



**ОМСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ МЕДИЦИНСКАЯ  
АКАДЕМИЯ**

**КАФЕДРА ОБЩЕЙ И БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

## **Лекция 4**

### **Электронное строение органических соединений**

- 1. Виды сопряжения**
- 2. Ароматичность**
- 3. Электронные эффекты заместителей.**

**Лектор: кандидат биологических наук, доцент  
*Атавина Ольга Васильевна***

## 1. Виды сопряжения

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

- **Сопряжёнными** называются системы с чередующимися простыми и двойными связями или системы, в которых у атома соседнего с двойной связью есть p-орбиталь с неподелённой парой электронов.
- В сопряженных система возникает делокализованная связь, молекулярная орбиталь которой охватывает более двух атомов.
- Сопряжённые системы бывают с открытой и замкнутой цепью сопряжения.

## Виды сопряжения

- Различают 2 основных вида сопряжения:
  - a)  **$\pi$ - $\pi$  - сопряжение**
  - b)  **$p$ - $\pi$  – сопряжение.**

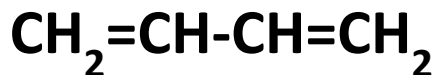
- **$\pi$ - $\pi$  – сопряженная система** – это система с чередующимися одинарными и двойными связями.



- **$p$ - $\pi$  – сопряженная система** – это система, в которой рядом с  $\pi$ -связью имеется гетероатом X с неподеленной электронной парой.



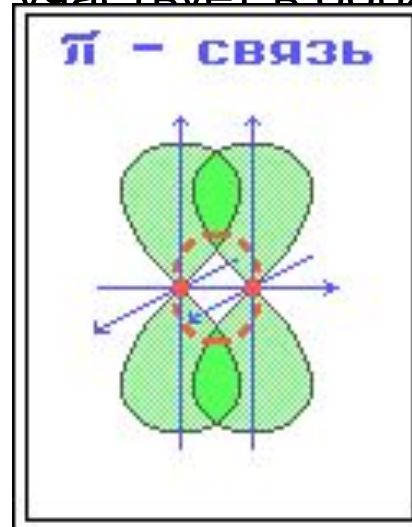
## а) Сопряженная система (бутадиен-1,3)



В молекуле этого вещества все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации:

### $sp^2$ -гибридизация

Одна  $s$ - и две  $p$ -орбитали смешиваются, образуя *три* равноценные  $sp^2$ -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом  $120^\circ$  (выделены синим цветом). Они могут образовывать три  $\sigma$ -связи. Третья  $p$ -орбиталь остается негибридизованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей. Эта  $p$ -орбиталь участвует в образовании  $\pi$ -связи.



### **В молекуле бутадиена-1,3:**

1. Все  $sp^2$ -гибридизированные атомы углерода расположены в одной плоскости.
2. Соединяясь между собой  $\sigma$ - связями они образуют плоский  $\sigma$ - скелет молекулы.
3. Негибридизованные  $p_z$ -орбитали каждого атома углерода расположены перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -скелета и параллельны друг другу. Это создаёт условия для их взаимного перекрывания.

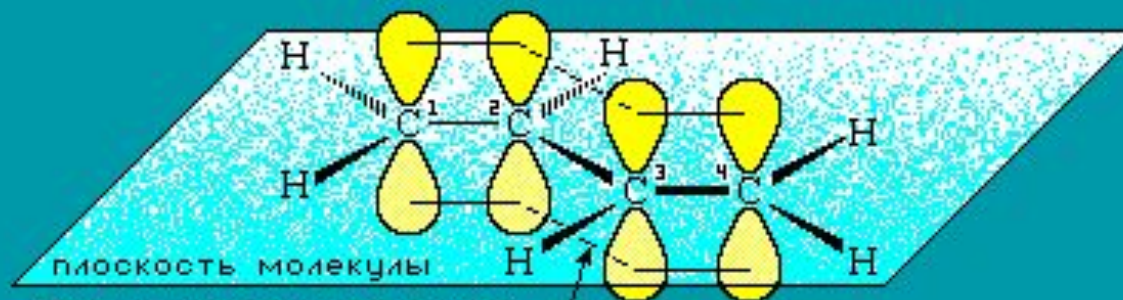
# Делокализация $\pi$ -связей в молекуле бутадиена-1,3

Гипотетическая структура молекулы  
с локализованными  $\pi$ -связями:



длина связи  $\rightarrow$  0,133 нм    0,154 нм    0,133 нм

Делокализация  $\pi$ -связей:



