

MUTUAL INFLUENCE  
OF ATOMS AND GROUPS  
IN ORGANIC MOLECULES

V. I. VYSOTSKII

*In the article electronic (inductive and mesomeric) and steric effects and their influence on the properties of organic compounds and path of organic reactions are discussed.*

**В статье обсуждаются электронные (индуктивный и мезомерный) и пространственные эффекты и их влияние на свойства органических соединений и протекание органических реакций.**

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ  
И ГРУПП В ОРГАНИЧЕСКИХ  
МОЛЕКУЛАХ

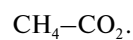
В. И. ВЫСОЦКИЙ

Дальневосточный государственный университет,  
Владивосток

Хорошо известно, что химические свойства атомов элементов изменяются в зависимости от природы связанных с ними атомов. В простейшем случае в ряду



атомы водорода ведут себя совершенно по-разному. В гидриде лития водород выступает как основание — это гидрид-анион  $\text{H}^-$ . В молекуле  $\text{HF}$  водород является положительным концом диполя, в водной среде он образует ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ , то есть соответствует кислоте. В метане водород неспособен образовывать ионы. Чтобы показать, что такое влияние взаимно, посмотрим, чем отличаются атомы углерода в метане и диоксиде углерода:



Если атом углерода в молекуле  $\text{CO}_2$  легко присоединяет, например, металлоорганические соединения



то углерод в метане совершенно инертен по отношению к металлоорганике.

Влиять друг на друга могут и непосредственно несвязанные друг с другом атомы. В исследовании этого явления исключительную роль сыграли отечественные химики, в первую очередь В.В. Марковников (1837–1904). Но еще до В.В. Марковникова на взаимное влияние несвязанных атомов обратил внимание создатель теории химического строения А.М. Бутлеров (1828–1886). В “Лекциях по органической химии” он замечает: “Там, где мы имели частицы галоида в двух состояниях, одну в соединении с углем (атомом углерода. — *В.В.*) окисленным, другую с углем гидрогенизированным, то результаты совершенно различны; например, имеем уксусный альдегид, заместим атом водорода в альдегидной группе и атом водорода в метильной:  $\text{CH}_2\text{ClCOCl}$ . В этом случае два хлора оказывают совершенно различные отношения: если действовать на это соединение водою, то первый выделяется очень легко, второй — только при большем количестве воды и после продолжительного кипячения”.

Совершенно очевидно, что на высокую подвижность атома хлора в группировке  $\text{COCl}$  влияет

несвязанный непосредственно с ним кислород. Примеров подобного взаимодействия можно привести множество. Так, основность азота существенно уменьшается при переходе от этиламина  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  к ацетамиду  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$  и т.п.

Формы взаимного влияния атомов и групп в молекулах органических соединений могут быть различными. Атом или группа атомов могут влиять на распределение электронной плотности в молекуле, тогда говорят об электронных эффектах. Поскольку атомы или их группы занимают определенный объем в пространстве и, следовательно, могут экранировать или дезэкранировать другие атомы или группы, можно говорить о пространственных или стерических эффектах. Как те, так и другие эффекты могут влиять на химические свойства веществ, например на скорость или направление реакций.

### ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Если положительный или отрицательный заряд “передается” (делокализуется) по цепочке атомов за счет электростатической индукции, то такой электронный эффект называется индуктивным и обозначается латинской буквой *I*. Заместитель может быть электроотрицательным атомом и оттягивать на себя электронную плотность, в этом случае говорят об отрицательном индуктивном эффекте ( $-I$ ). К числу элементов, обнаруживающих отрицательный индуктивный эффект в углеродной цепочке, относятся, например, галогены или аммонийный катион. Электроположительный атом обладает положительным индуктивным эффектом ( $+I$ ); к числу таких атомов относятся щелочные металлы. Принято также считать, что положительный индуктивный эффект присущ алкильным группам. Индуктивный эффект важен для объяснения поведения  $\sigma$ -электронных систем, он довольно быстро затухает при передаче по цепочке атомов. Классическим примером действия индуктивного эффекта является изменение кислотности масляной кислоты и трех хлормасляных кислот:

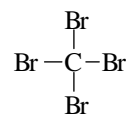
Кислота	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,8
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2,8
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4,0
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4,5

Наиболее резкий скачок кислотности происходит при переходе от масляной к  $\alpha$ -хлормасляной кислоте, в молекуле которой атом хлора наиболее близок к карбоксильному кислороду, разница в кислотности составляет два порядка;  $\gamma$ -хлормасляная кислота уже несущественно превосходит масляную кислоту по кислотности (всего лишь вдвое).

Увеличение числа электроотрицательных атомов увеличивает силу карбоновых кислот:

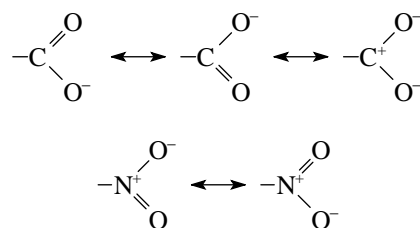
Кислота	$pK_a$
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4,7
$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	2,9
$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	1,3
$\text{CCl}_3\text{COOH}$	0,7

Второй вид электронных эффектов – так называемый мезомерный эффект. Для понимания сущности этого эффекта предварительно следует рассмотреть понятие делокализации связей. Считается, что в молекулах, где атомы связаны только  $\sigma$ -связями, например в тетрабромметане:



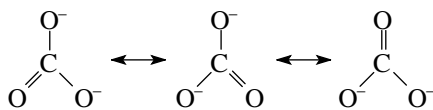
электронные пары локализованы на связях C–Br, то есть в этой молекуле имеются четыре независимых  $\sigma$ -электронных облака. Такое описание связей в молекуле тетрабромметана позволяет удовлетворительно описать его свойства. Однако стоит перейти к рассмотрению систем, включающих  $\pi$ -связи и неподеленные электронные пары, как эта модель окажется недостаточной. Например, в анионе карбоновой кислоты оба расстояния C–O одинаковы, значит, и характер связывания атомов углерода и кислорода должен быть одинаков. В нитросоединениях также равными оказываются расстояния N–O, хотя, казалось бы, один атом кислорода присоединен к азоту двойной связью, а второй – донорно-акцепторной.

Решение проблемы было предложено американским химиком Лайнусом Полингом, предложившим для использования термин “резонанс”. В данном случае этот термин имеет иное содержание, чем в физике. Для упомянутых карбоксилат-аниона и нитрогруппы могут быть написаны следующие формулы:

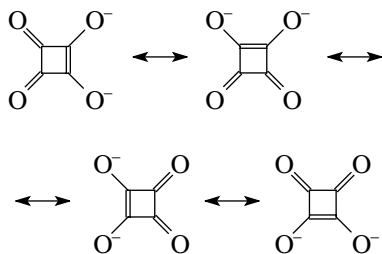


Эти формулы отличаются друг от друга тем, что атом кислорода в одной из них соединен с соседним атомом простой связью, а во второй – двойной связью. Третья формула карбоксилат-аниона не содержит кратных связей, зато атомы в ней имеют три заряда: два отрицательных и один положительный. Каждая из этих формул называется предельной или резонансной структурой. Стрелка с двумя острыми концами, стоящая между двумя предельными структурами, означает, что реальное распределение электронной плотности, отвечающее реальной молекуле, резонансному гибриду, – среднее между

этим структурами. Из этого следует, что электронные облака  $\pi$ -связи и неподеленной электронной пары кислорода делокализованы и охватывают три атома: два атома кислорода и один атом углерода в карбоксилат-анионе и два атома кислорода и один атом азота в нитрогруппе. Резонансный гибрид обладает меньшим запасом энергии, нежели любая предельная структура: чем больше предельных структур возможно написать (то есть чем более делокализованы электронные облака), тем большим оказывается выигрыш энергии. Он еще более увеличивается, если предельные структуры одинаковы, как, например, в карбонат-анионе

