



# ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА ХИМИИ

## **СОПРЯЖЕНИЕ. АРОМАТИЧНОСТЬ. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ**

***1. Виды сопряжения***

***2. Аromaticность***

***3. Электронные эффекты заместителей***

***Составитель: Степанова Ирина Петровна,  
доктор***

***биологических наук, профессор, зав. кафедрой  
химии***

## **ЦЕЛИ ЛЕКЦИИ**

**ОБУЧАЮЩАЯ:** сформировать знания об 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.

# 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 простыми и кратными связями или системы, в которых у атома соседнего с кратной 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:  
 **$\pi$ - $\pi$ -сопряжение и  $p$ - $\pi$ -сопряжение.**

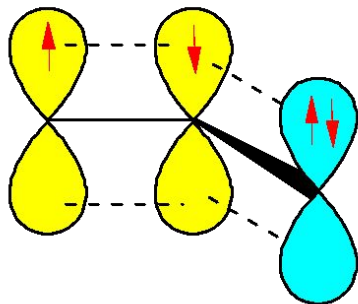
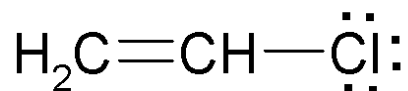
**$\pi$ - $\pi$ -сопряженная система – это система с чередующимися одинарными и кратными связями:**



**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

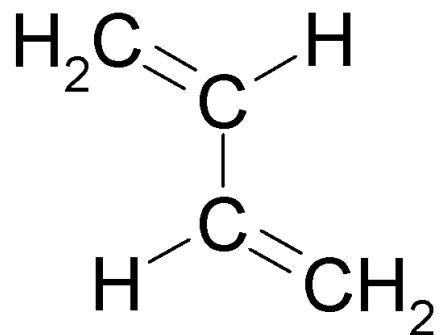
## Сопряженная система бутадиен-1,3



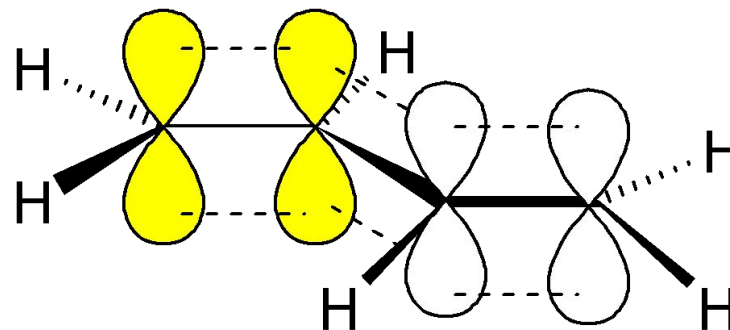
В молекуле этого соединения все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и расположены в одной  $\sigma$ -плоскости. Соединяясь между собой  $\sigma$ -связями, они образуют плоский  $\sigma$ -скелет молекулы.

Негибридизованные  $p_z$ -орбитали каждого атома углерода расположены перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета и параллельны друг другу. Это создаёт условия для их взаимного перекрывания между всеми атомами цепи. В итоге формируется единая 4  $\pi$ -электронная

## $\pi, \pi$ -сопряжение в бутадиене



**Гипотетическая  
структура  
молекулы**

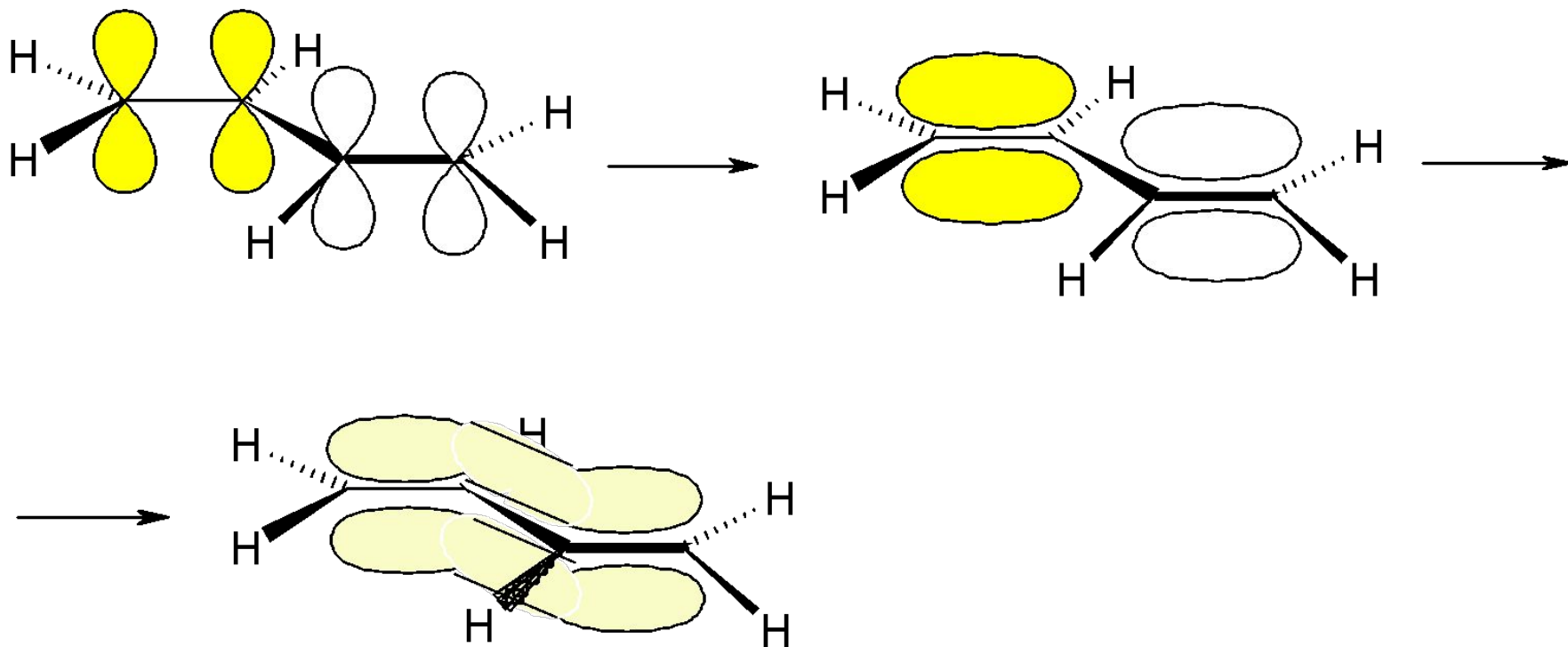


**Единая 4  $\pi$ -электронная  
система**



## Сопряжение

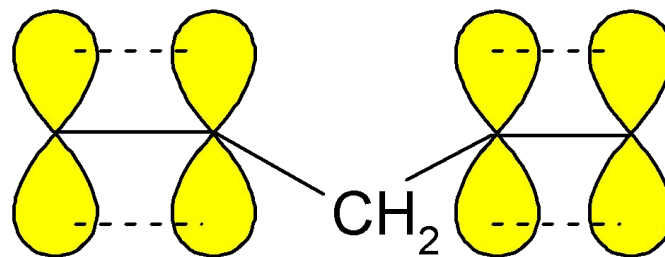
### $\pi$ , $\pi$ -сопряжение в бутадиене



**Единая 4  $\pi$ -электронная  
система**

## ***Почему изолированные двойные связи не находятся в сопряжении?***

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



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

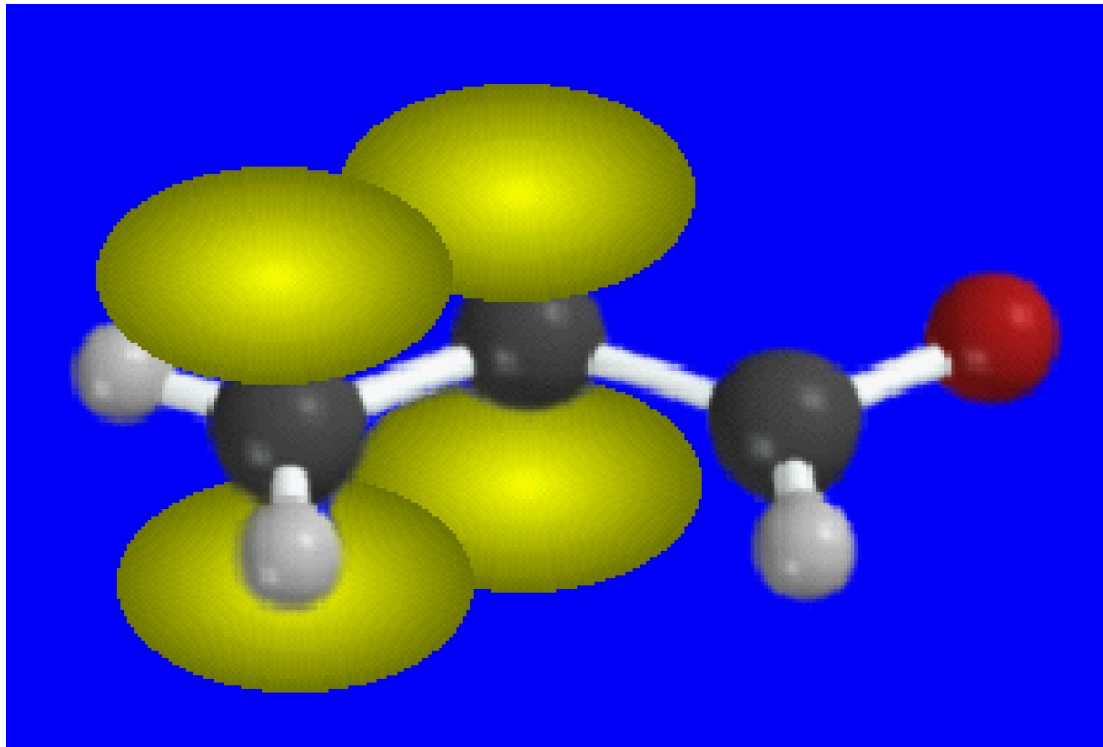
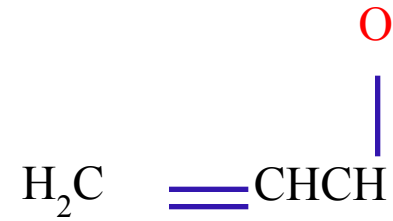
**$\pi$ - $\pi$ -Сопряжение с гетероатомом в цепи осуществляется в карбонильных соединениях, например акролеине:**



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

Сопряжение

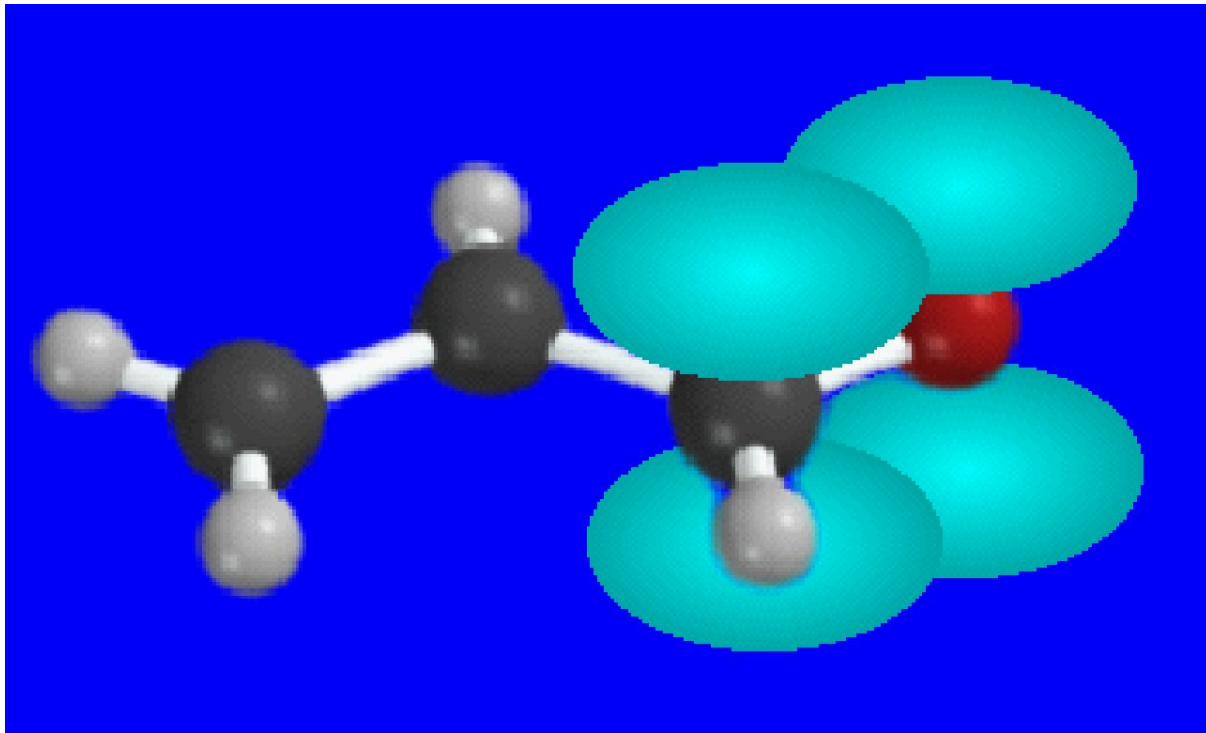
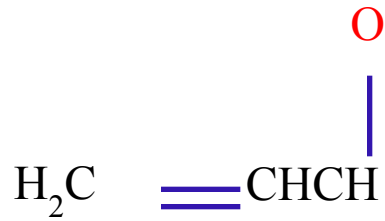
**π-π-  
Сопряжение**