$\pi$ -перекрывание p-АО  
атомов C2 и C3

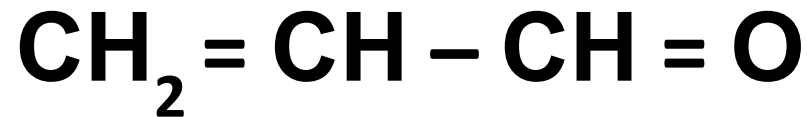


длина связи  $\rightarrow$  0,135 нм    0,148 нм    0,135 нм

Реальная структура молекулы  
с делокализованными  $\pi$ -связями

## Виды сопряжения

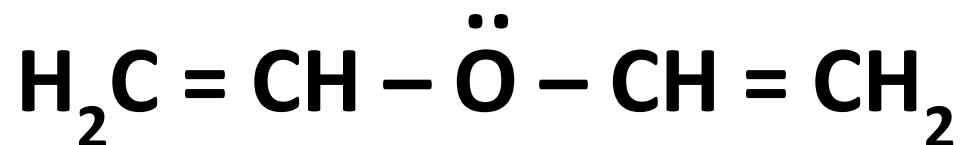
- Система сопряжения может включать гетероатом (O, N)
- **$\pi$ - $\pi$  – сопряжение** с гетероатомом в цепи осуществляется в карбонильных соединениях, например акролеине:



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

В результате образуется единое электронное облако из четырех электронов.

- b) **p-π – сопряжение** с открытой цепью сопряжения реализуется в молекуле дивинилового эфира:



**Электронная пара** атома кислорода участвует в образовании единого **шести π – электронного облака** с четырьмя электронами атомов углерода.



## 2. Ароматичность

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

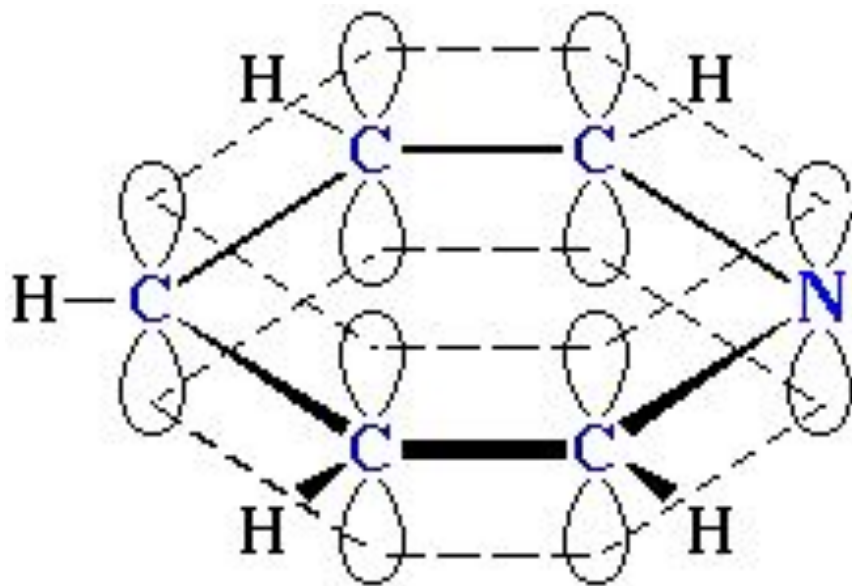
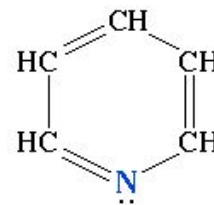
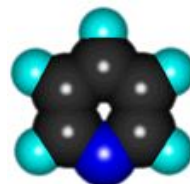
**Бензол  $C_6H_6$**  является ароматическим соединением, т.к. отвечает критериям ароматичности (Хюккель, 1931г.):

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

## Ароматичность

Ароматическими могут быть не только карбоциклические, но и гетероциклические соединения, например:

### 1) Пиридин ( $\pi$ - $\pi$ – сопряжение)



или

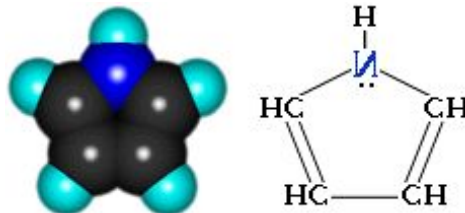


## Ароматичность

- В пиридиновом атоме азота, находящемся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, две гибридные орбитали участвуют в образовании  $\sigma$ -связей с двумя атомами углерода. Негибридная  $p_z$ -орбиталь поставляет один электрон в ароматический секстет .
- Неподеленная электронная пара находится на третьей  $sp^2$ -гибридной орбитали и не принимает участие в образовании ароматического секстета.
- Такое электронное состояние атома азота называют пиридиновым.

