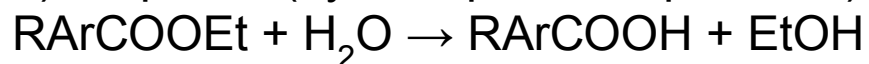
Например,

1) нитрование (электрофильная реакция)



$$\rho = -6,37$$

2) гидролиз (нуклеофильная реакция)



$$\rho = 2,51$$

Абсолютное значение параметра реакции зависит от положения заместителя, от проводимости электронных эффектов, от активности реагента и условий реакции.

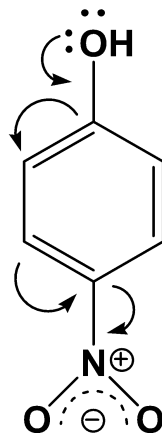
Для реакций, в которых участвует активная атакующая частица, влияние заместителя уменьшается, следовательно, влияние абсолютного значения параметра реакции уменьшается.

Например: для реакции хлорирования $\rho = -8,06$,

для реакции нитрования $\rho = -6,37$.

(Нитроний катион N^+O_2 более активная атакующая частица, чем поляризованная молекула Cl_2).

Оказалось что константа диссоциации фенолов с заместителями, проявляющими сильный отрицательный эффект сопряжения и расположенными в *п*-положении к гидроксигруппе, неудовлетворительно описывается уравнением Гаммета, так по экспериментальным данным *п*-нитрофенол более сильная кислота, чем это определяется по уравнению Гаммета.

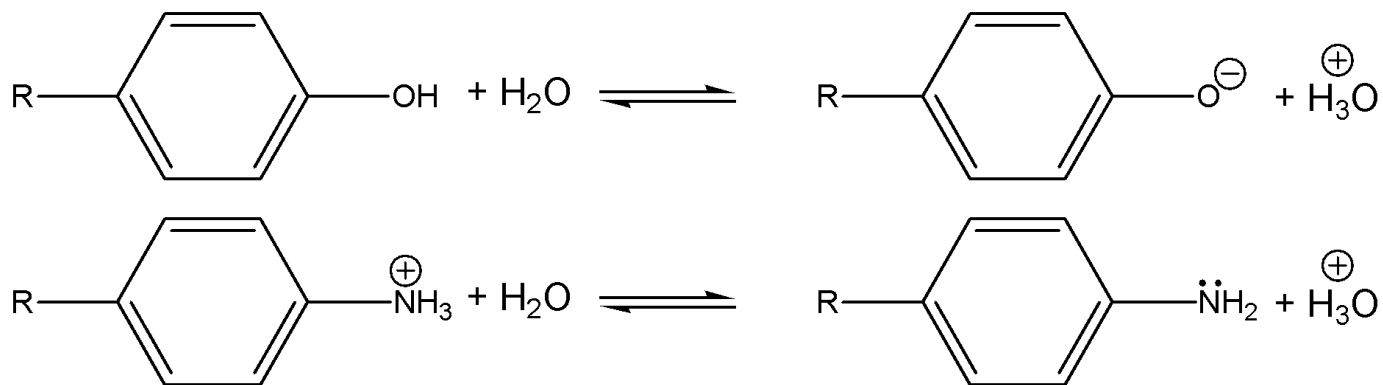


Это случай **прямого полярного сопряжения** заместителя с реакционным центром, когда электронные эффекты хорошо передаются на реакционный центр. В этом случае используют **полярные константы Гаммета**:

σ_n^- – для нуклеофильных реакций,

σ_n^+ для электрофильных реакций.

Полярные константы определяются с использованием стандартных реакций диссоциации фенола (для σ_n^-) и фениламмониевых солей (для σ_n^+).



| Заместители | σ_n^- | σ_n | σ_n^+ |
|------------------|--------------|------------|--------------|
| -C≡N | 0,88 | 0,66 | 0,66 |
| -NO ₂ | 1,27 | 0,78 | 0,79 |
| -CH ₃ | | -0,17 | -0,30 |
| -NH ₂ | -0,23 | -0,66 | -1,11 |

Уравнение Гаммета применимо также для некоторых гетероциклических соединений, таких как пиридин и пятичленные гетероциклы.

Известны другие корреляционные уравнения: Тафта, Юкава-Цуна и т.д.