π-Орбиталь

Сопряжение

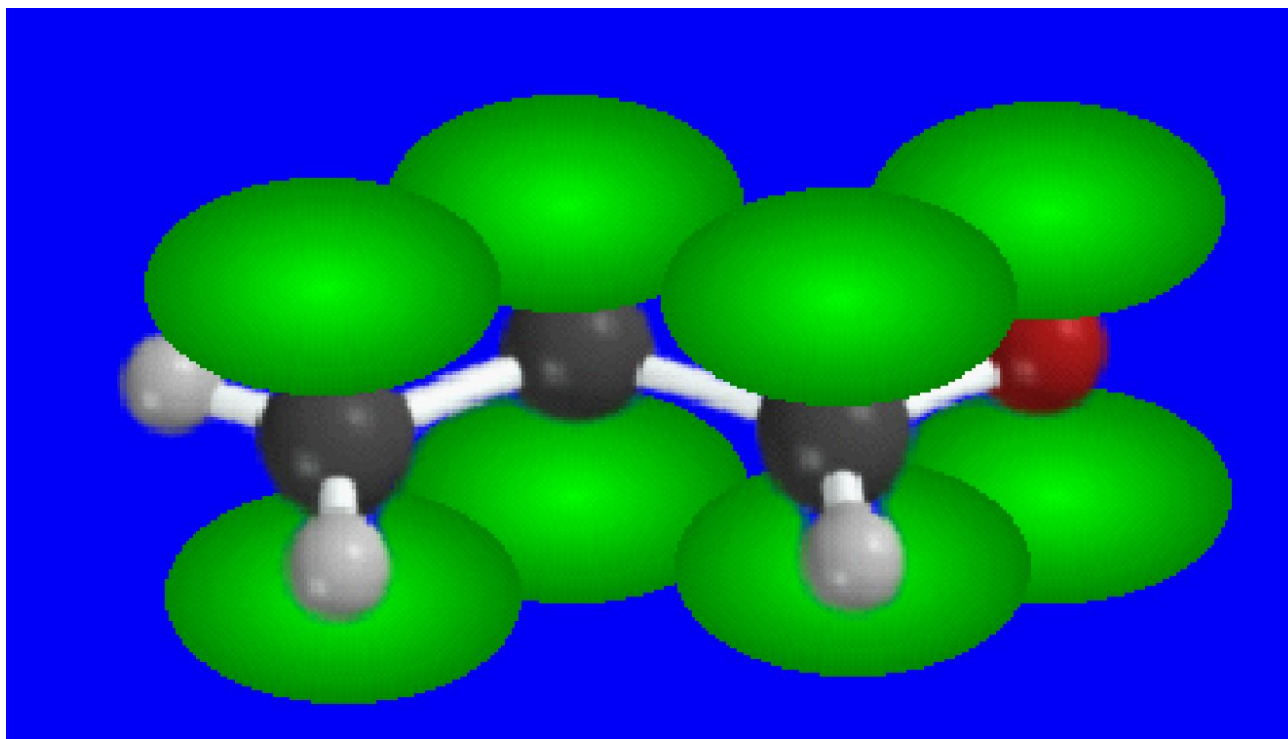
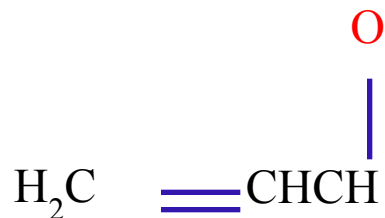
**π-π-  
Сопряжение**



π-Орбиталь карбонильной

Сопряжение

**π-π-  
Сопряжение**



**Единая 4 π-электронная система**

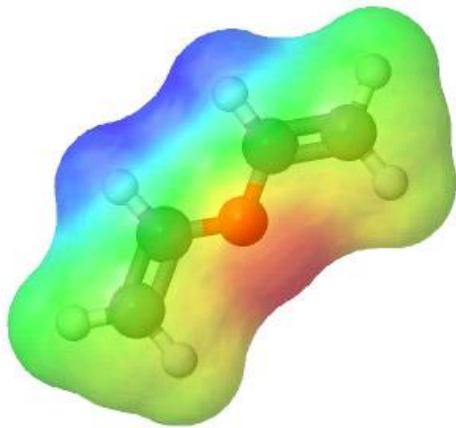
## Сопряжение

**p-π-сопряжение** реализуется в молекуле дивинилового эфира.

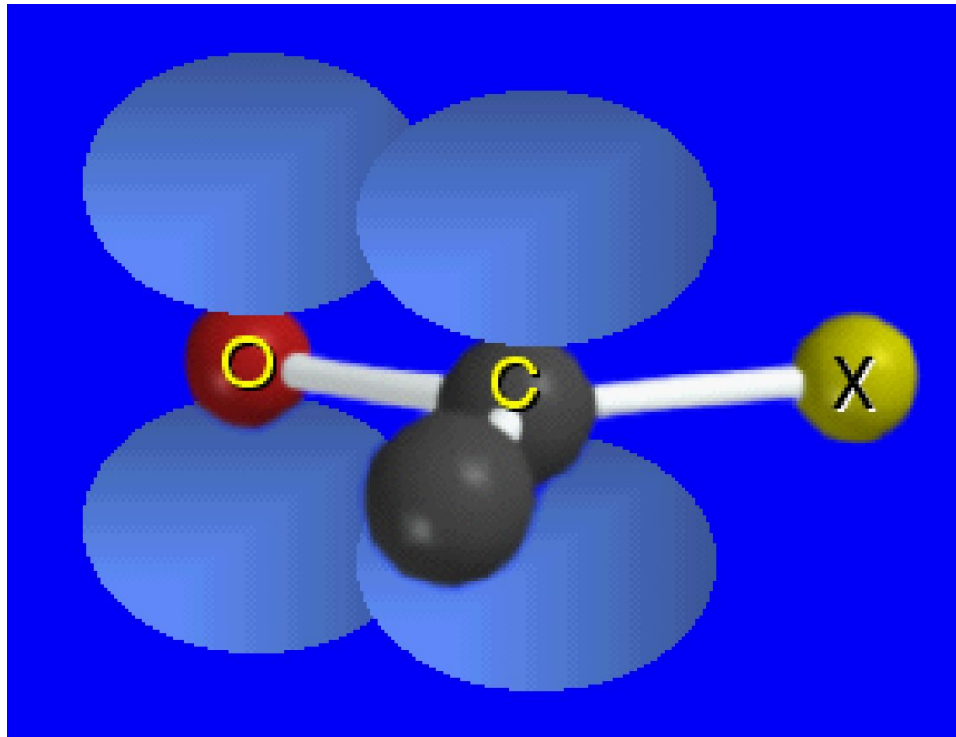
..



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



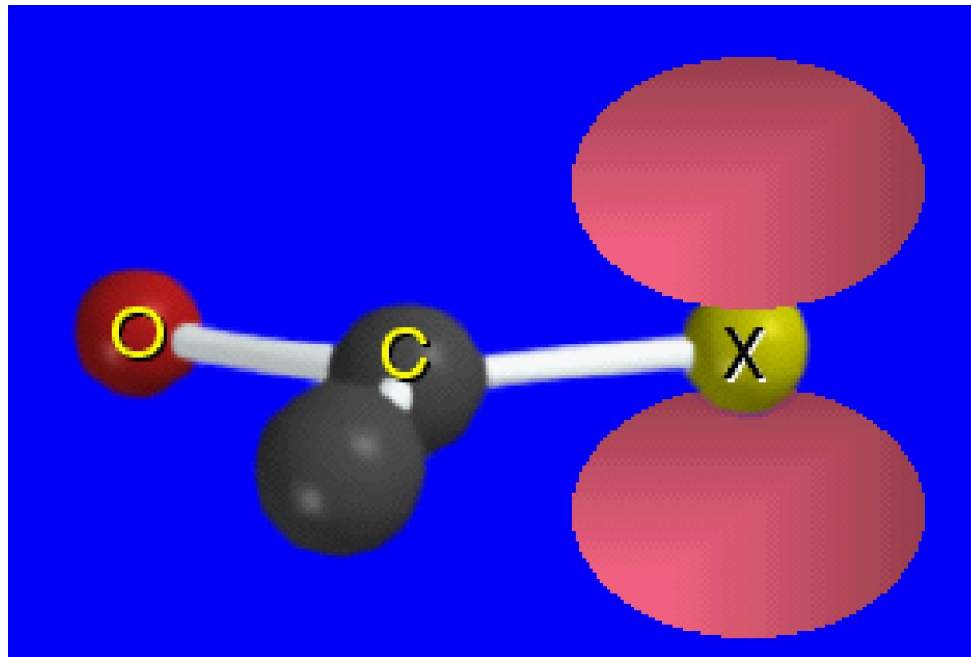
# р-π-Сопряжение в производных карбонильных соединений