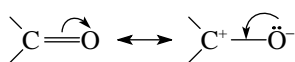


или в дианионе квадратной кислоты:



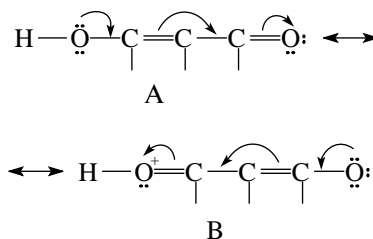
При написании резонансных формул следует соблюдать некоторые правила. Во-первых, нельзя перемещать ядра атомов. Во-вторых, для элементов второго периода число электронов на внешней электронной оболочке не может быть более восьми. В-третьих, число разделенных зарядов в резонансной формуле должно быть минимальным, поэтому формула карбоксилат-аниона с одним положительным и двумя отрицательными зарядами не может считаться правильной и должна быть исключена из рассмотрения. Естественно, что  $p$ -электронные облака, образующие  $\pi$ -связи, наилучшим образом взаимодействуют, когда их оси параллельны. Из этого следует, что резонанс наиболее четко проявляется в плоских молекулах.

Посмотрим теперь, как проявляется резонанс в карбонильной группе, одной из важнейших функциональных групп,



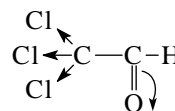
Смещение электронной пары показано изогнутой стрелкой, начинающейся у той электронной пары, которая сдвигается, и заканчивающейся там, куда эта электронная пара перемещается. В левой формуле  $\pi$ -электронная пара перемещается на кислород. Если бы это перемещение было полным, атом углерода оказался бы окруженным шестью электронами (незаполненная электронная оболочка!) и приобрел бы положительный заряд; атом кислорода приобрел бы отрицательный заряд, но остался бы окруженным электронным октетом. Такая

ситуация показана в правой формуле. Естественно, что атом с незаполненной электронной оболочкой стремится ее заполнить (показано стрелкой). Следовательно, реальное распределение электронов в карбонильной группе таково, что атом углерода испытывает некоторый электронный дефицит. Карбонильная группа, таким образом, является акцептором электронов, говорят, что она обладает отрицательным мезомерным эффектом  $-M$ . Подобно карбонильной, отрицательным мезомерным эффектом обладают цианогруппа, нитрогруппа и некоторые другие. Напротив, атомы, несущие на себе неподеленные электронные пары и являющиеся донорами электронов, обладают положительным мезомерным эффектом  $+M$ .  $\pi$ -Электронная пара этиленовой связи весьма подвижна, поэтому она может обладать как положительным, так и отрицательным мезомерным эффектом. Обладая этими знаниями, можно описать действие электронных эффектов в молекуле с предельными структурами А и В:

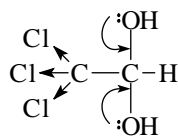


Поскольку в формуле В левый атом кислорода несет положительный заряд, можно предположить, что он легко будет отдавать протон. Действительно, соединение это является более сильной кислотой, чем обычный спирт, как это следовало бы только из формулы А.

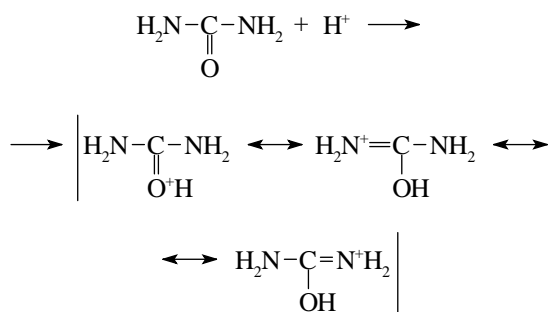
Использование модели электронных эффектов позволяет объяснить многие явления в органической химии. Хорошо известно, например, что две гидроксильные группы обычно не могут находиться у одного углеродного атома. Однако есть и исключения, наиболее известным из которых является хлоральгидрат  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ , стабильное кристаллическое вещество. При нагревании он, правда, теряет воду, образуя хлораль  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ , но последний легко гидратируется при комнатной температуре