Кисотно-основные свойства органических соединений

В настоящее время для определения кислотности наиболее широко применяется 2 определения кислоты и основания по Бренстеду и по Льюису.



Йоханнес-Николаус Брønстед (Дания) (22.02.1879 — 17.12.1947). Автор протонной теории кислот и оснований, развивал теорию кислотно-основного катализа.



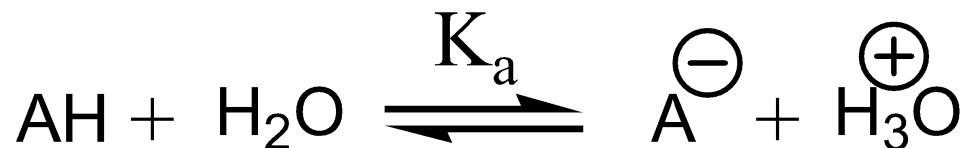
Гилберт Ньютон Льюис, (*Gilbert Newton Lewis*); 23.10.1875 Уэймут, близ Бостона— 23.03.1946, Беркли) — выдающийся американский физикохимик.

По Льюису кислоты – соединения, способные принимать электронную пару. Основания – соединения, отдающие электронную пару. В результате такого взаимодействия образуется ковалентная связь.



Определение кислот и оснований по Льюису более общее, чем по Бренстеду и многие органические реакции можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие по Льюису (электрофильные частицы – кислоты Льюиса).

Бренстедовская кислотность и основность органических соединений одна из важных характеристик органических соединений и оценивается константой диссоциации в воде.

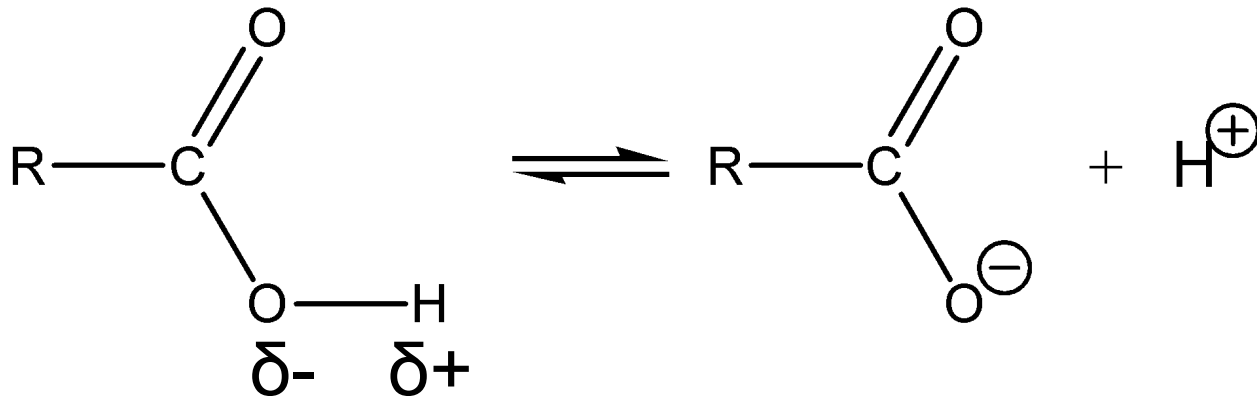


При низкой концентрации кислоты константа равновесия равна:

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

На практике вместо константы диссоциации обычно используют ее отрицательный логарифм $pK_a = -\lg K_a$, при этом чем меньше значение константы, тем выше значение pK_a .

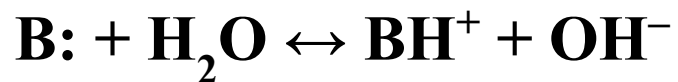
При проявлении кислотных свойств протон отщепляется в результате гетеролитического разрыва связи А–Н, причем чем ниже электронная плотность на атоме, от которого отрывается протон, тем кислотность выше.



ЭД => $\delta^- \uparrow$, кислотность \downarrow ; ЭА => $\delta^- \downarrow$, кислотность \uparrow .

С другой стороны, чем выше устойчивость образующегося аниона, тем выше кислотность. При этом устойчивость аниона зависит от степени делокализации отрицательного заряда. Рассмотренные факторы коррелируют между собой. Таким образом, электронодонорные заместители понижают кислотность и увеличивают pK . Электроакцепторы, наоборот, увеличивают кислотность и уменьшают значение pK .