π-Орбиталь  
карбонильной группы

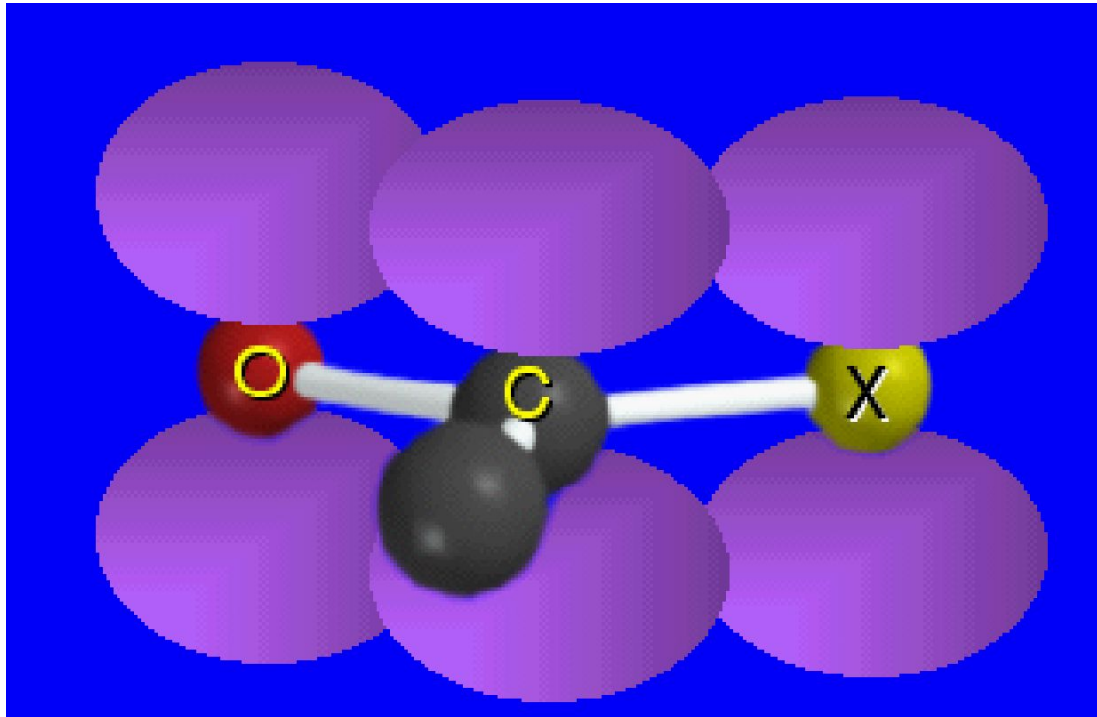


# р-π- Сопряжение



р-Орбиталь гетероатома  
X с неподделенной  
электронной парой

# р-π- Сопряжение

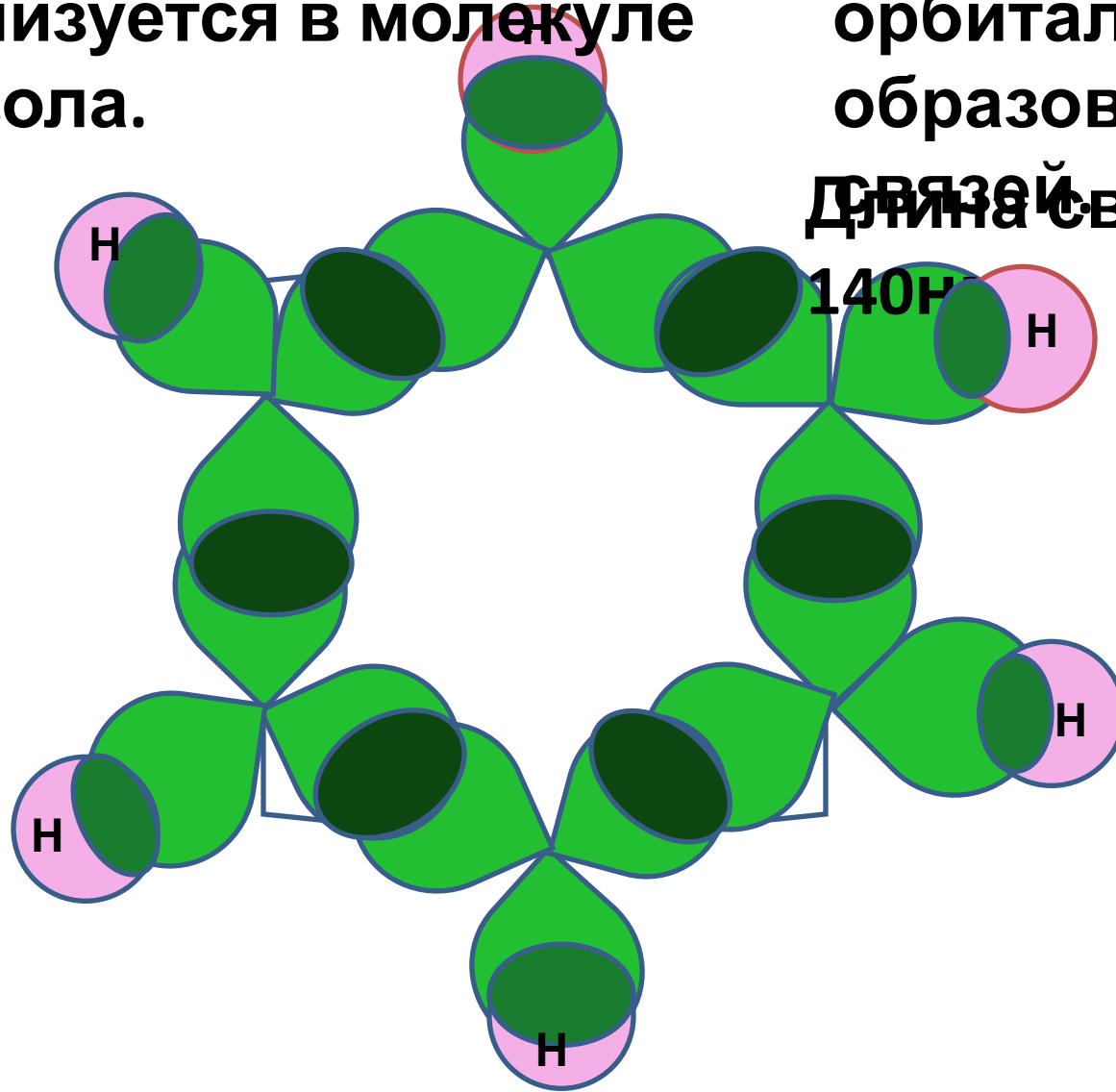


Единая 4π-электронная система

# Сопряжённые системы с замкнутой цепью сопряжения

$\pi$ - $\pi$ -сопряжение реализуется в молекуле бензола.

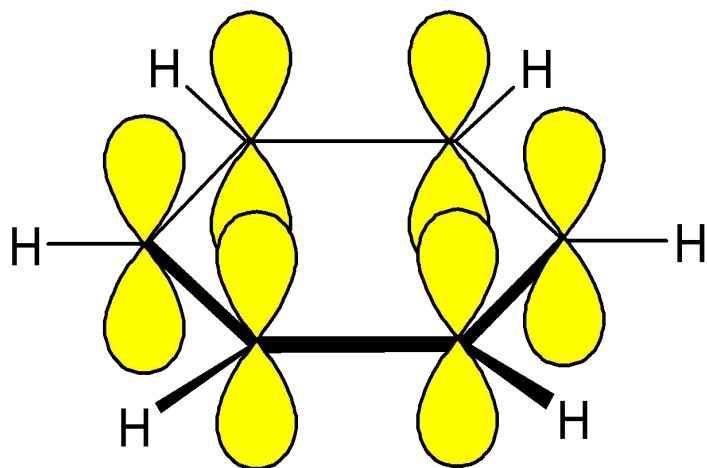
$sp^2$ -Гибридные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей.



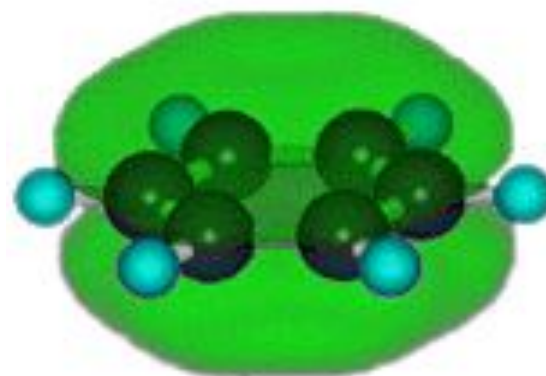
6  $\sigma$   $SP^2-SP^2$   
6  $\sigma$   $S-SP^2$

## Ароматичность

**Шесть негибридных орбиталей перекрываются с образованием общего  $\pi$ -электронного облака:**

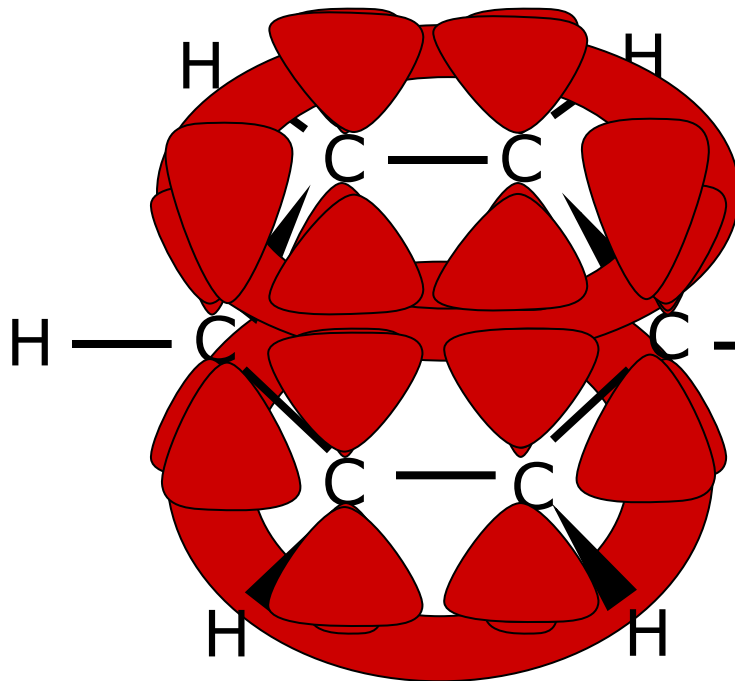


перекрывающиеся p-электроны



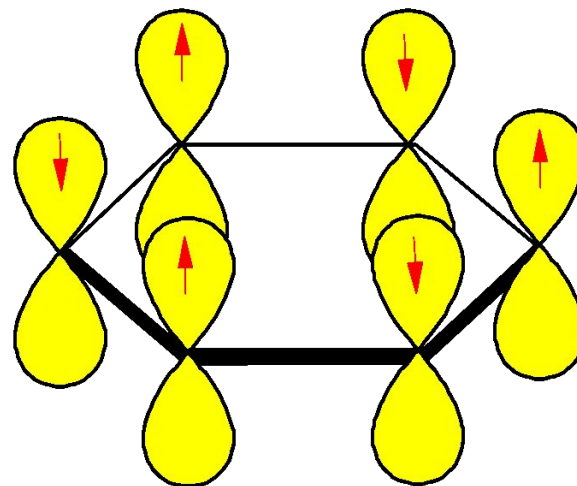
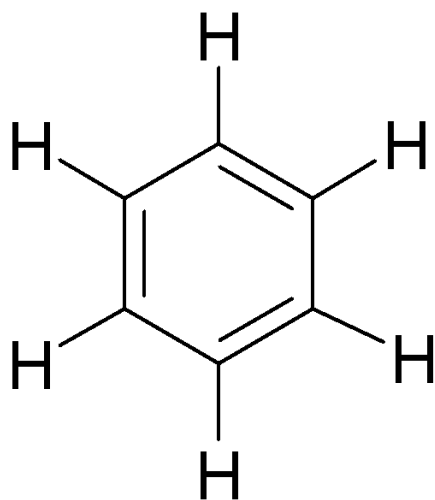
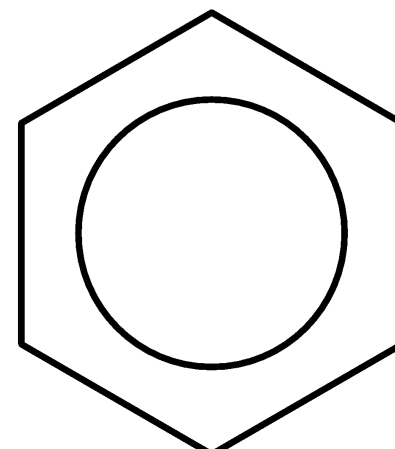
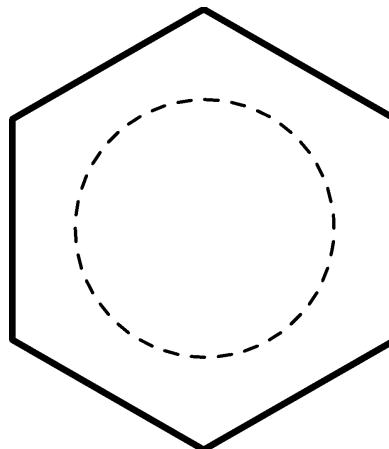
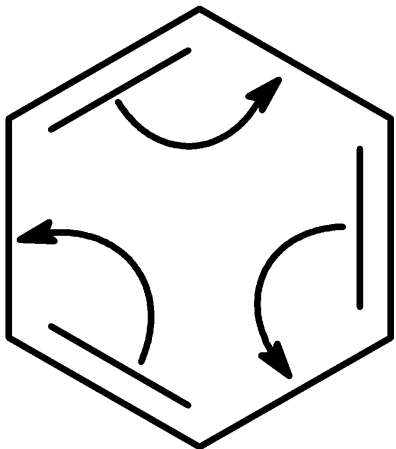
единая 6  $\pi$ -электронная система

**π-π-  
Сопряжение**

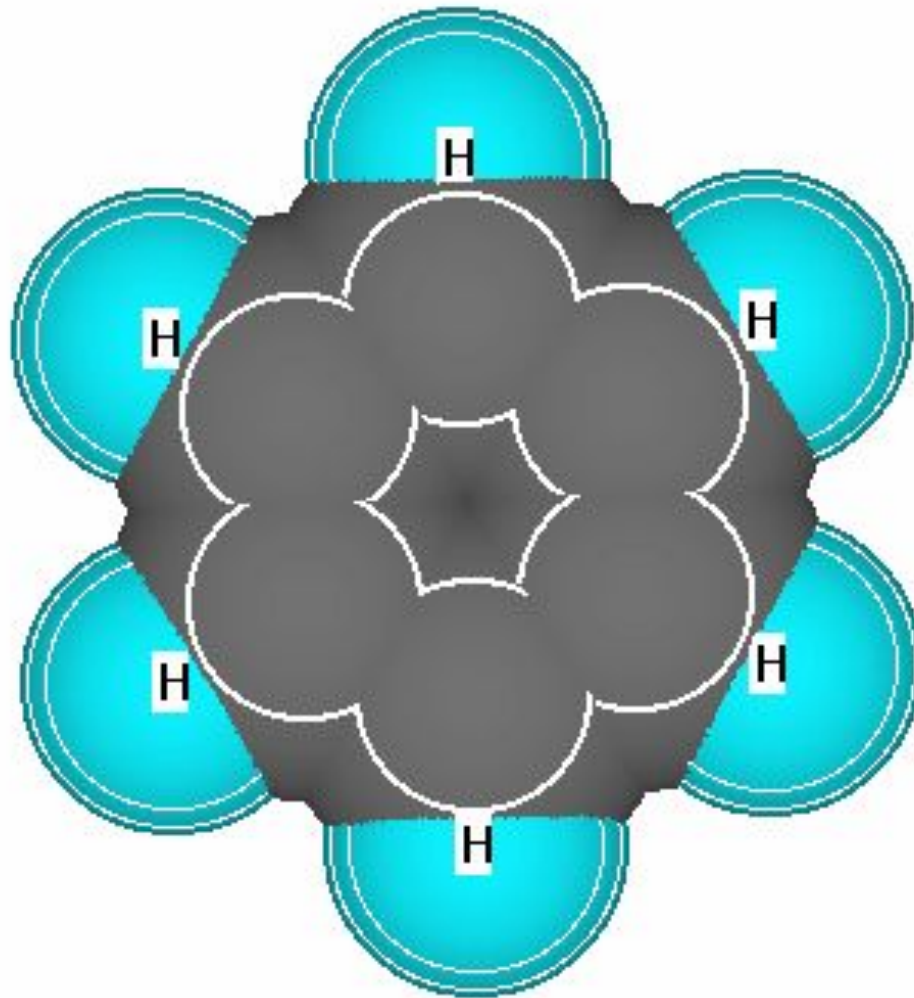


**6 электронов в  
делокализованной  
π-СВЯЗИ.**

# Строение молекулы бензола

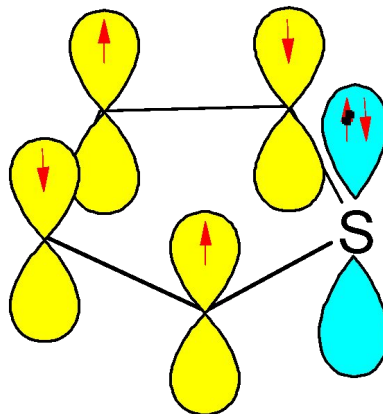
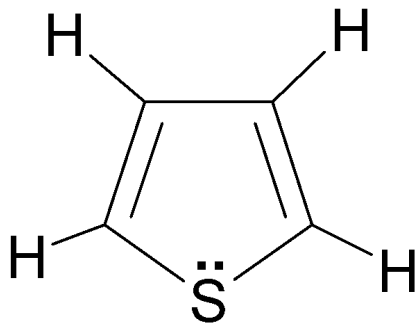