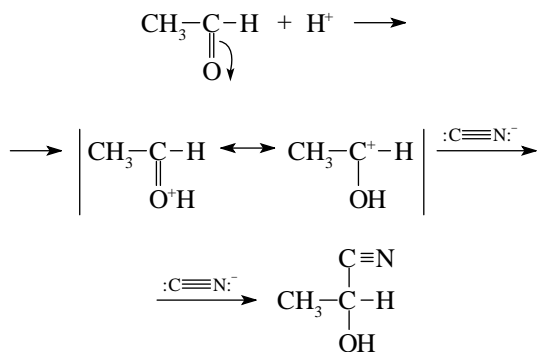
В молекуле хлорала два отрицательных эффекта – индуктивный хлора и мезомерный кислорода карбонильной группы – создают ситуацию, когда непосредственно связанными оказываются два электрондефицитных атома углерода. Такая ситуация энергетически невыгодна. Напротив, в молекуле хлоральгидрата отрицательный индуктивный эффект хлора компенсирован положительным мезомерным эффектом двух гидроксильных групп, в результате молекула стабилизируется:



Другой пример, иллюстрирующий пользу применения модели электронных эффектов, — объяснение основности мочевины. Известно, что это вещество, водные растворы которого имеют нейтральную реакцию, образует соли с одним эквивалентом кислоты. Протон в этих солях присоединен не к азоту, как это можно было предположить, а к кислороду. В этом случае происходит делокализация положительного заряда и катион оказывается устойчивым:



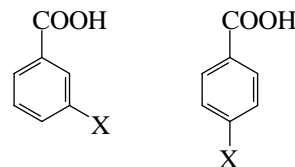
Пользуясь моделью электронных эффектов, можно предсказать направление реакции. В качестве примера обсудим взаимодействие уксусного альдегида с синильной кислотой. Карбонильная группа альдегида обладает отрицательным мезомерным эффектом; протонирование карбонильного кислорода лишь увеличивает деформацию электронного облака



В результате атом углерода карбонильной группы становится координационно ненасыщенным, внешняя электронная оболочка его заполнена не полностью. Цианид-анион, напротив, электронно-избыточен, на углеродном атоме в нем имеется неподеленная электронная пара. Логично допустить, что именно она заполнит электронный пробел карбонильного углерода. При этом должен образоваться циангидрин уксусного альдегида, такая реакция протекает и в действительности.

Можно ли количественно оценить электронные эффекты? Оказывается, да. Поскольку электронные эффекты влияют на силу карбоновых кислот, а определение константы диссоциации карбоновой

кислоты — довольно простая операция, то, сравнивая константы диссоциации замещенных карбоновых кислот, можно сделать заключение и о величине электронного эффекта. Рассмотрим ситуацию, складывающуюся в молекулах мета- и пара-замещенных бензойных кислот



В молекуле мета-изомера заместитель X не сопряжен с карбоксильной группой. Следовательно, он может воздействовать на диссоциацию лишь индуктивным эффектом. Заместитель, находящийся в пара-положении, сопряжен с карбоксильной группой, так и влияет на диссоциацию как индуктивным, так и мезомерным эффектом. Однако следует заметить, что влияние индуктивного эффекта здесь невелико, поскольку заместитель удален от карбоксильной группы дальше, чем в мета-положении. Сравним константы диссоциации некоторых замещенных бензойных кислот (табл. 1).

Сравнение данных табл. 1 позволяет заметить, например, что метоксильная группа в пара-положении ослабляет кислотность ( $6,27 > 3,38$ ), а в мета-положении усиливает ( $6,27 < 8,17$ ). Значит, метоксил обладает отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектом. Сравнивая константы диссоциации пара-нитробензойной (37,0) и пара-хлорбензойной (10,5) кислот, мы видим, что отрицательный эффект нитрогруппы больше. Лучше, однако, сравнивать не сами константы диссоциации, а логарифм отношения константы диссоциации замещенной бензойной кислоты к константе диссоциации незамещенной бензойной кислоты. Получающаяся при этом величина характеризует электронный эффект заместителя. По предложению Гаммета она обозначается буквой  $\sigma$ . Нетрудно видеть, что отрицательные эффекты будут характеризоваться положительной константой  $\sigma$  и наоборот. В табл. 2 приведены некоторые значения констант  $\sigma$ .