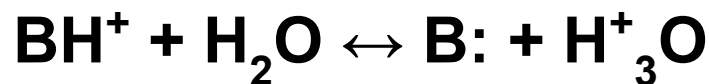
Сила основания в водных разбавленных растворах определяется:



$$K_B = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B:]}$$

$$pK_B = -\lg K_B$$

С целью построения непрерывной шкалы кислотности и основности силу оснований оценивают в K_a и pK_a . В качестве эталонной реакции для определения основности используют равновесие:



$$K_a = \frac{[\text{B:}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

K_a и pK_a – мера кислотности кислоты BH^+ , сопряженной с основанием B: . Эта мера легкости, с которой BH^+ отщепляет протон и мера затруднения, с которым B: будет принимать протон (чем сильнее BH^+ как кислота, тем слабее основание B:). Чем ниже численное значение pK_a для BH^+ , тем слабее B: как основание.

$$\text{Для водных растворов } pK_B = 14 - pK_{[\text{BH}^+]}$$

Чем выше показатель $pK_{[\text{BH}^+]}$, тем основность выше.

До настоящего времени не существует специальной шкалы кислотности по Льюису. Относительная кислотность определяется с использованием различных стандартных соединений, содержащих в своем составе кето-группу. Последние с кислотами образует донорно-акцепторные комплексы, устойчивость которых определяется силой кислоты Льюиса. Об устойчивости комплексов, а, следовательно, и о силе кислоты судят по сдвигу частоты валентных колебаний связи C=O кето-группы.

$$\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ см}^{-1}$$

Алифатические карбоновые кислоты

Их кислотность определяется электронной плотностью на кислороде гидроксильной группы, входящей в состав карбоксильной группы, и зависит от свойств и характера функциональной группы.

| Кислота | pK_a |
|---|--------|
| HCOOH | 3,72 |
| CH ₃ COOH | 4,76 |
| CH ₃ CH ₂ COOH | 4,87 |
| (CH ₃) ₃ CCOOH | 5,05 |
| Ацетоуксусная CH ₃ COCH ₂ COOH | 3,58 |
| Трихлоруксусная CCl ₃ COOH | 0,66 |

В ряду первых четырех соединений кислотность уменьшается, чему способствует увеличение положительного индуктивного эффекта заместителей в ряду CH₃–, C₂H₅–, (CH₃)₃C–.

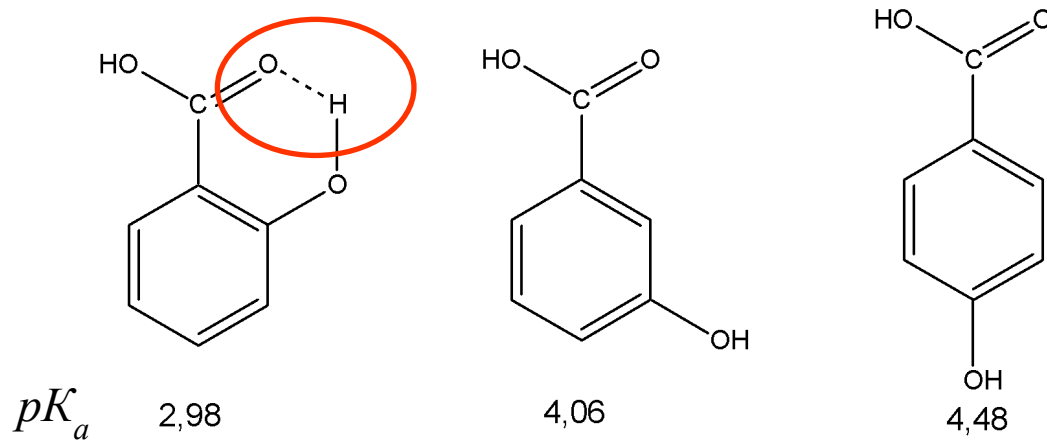
Присутствие электроакцепторной группы C=O в ацетоуксусной кислоте или атомов хлора в трихлоруксусной кислоте приводит к увеличению кислотности.