## Строение молекулы бензола

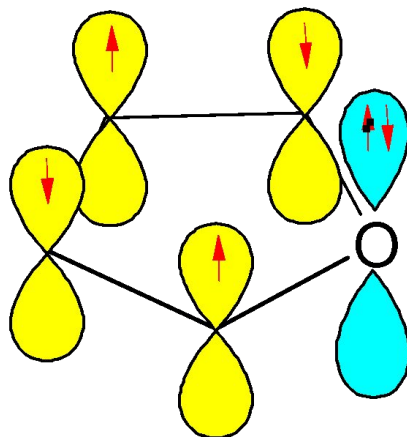
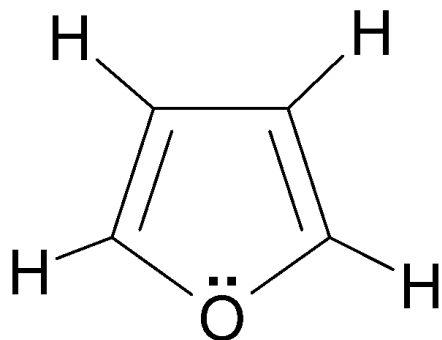


# Ароматичность

## р-π- Сопряжение



ТИОФЕ  
Н



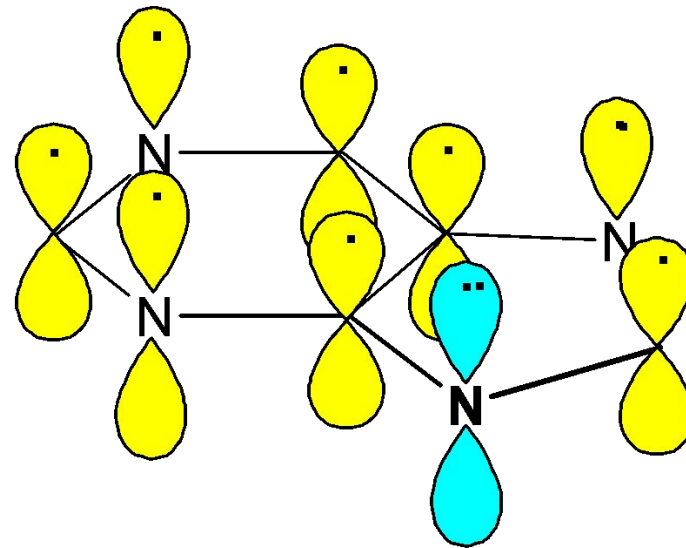
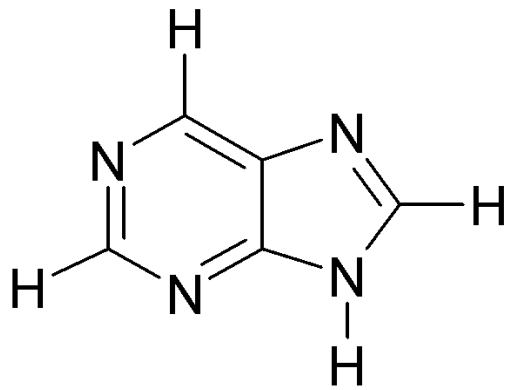
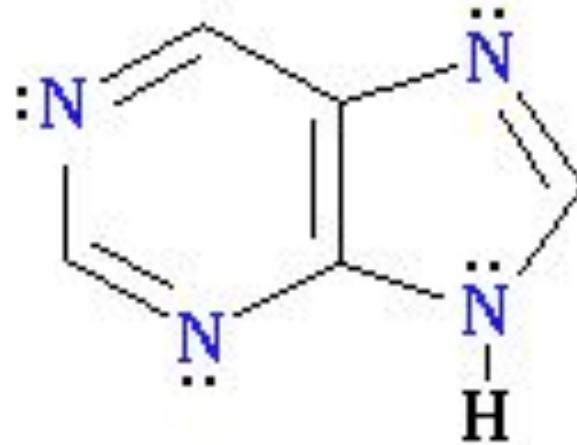
ФУРА  
Н



р-π-  
Сопряжение

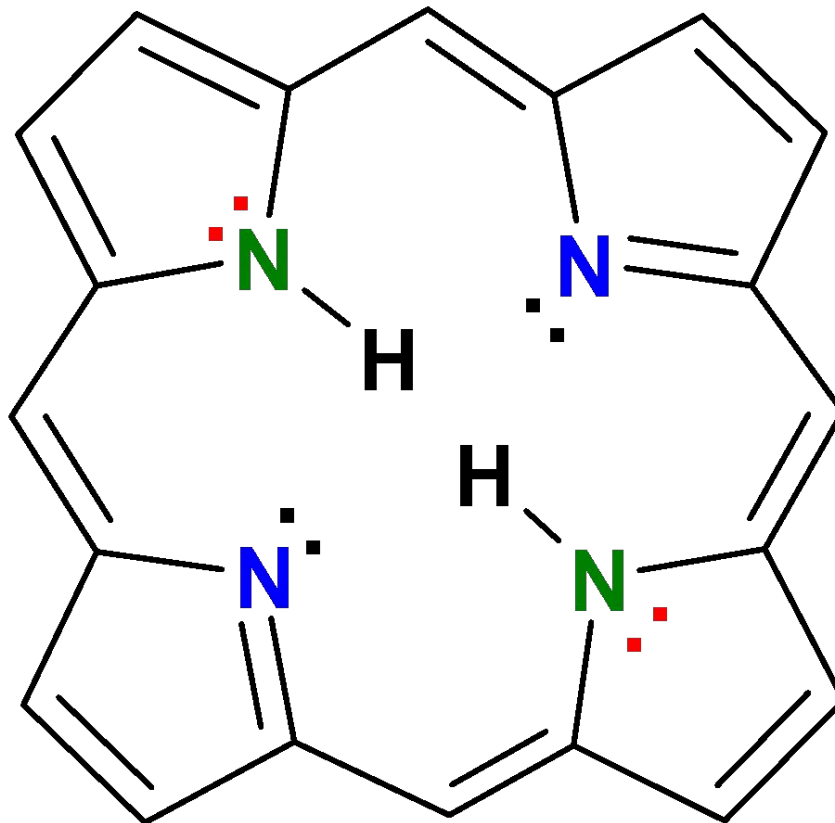


ПУРИН



*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.**

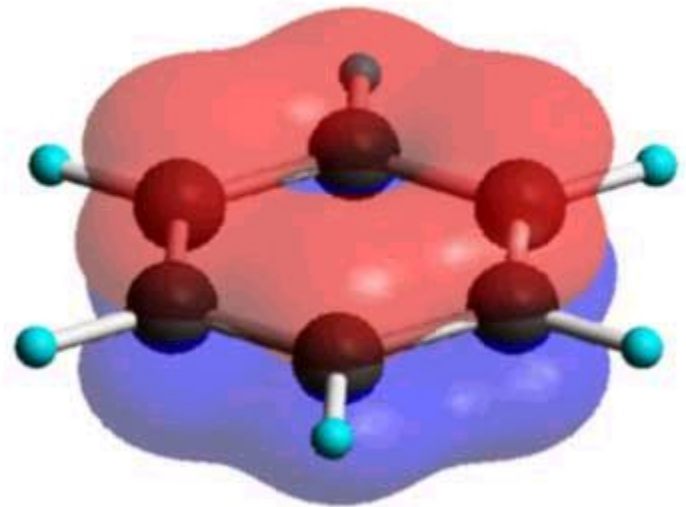
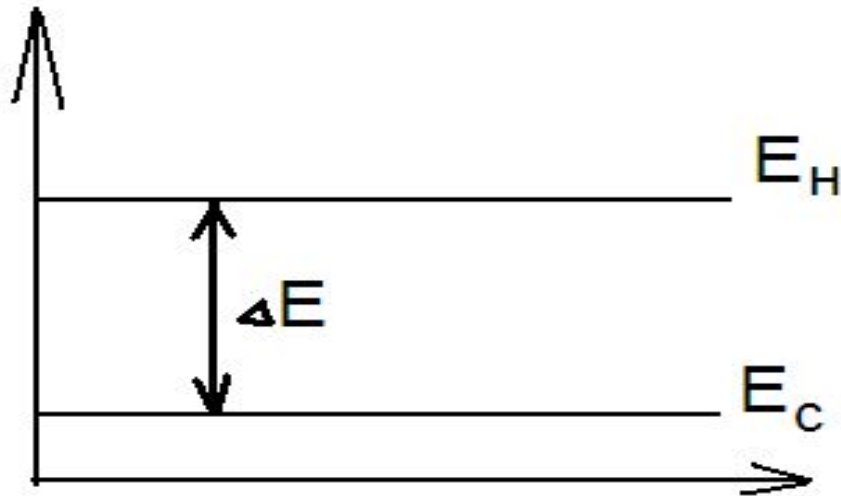
**С увеличением длины сопряженной цепи энергия сопряжения возрастает.**

## 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  $\pi$ -электронное облако в которых делокализовано на всех атомах цикла.**

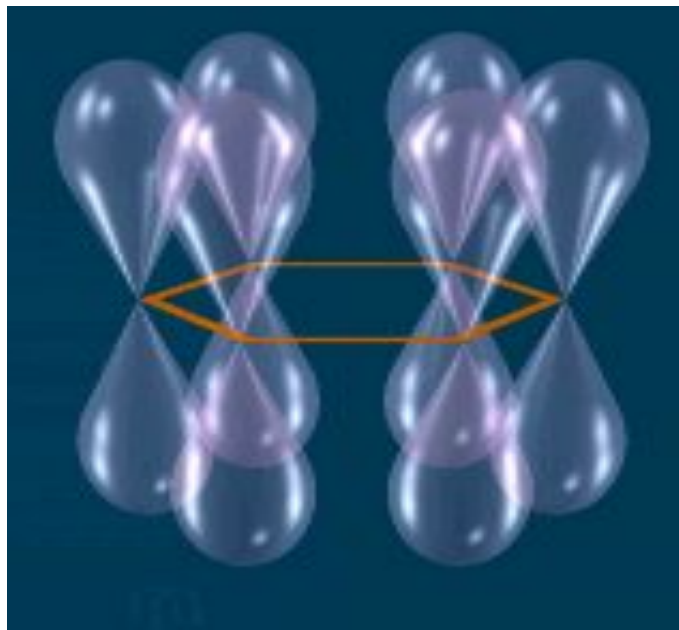
**Примером такого соединения является молекула бензола.**