Ароматичность

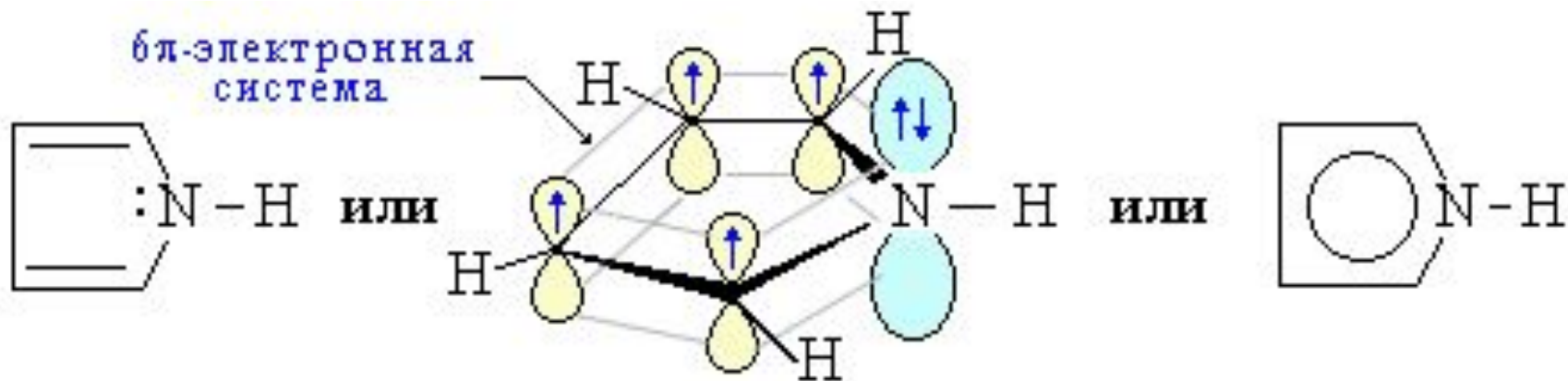
## 2) Пиррол (p-π – сопряжение)



- 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  $p_z$ -орбиталь поставляет **пару электронов** в ароматический секстет.
- Такое электронное состояние атома азота называют **пиррольным**.

## Ароматичность

Пиррол отвечает критериям ароматичности.



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

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

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

### 3. Электронные эффекты заместителей

- **ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ** - это передача электронного влияния заместителя по цепи сигма – связей.
- 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.
- Заместители, смещающие электронную плотность по цепи сигма – связей в свою сторону, проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I). Это электроноакцепторные заместители (**ЭА**). Они снижают электронную плотность в углеродной цепи. (-ОН; -NH<sub>2</sub>; -COOH; -СОН; галогены)



## *Электронные эффекты заместителей*

- Заместители, смещающие электронную плотность от себя в сторону углеродной цепи, проявляют положительный индуктивный эффект (+I).
- Это электронодонорные (**ЭД**) заместители, например, **радикалы метил и этил, металлы натрий, калий и др.**



- **Мезомерный эффект** – это передача электронного влияния заместителя по сопряжённой системе.
- Действие мезомерного эффекта заместителей проявляется как в открытых, так и замкнутых системах.
- **Заместители, содержащие кратные связи** (*карбоксильная и карбонильная группы, сульфогруппа, нитрогруппа и др.*), вступая в π,π-сопряжение с сопряжённой системой и оттягивая электронную плотность в свою сторону, снижают её в сопряжённой системе. Они проявляют **отрицательный мезомерный эффект (-M)** .  
Это электроноакцепторные (ЭА) заместители.

- **Заместители, содержащие гетероатом с неподелённой парой электронов** (*гидроксогруппа, аминогруппа, атом хлора и др.*), поставляют пару электронов в сопряжённую систему, вступая с ней в  $p, \pi$ -сопряжение и повышают в ней электронную плотность.
- Они проявляют **положительный мезомерный эффект (+M)** – это **электронодонорные заместители (ЭД)**.
- Графически действие мезомерного эффекта изображают изогнутой стрелкой, начало которой показывает какие ( $\pi$ - или  $p$ -электроны) смещаются, а конец – связь или атом, к которым смещается электронная плотность.

## *Электронные эффекты заместителей*

- В молекулах ряда органических соединений индуктивный и мезомерный эффекты заместителей, действуют одновременно, либо однонаправленно
- В основном мезомерный эффект значительно преобладает над индуктивным эффектом.
- У галогенов преобладающим является отрицательный индуктивный эффект.
- Таким образом, учитывая перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений, в том числе биологически активных веществ, можно прогнозировать их свойства.