Ароматические карбоновые кислоты

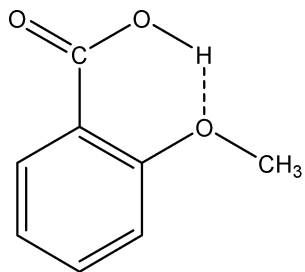
Бензойная кислота – более слабая кислота, чем муравьиная, т.к. фенильное ядро – электронодонор !!! по отношению к карбоксильной группе. Кислотность монозамещенных бензойных кислот определяется донорно-акцепторными свойствами заместителей и их расположениями.

| Кислота | pKa |
|--------------------------|------|
| Бензойная | 4,17 |
| <i>n</i> -Метилбензойная | 4,37 |
| <i>n</i> -Аминобензойная | 4,85 |
| <i>n</i> -Нитробензойная | 3,43 |
| <i>o</i> -Нитробензойная | 2,17 |
| <i>m</i> -Нитробензойная | 3,49 |

Если заместитель находится в о-положении и способен взаимодействовать с карбоксильной группой с образованием псевдоциклических соединений (циклы с участием водородных связей), в этом случае наблюдается значительное изменение кислотности:



Причина проявления салициловой кислотой большей кислотности – образование внутримолекулярной водородной связи между карбонильным кислородом –COOH группы и атомом водорода соседней гидроксильной группы. В результате происходит смещение части электронной плотности с атома кислорода гидроксильной группы, от которой отщепляется протон, к карбонильной группе. В то же время внутримолекулярная водородная связь стабилизирует *салицилат-анион*.

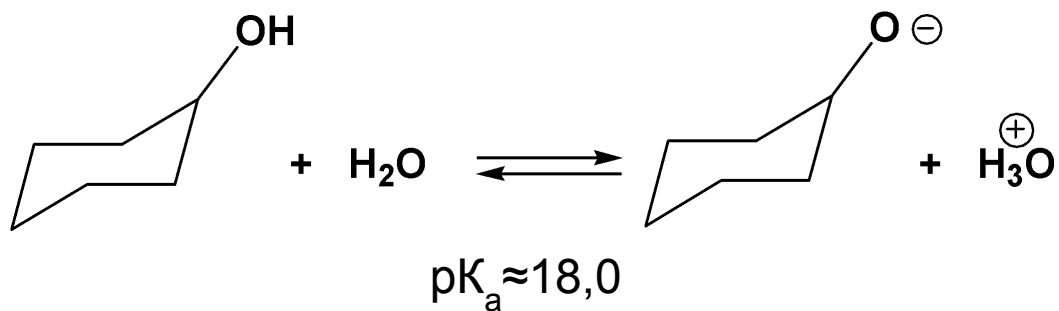


4,02

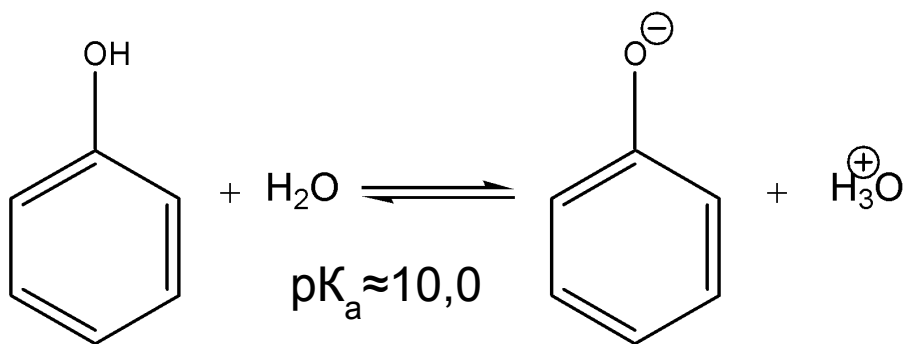
Если в образовании водородной связи участвует водород карбоксильной группы, то кислотность уменьшается. Кислотность *o*-метоксибензойной кислоты значительно ниже кислотности салициловой кислоты.