*Ароматичность*

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



Эрих  
Хюккель  
1896-1980

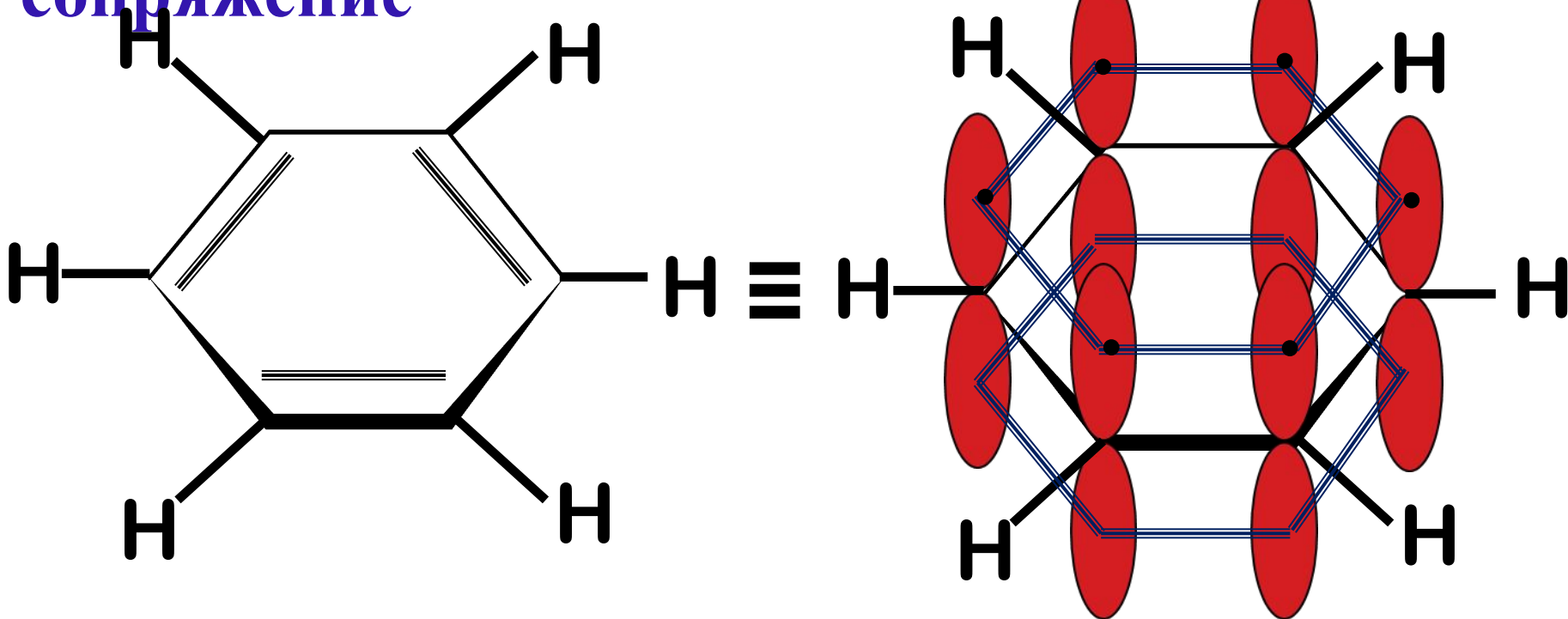


1.  
ь

Критерии ароматичности (Хюккель, 1931г.):

1. Молекула имеет циклическое строение.
2. Все атомы цикла находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуя плоский  $\sigma$ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p-орбитали атомов.
3. Существует единая  $\pi$ -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая по правилу Хюккеля  $(4n+2)$  -  $\pi$  электрона =  $6 \pi e^-$ , где n-натуральный ряд чисел (0, 1, 2 и т.д.)

# БЕНЗОЛ: $\pi$ - $\pi$ - сопряжение

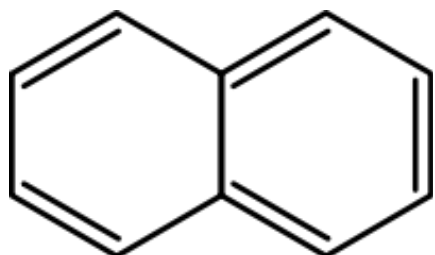


$$4n + 2 = 6 \pi e^-$$

$n = 1$  – натуральное число

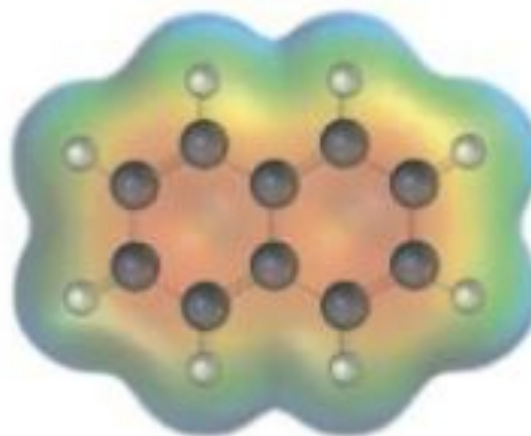
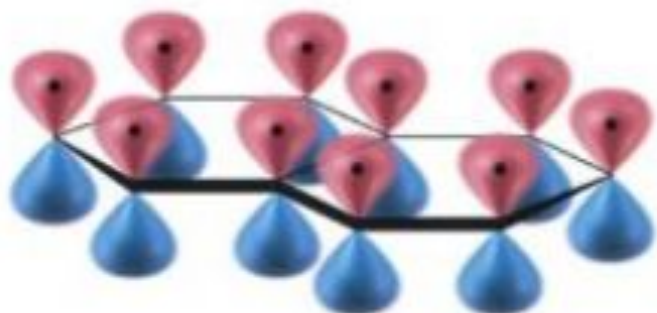
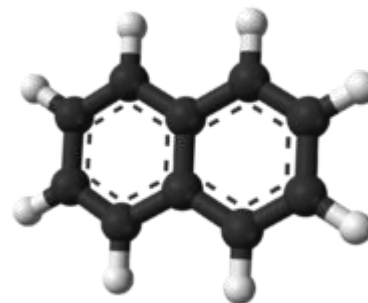


Нафталин  $C_{10}H_8$



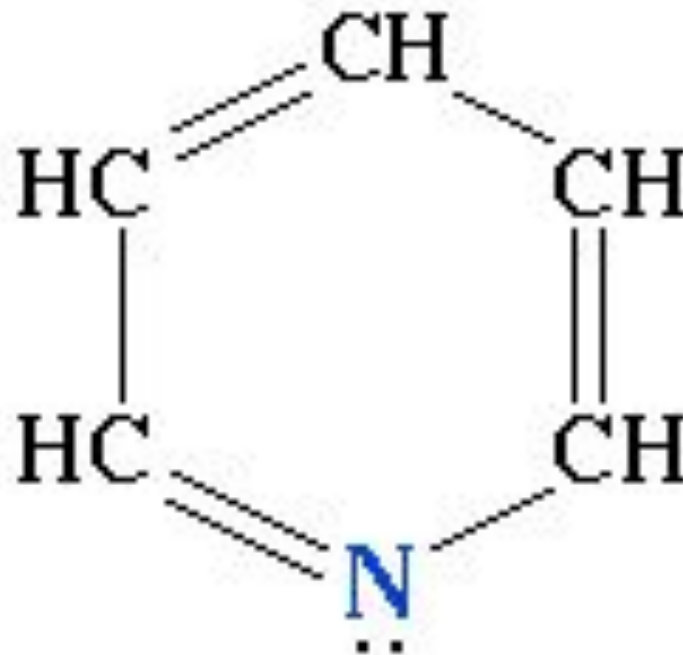
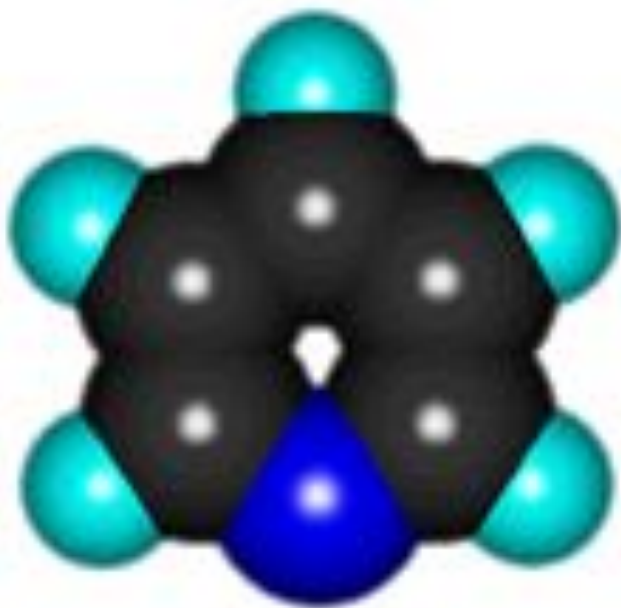
$$4n+2 = 10$$

$$n = 2$$



*Ароматичность*

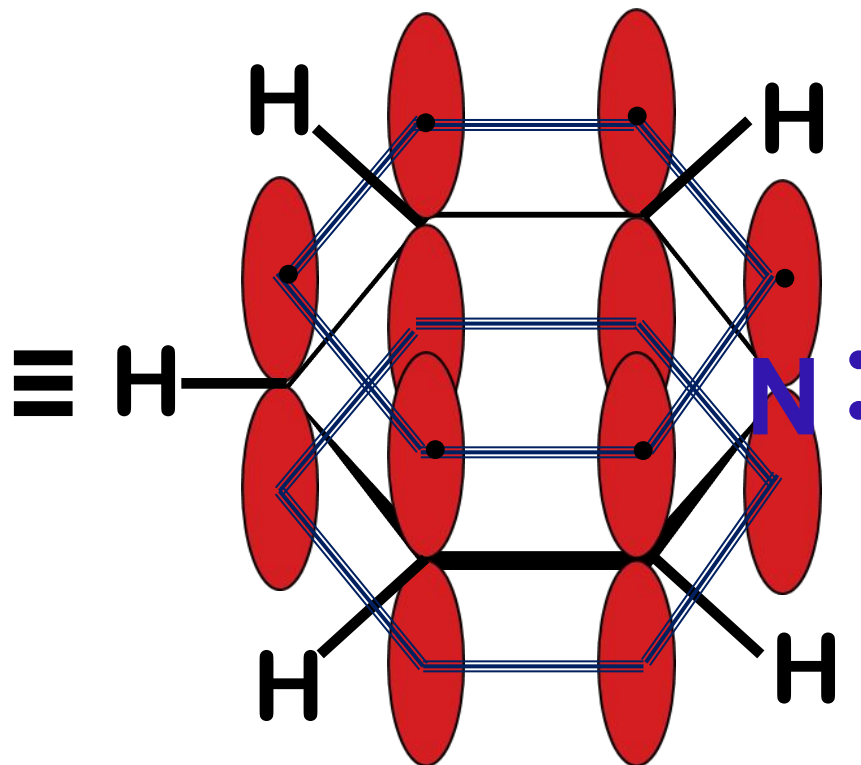
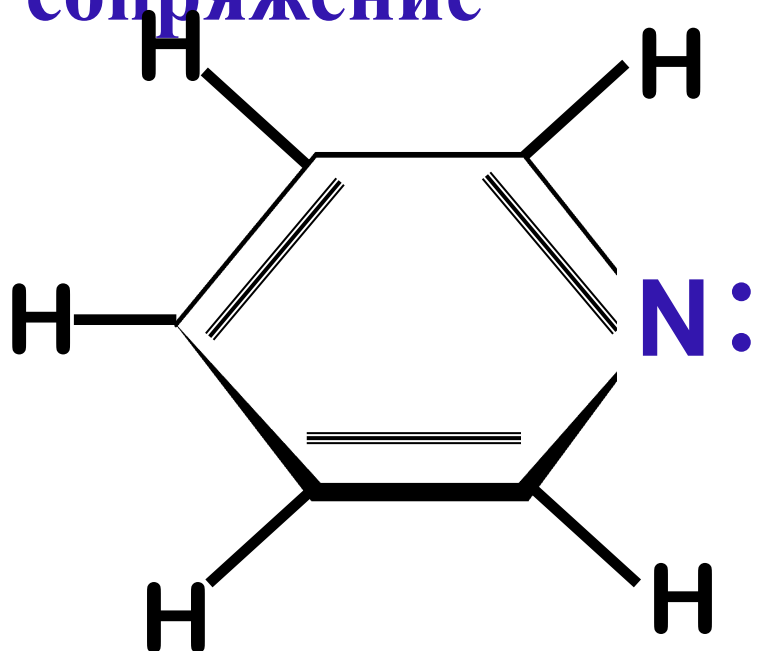
# ПИРИДИН



**Пиридин отвечает критериям ароматичности:**

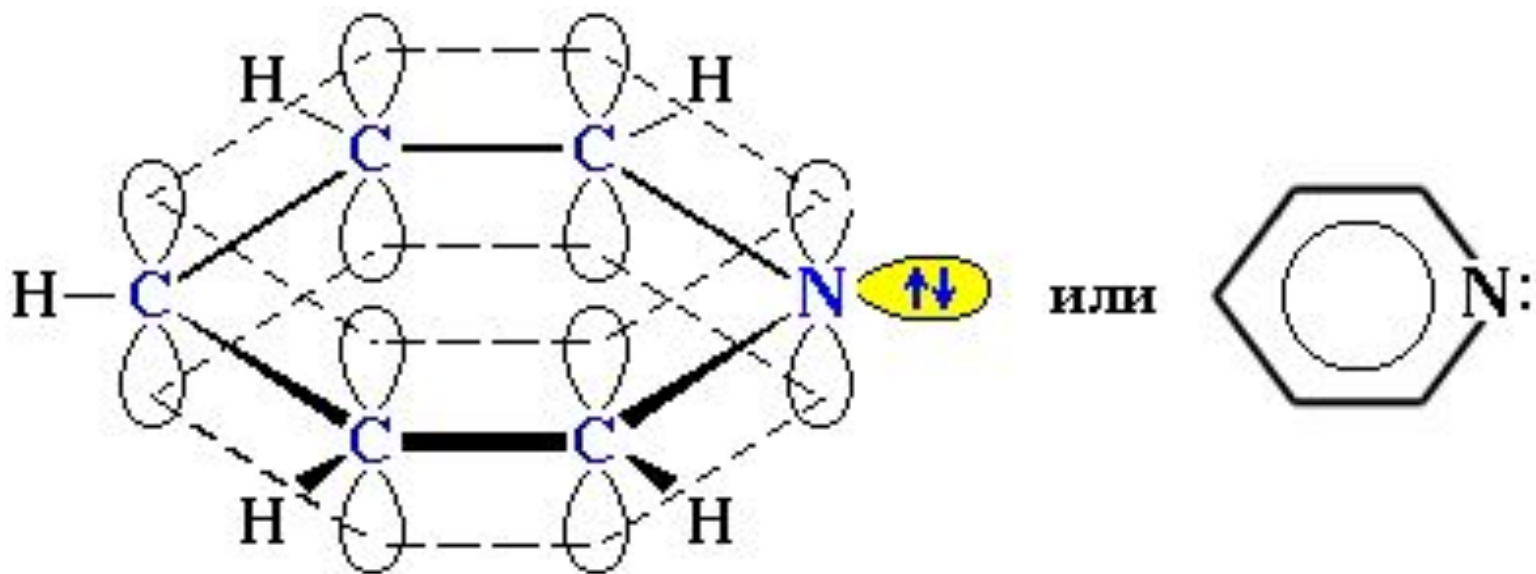
- 1. Молекула имеет циклическое строение.**
- 2. Все атомы цикла находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, образуя плоский  $\sigma$ -скелет молекулы, перпендикулярно к которому располагаются p-орбитали атомов.**
- 3. Существует единая  $\pi$ -электронная система, охватывающая все атомы цикла и содержащая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