Кислотность фенолов

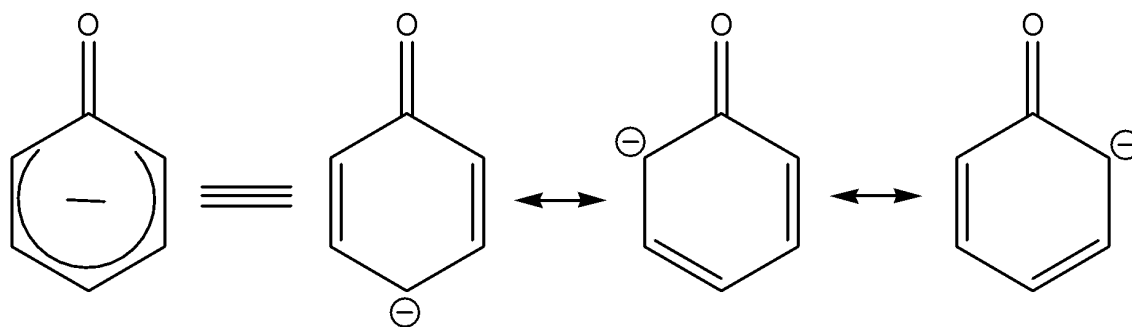
Алифатические спирты (циклогексанол) очень слабые кислоты:



Фенол в 10^8 раз является более сильной кислотой, чем циклогексанол:



В случае фенола гидроксигруппа проявляет положительный эффект сопряжения, и фенильное ядро, таким образом, оказывается акцептором. В результате этого на атоме кислорода фенола, по сравнению с циклогенсанолом, уменьшается электронная плотность, что способствует диссоциации протона. Кроме того, в фенолят анионе отрицательный заряд эффективно делокализован по бензольному ядру.

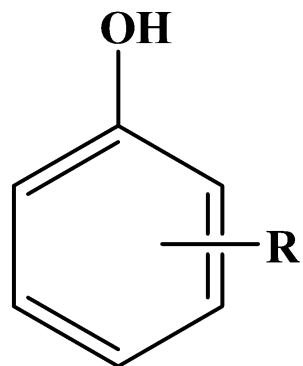


Заместители в фенильном ядре оказывают большее влияние на кислотные свойства фенола, чем в случае бензойной кислоты:

электронодоноры уменьшают кислотность,

электроноакцепторы увеличивают кислотность.

Кроме того, заместители могут находиться в прямом полярном сопряжении с гидроксигруппой, что еще в большей степени усиливает кислотность соединений.



| Соединение | pKa |
|----------------------|-------|
| Фенол | 9,98 |
| <i>n</i> -Нитрофенол | 7,15 |
| <i>m</i> -Нитрофенол | 8,40 |
| <i>o</i> -Нитрофенол | 7,23 |
| 2,4,6-Тринитрофенол | 0,71 |
| <i>n</i> -Крезол | 10,14 |
| 1-Нафтол | 9,39 |
| 2-Нафтол | 9,63 |

Основность органических соединений

Основные свойства органических соединений связаны с наличием атома, несущего свободную пару электронов, по которой может присоединиться протон. В свою очередь это свойство определяется электронной плотностью на атоме, имеющем неподленную пару электронов, а именно, чем выше электронная плотность на атоме, тем основность выше. Т.о., **электронодоноры усиливают, а электроноакцепторы уменьшают основность.**

При переходе от аммиака к алифатическим аминам основность увеличивается, причем значение pK_{BH^+} практически не зависит от длины алкильной группы.

| Соединение NR_3 | pK_{BH^+} |
|--------------------------|--------------------|
| Аммиак | 9,25 |
| Метиламин | 10,62 |
| Диметиламин | 10,77 |
| Триметиламин | 9,80 |
| н-Бутиламин | 10,60 |
| Карбамид | 0,31 |

При переходе от первичных алифатических аминов к вторичным происходит увеличение основности, т.к. алкильные группы проявляют положительный индуктивный эффект, увеличивающий электронную плотность на атоме азота. Уменьшение основности в случае третичных аминов объясняется стерическими факторами - алкильные группы затрудняют присоединение протона.

Ароматические и гетероциклические основания

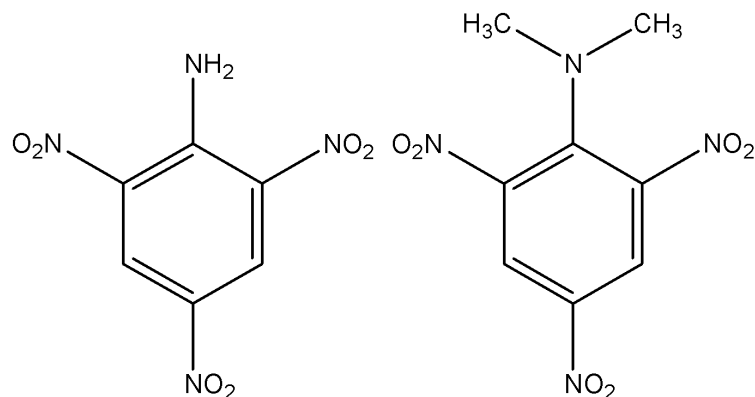
Анилин как основание значительно слабее аммиака и алифатических аминов.

| № | Соединение | pK_{BH}^+ |
|---|---|-------------------|
| 1 | Анилин | 4,58 |
| 2 | N-Метиланилин | 4,85 |
| 3 | N,N-Диметиланилин | 5,06 |
| 4 | Толуидины(<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -) | 4,39; 5,12; 4,69 |
| 5 | Нитроанилины(<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -) | -0,29; 2,50; 1,02 |
| 6 | Дифениламин | 0,90 |
| 7 | Ацетаниlid | 0,40 |

Уменьшение основности анилина по сравнению с аммиаком объясняется тем, что аминогруппа проявляет положительный эффект сопряжения, поэтому электронная плотность на атоме азота уменьшается, следовательно уменьшается основность. В ряду соединений 1, 2, 3 основность увеличивается благодаря положительному индуктивному эффекту заместителя.

Основность замещенных анилинов определяется как характером заместителя, так и его положением.

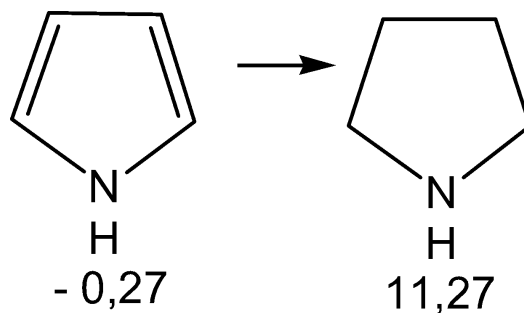
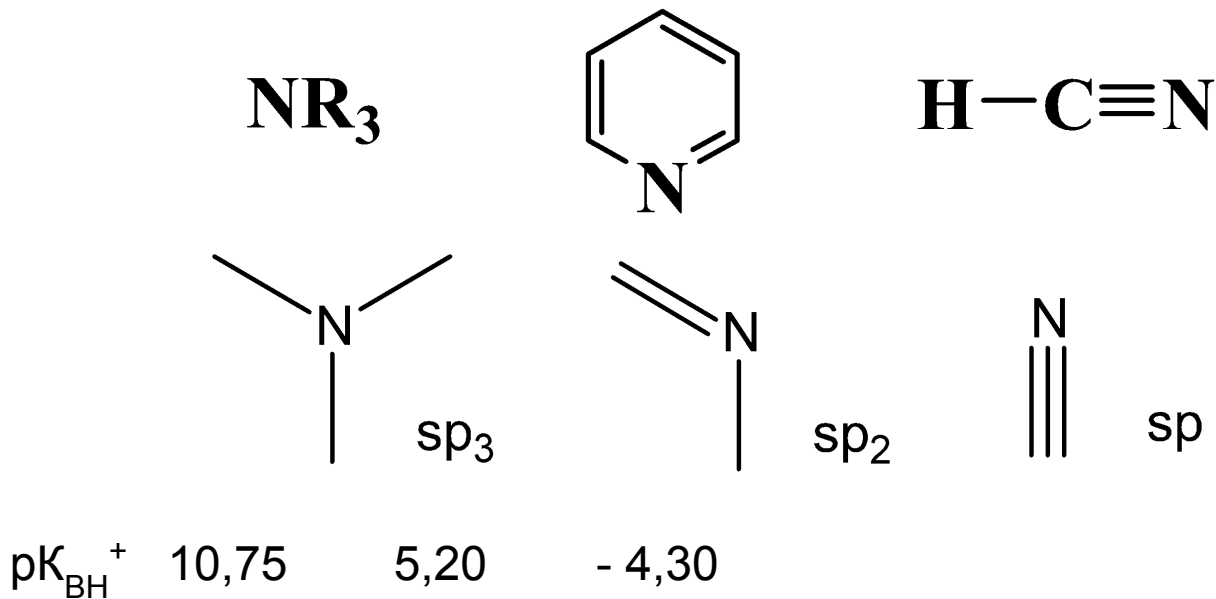
Пониженная основность соединений **6**, **7** обусловлена отрицательным эффектом сопряжения заместителя по отношению к аминогруппе.