# ПИРИДИН: $\pi$ - $\pi$ - сопряжение



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

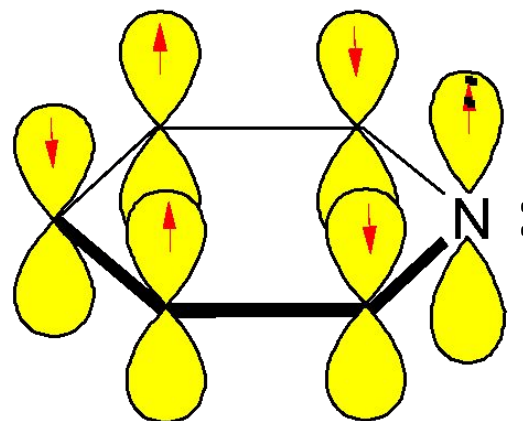
## ПИРИДИН: $\pi$ - $\pi$ -сопряжение



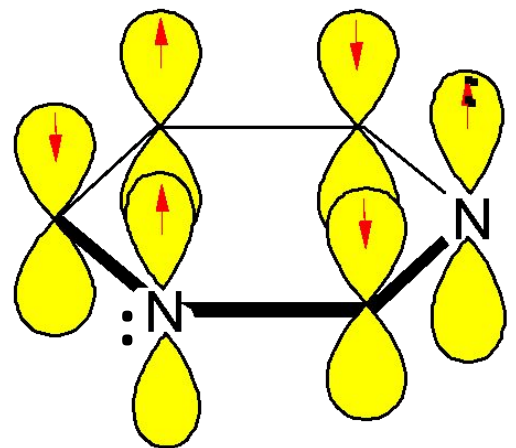
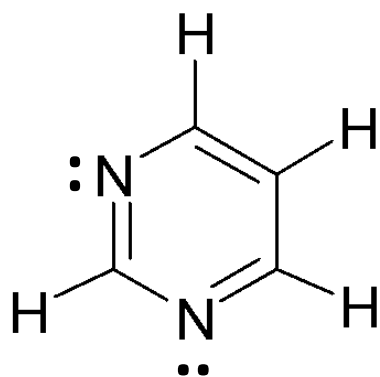
**Атом азота поставляет в сопряженную цепь один электрон и сохраняет пару электронов вне сопряженной цепи.**

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

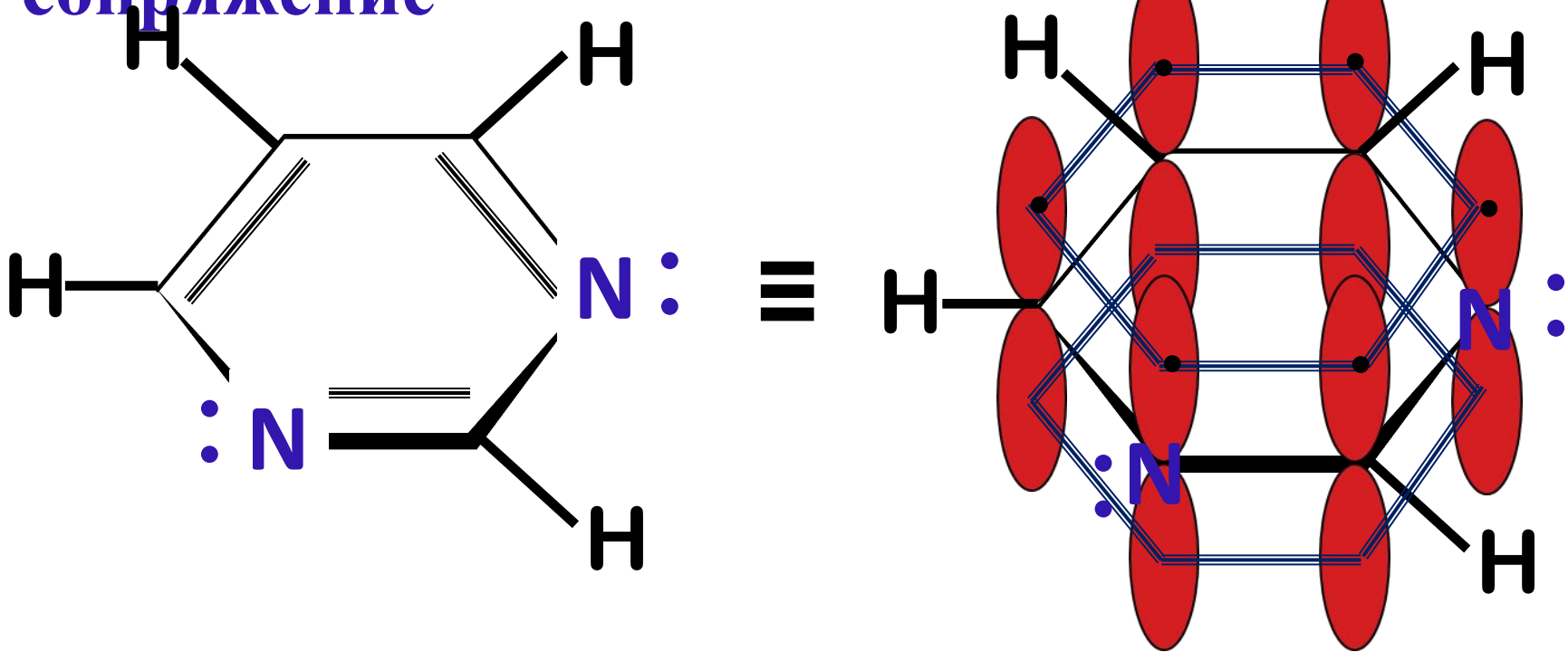
## Ароматичность



## ПИРИМИДИН



# ПИРИМИДИН: $\pi$ - $\pi$ -сопряжение



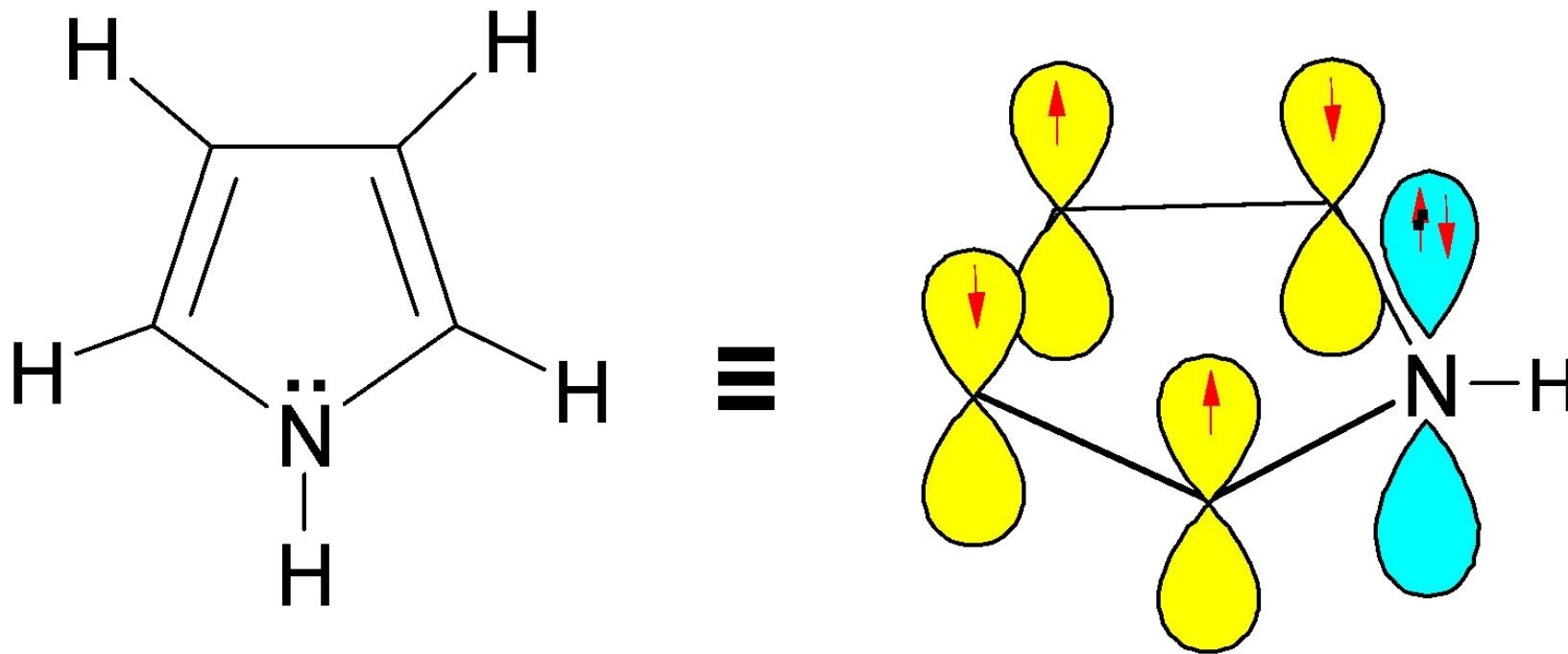
По правилу Хюккеля:  $4n + 2 = 6 \pi e^-$

$n = 1$  – натуральное число

**Пиридин и пиримидин –  $\pi$ -недостаточные системы.**



# ПИРРОЛ - p-π-сопряжение

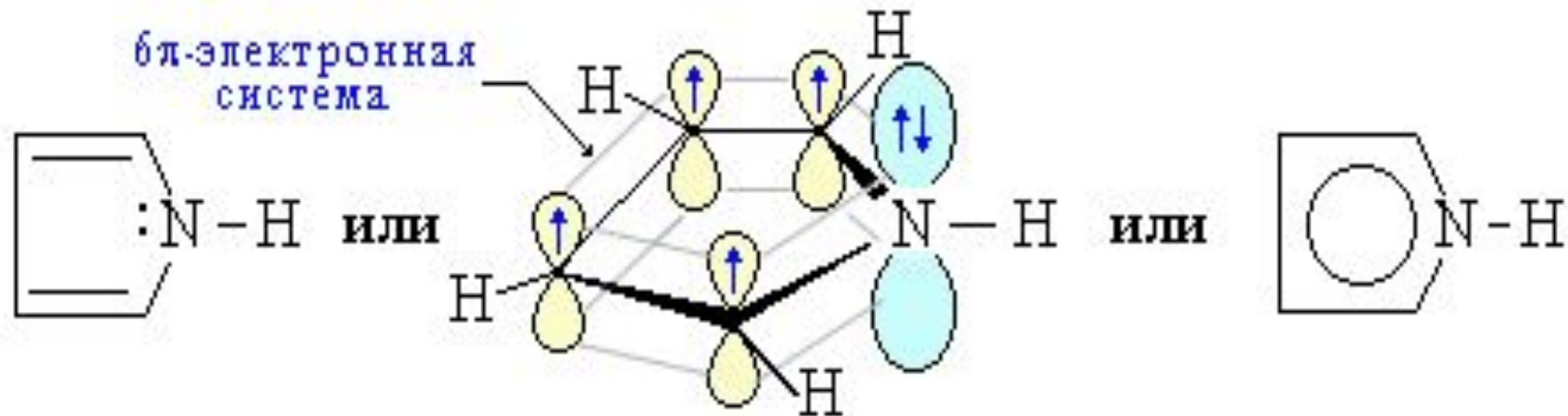


По правилу Хюккеля:  $4n + 2 = 6 \pi e^-$   
 $n = 1$  – натуральное число

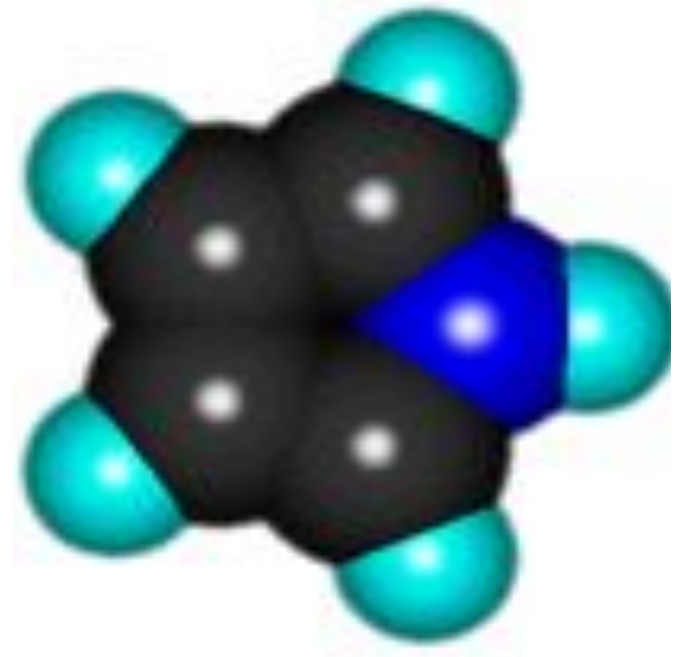
**В пиррольном атоме азота, находящемся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации три гибридные орбитали**

**участвуют в образовании  $\sigma$ -связей с двумя атомами**

**углерода и атомом водорода. Негибридная  $p$ -орбиталь** поставляет пару электронов в



**В молекуле пиррола 6  $\pi$ -электронное облако образуется за счет р- $\pi$ -сопряжения и делокализуется на пяти атомах цикла.**



**Такая система называется  $\pi$ -избыточной или суперароматической.**

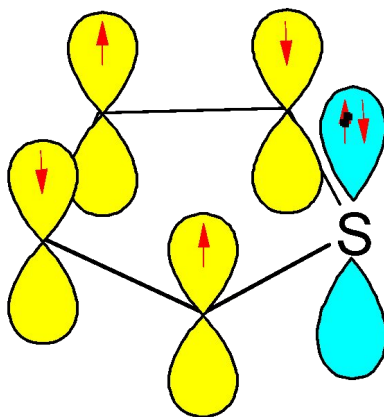
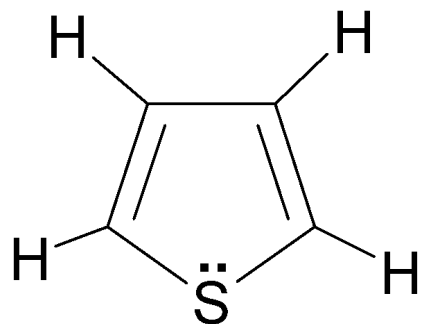
## Ароматичность

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

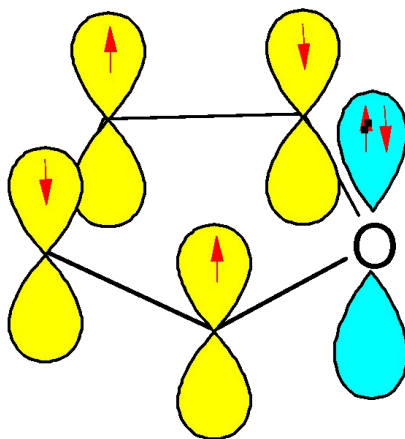
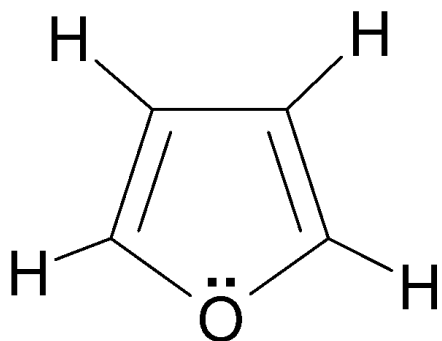
**Пиридиновый азот**  $\overset{\cdot\cdot}{=}\text{N}-$ , участвующий в  $\pi$ ,  $\pi$ -сопряжении и определяющий основные свойства вещества.

**Пиррольный азот**  $-\text{NH}-$ , участвующий в  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжении и определяющий кислотные свойства вещества.

## Ароматичность



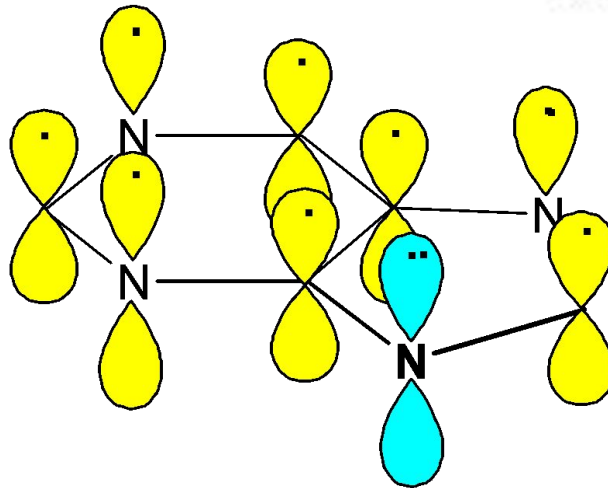
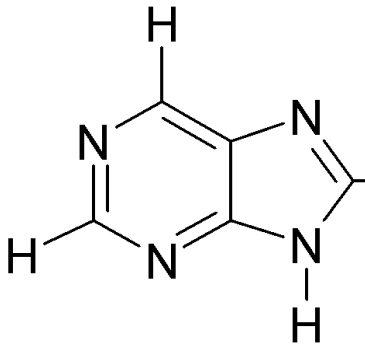
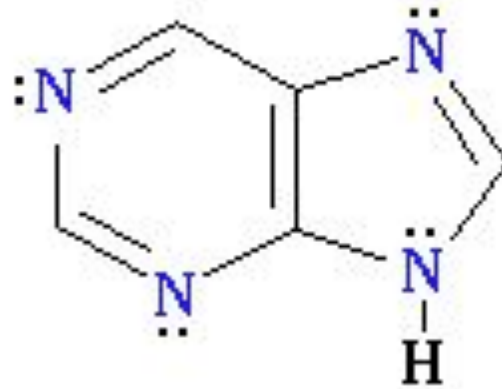
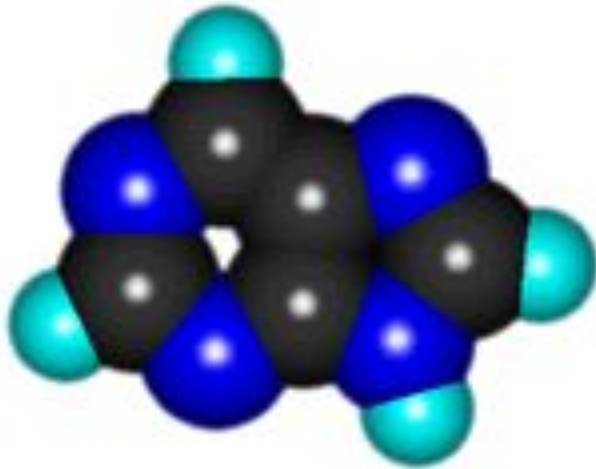
**ТИОФЕН –  
p-π-  
сопряжение**



**ФУРАН –  
p-π-  
сопряжение**

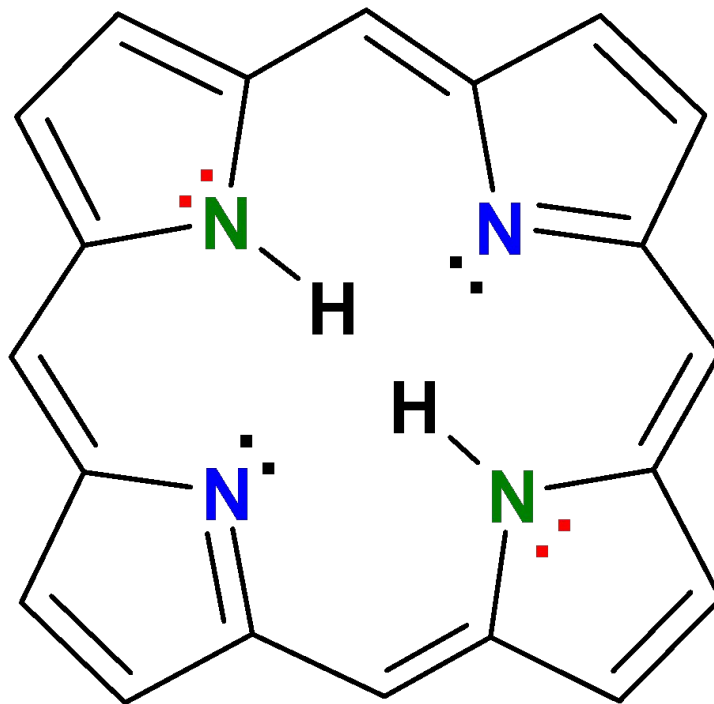
**По правилу Хюккеля:  $4n + 2 = 6 \pi e^-$   
 $n = 1$  – натуральное число**

## ПУРИН - p-π-сопряжение



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

# ПОРФИН- р-π- сопряжение

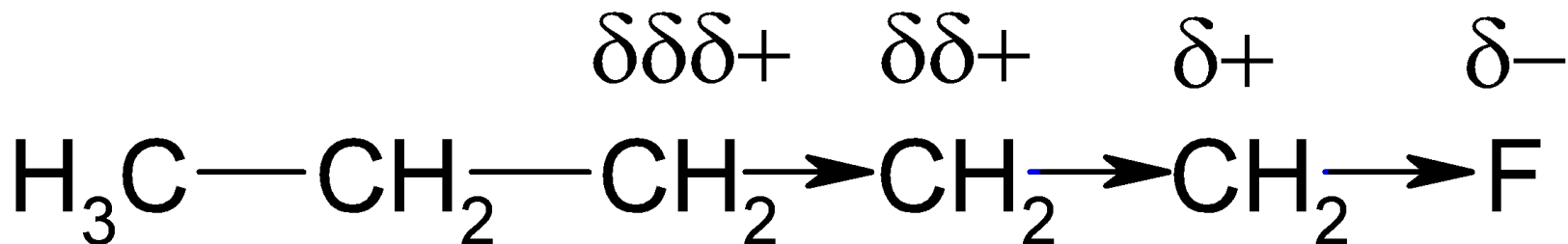


По правилу Хюккеля:  $4n + 2 = 26 \pi e^-$   
 $n = 6$  – натуральное число

## Электронные эффекты заместителей

Взаимное влияние атомов в молекуле может осуществляться по системе  $\sigma$ -связей (индуктивный эффект), по системе  $\pi$ -связей (мезомерный эффект).

Индуктивный эффект (*I*-эффект) – смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательностях атомов.





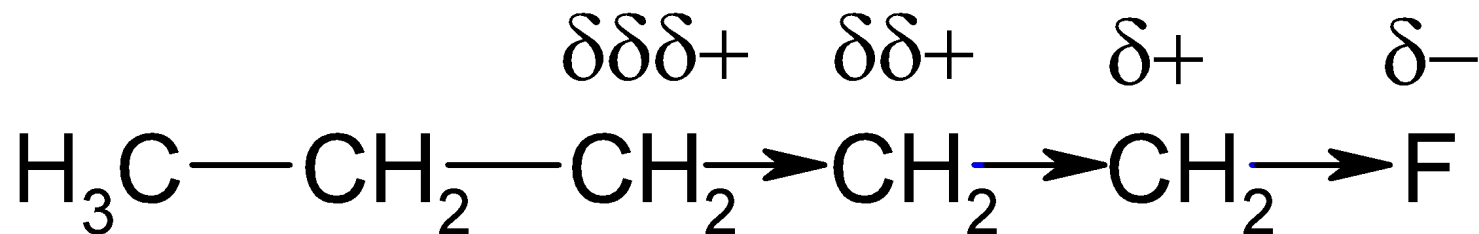
**Индуктивный эффект обозначают буквой I и графически изображают стрелкой, остриё которой направлено в сторону более ЭО элемента.**

**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, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, >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 (-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) и т.п.**

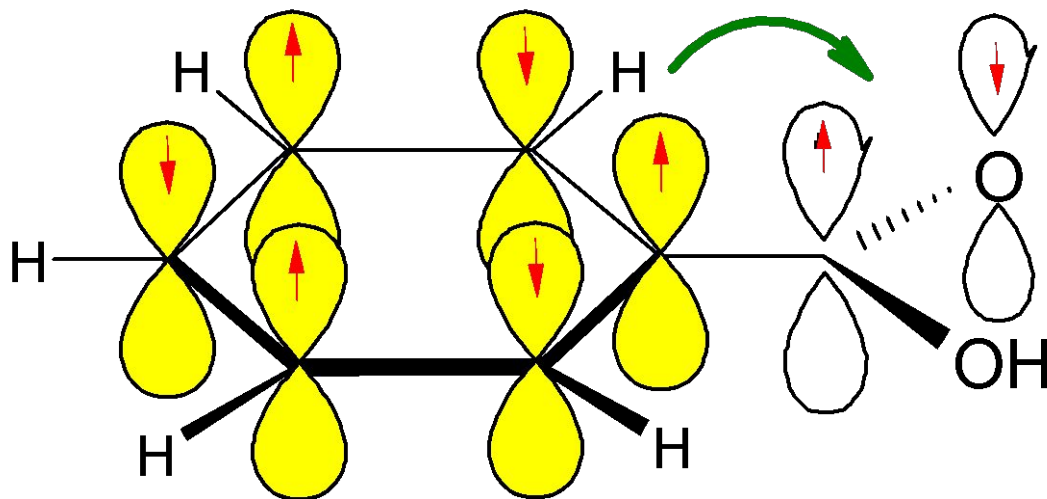
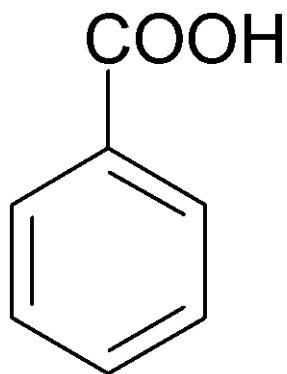
**Это электронодонорные (ЭД) заместители.**