Более высокая основность второго соединения объясняется поворотом диметиламиногруппы вокруг одинарной связи C-N в результате стерических взаимодействий ее с соседними нитрогруппами. В результате неподеленная пара электронов заместителя выводится из сопряжения с фенильным ядром. Поэтому основность второго соединения выше по сравнению с первым примерно в 40000 раз.

Гетероциклические основания

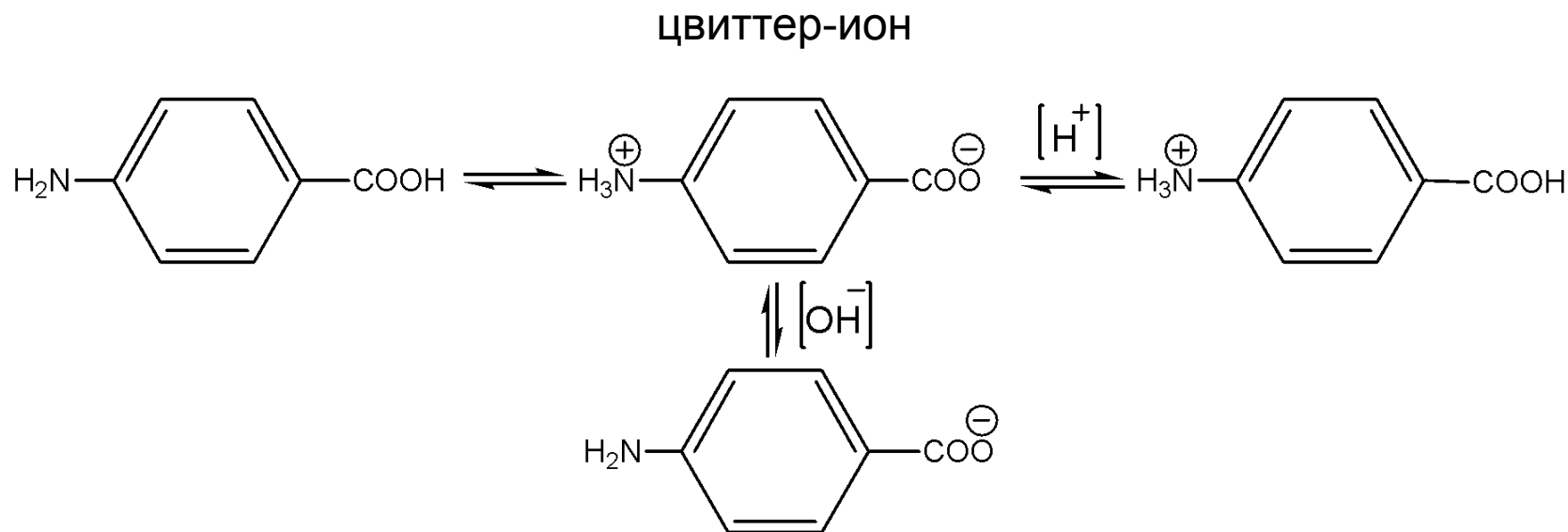
Для азотсодержащих соединений установлено: чем выше кратность связи при гетероциклическом атоме азота, тем меньше основность соединения.

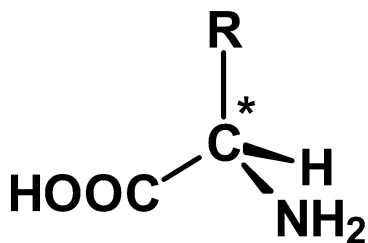


Амфотерные соединения

Амфотерность – способность соединения проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии.

Амфотерные соединения содержат одновременно кислотный и основной центры (аминокислоты, аминофенолы, аминобензойные кислоты и т.д.).





| Соединение | pK_a | pK_{BH^+} |
|-------------------------------|---------------|---------------------------|
| Глицин (R = H) | 9,86 | 2,22 |
| Аланин (R = CH ₃) | 9,96 | 2,22 |
| 4-Аминофенол | 10,30 | 5,50 |
| 4-Аминобензойная к-та | 4,85 | 2,41 |
| Никотиновая кислота | 4,73 | 2,07 |

Кроме азота основные свойства могут определяться присутствием других гетероатомов, например кислорода. Однако при увеличении электроотрицательности гетероатомов основность соединений уменьшается.