**Мезомерный эффект – смещение электронной плотности по цепи сопряженных  $\pi$ -связей. Возникает только при наличии сопряжения связей.**

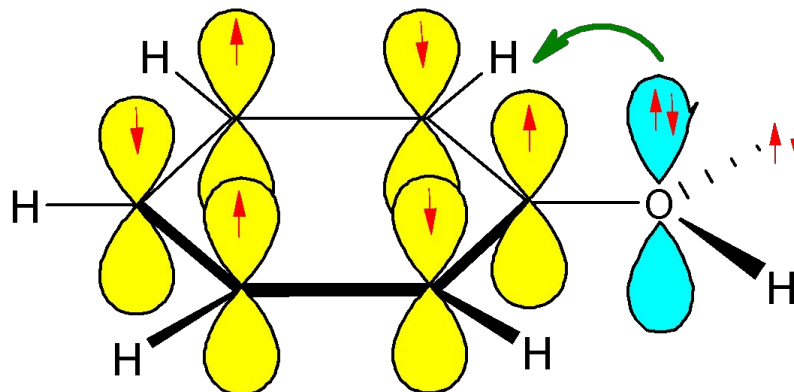
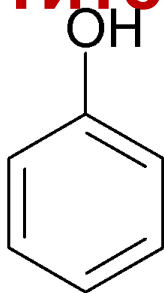
**Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.**

- *M*-эффект проявляют заместители, понижающие электронную плотность в сопряженной системе. Заместители содержат кратные связи: -CHO, -COOH, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CN).

**Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.**



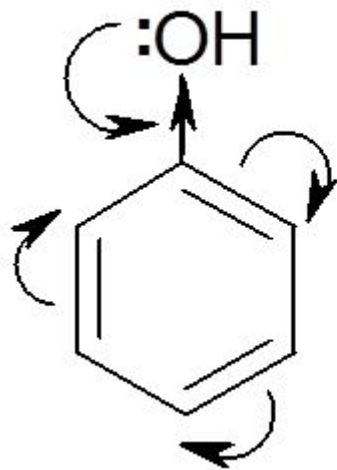
+M-эффектом обладают заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе. К ним относятся группы, которые, как правило, связаны с сопряжённой системой через атом, обладающий орбиталью с неподелённой парой электронов (-ОН, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -O<sup>-</sup>, -F, -Cl, -Br, -I и др.) или с одним электроном (-CH<sub>2</sub>·). **Это электронодонорные заместители (ЭД).**



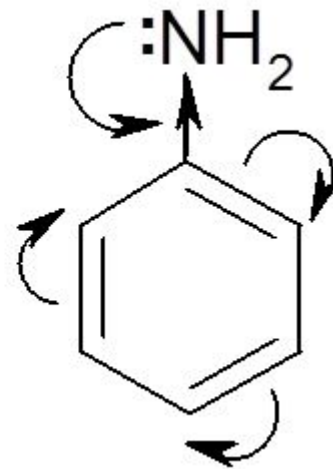
**Графически действие мезомерного эффекта изображают изогнутой стрелкой, начало которой показывает какие ( $\pi$  - или р-электроны) смещаются, а конец – связь или атом, к которым смещается электронная плотность.**

**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

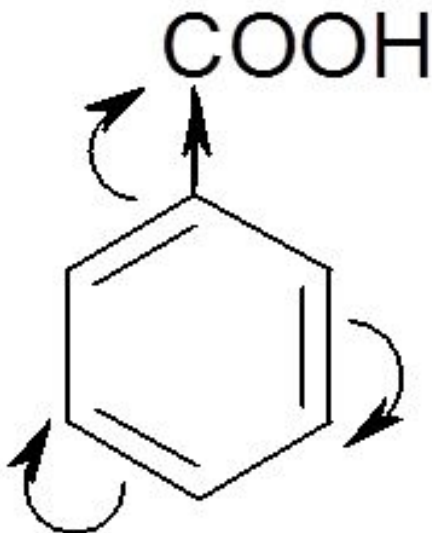


-OH : электронодонорный  
заместитель

-NH<sub>2</sub> : электронодонорный  
заместитель

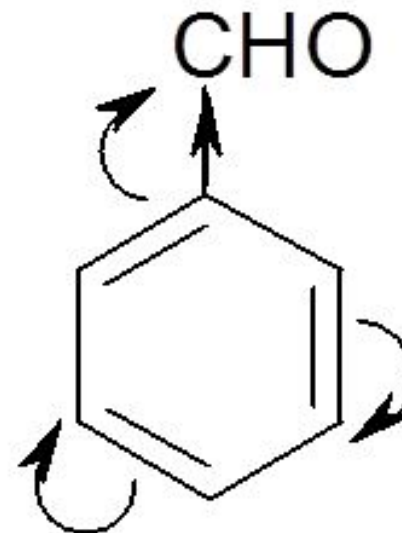


-COOH: электроноакцепторный  
электроноакцепторный  
заместитель

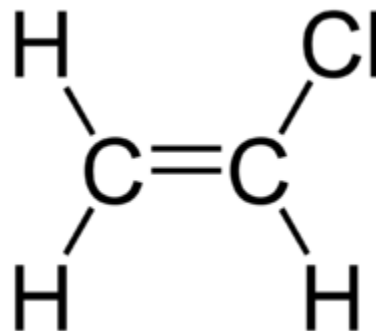
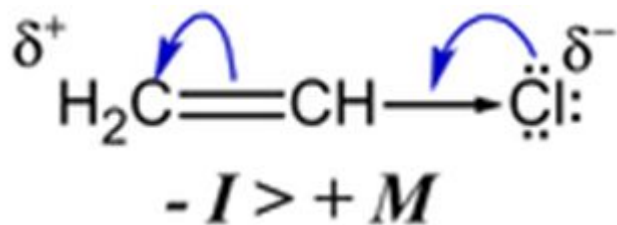


-I, -M

-CHO: электроноакцепторный  
заместитель



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

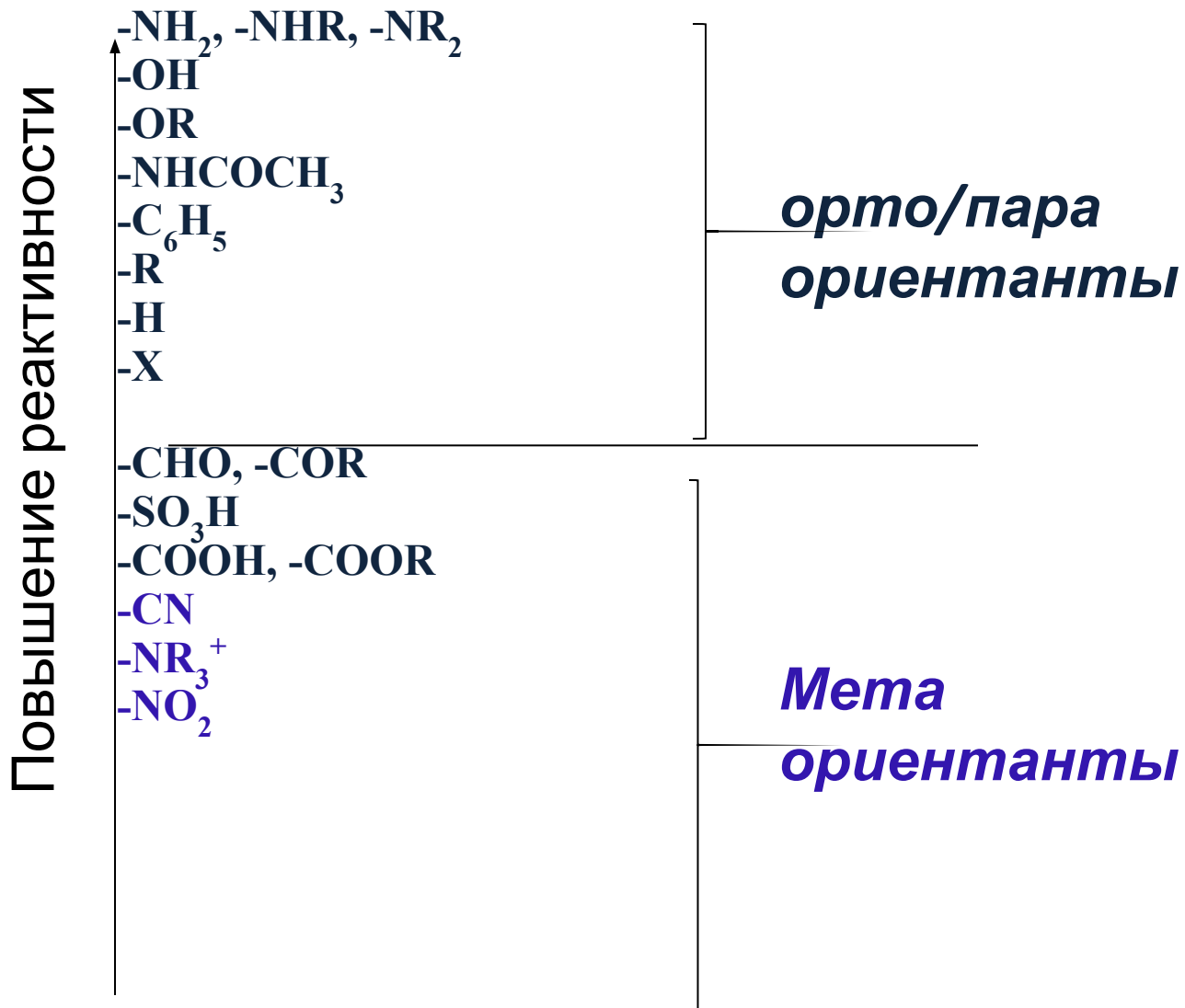


винилхлорид

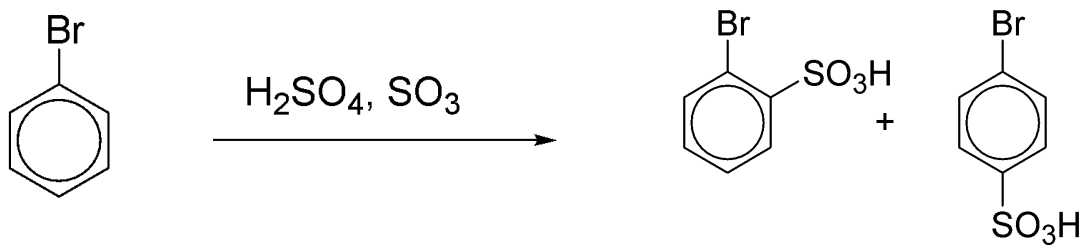
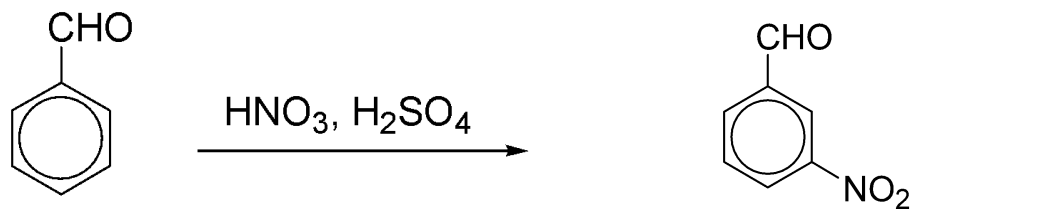
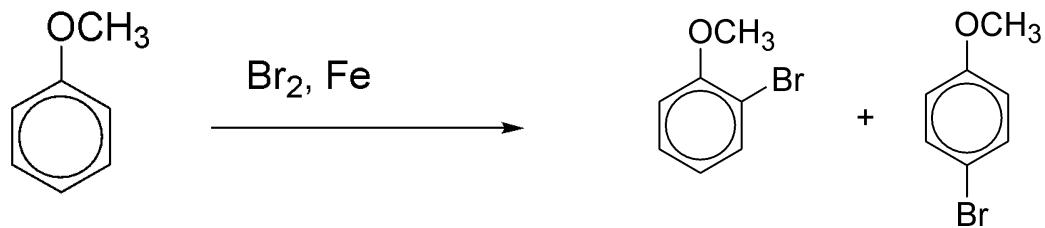
**Cl: ЭА-заместитель**

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!**