Из табл. 2 следует, что гидроксильная группа обладает отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектом, что отрицательный индуктивный эффект у нее несколько больше, чем метоксила, но меньше, чем у фтора. Нитрогруппа обладает значительными по модулю отрицательными индуктивным и мезомерным эффектами. Таким

**Таблица 1.** Константы диссоциации ( $10^5 K$ ) некоторых замещенных бензойных кислот в воде при  $25^\circ\text{C}$

Положение заместителя	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	F	Cl	NO <sub>2</sub>
мета-	6,27	5,35	8,17	13,6	14,8	32,1
пара-	6,27	4,24	3,38	7,22	10,5	37,0

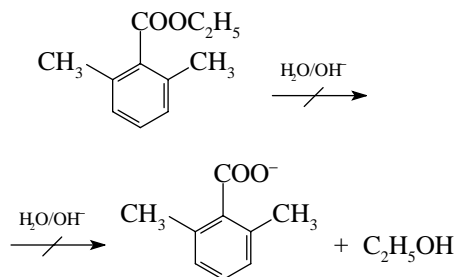
образом, представления об индуктивном и мезомерном эффектах позволяют лучше разобраться в механизме взаимного влияния атомов и групп в молекуле органического соединения.

**Таблица 2**

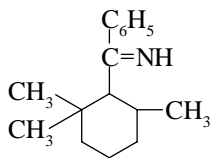
Заместитель	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$
H	0,0	0,0
OH	+0,121	-0,37
OCH <sub>3</sub>	+0,115	-0,268
CH <sub>3</sub>	-0,069	-0,170
F	+0,337	+0,062
Cl	+0,373	+0,227
NO <sub>2</sub>	+0,710	+0,778

### ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Давно известно, что эфиры орто-, орто'-дизамещенных бензойных кислот гидролизуются с чрезвычайным трудом

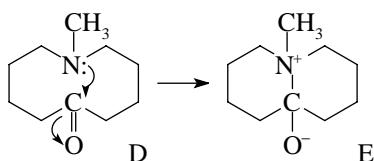


Очевидно, в этом случае метильные группы так плотно экранируют сложноэфирную, что реагент не в состоянии к ней приблизиться. Другой пример – необычайная устойчивость к гидролизу имина С



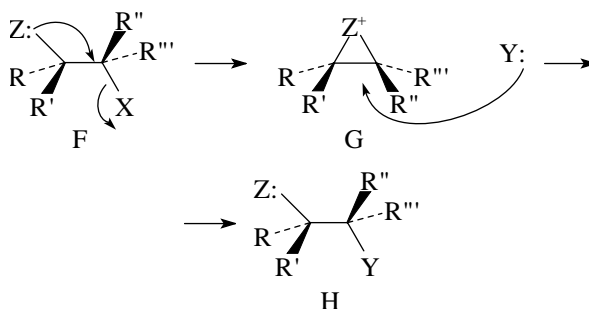
Обычно соединения со связью C=NH гидролизуются просто водой. Соединение С не гидролизуются при кипячении в течение 8–10 ч с концентрированной соляной кислотой, 33%-ным водным или 10%-ным спиртовым раствором едкого кали и не изменяется при часовом нагревании с концентрированной серной кислотой при 100°C.

Другой пример связан с взаимодействием функциональных групп через пространство. В ИК-спектре аминокетона D полоса поглощения карбонильной группы отсутствует. Это объясняется трансанулярным взаимодействием



В результате образуется биполярный ион E.

Иногда пространственно близкая группа участвует в реакции, протекающей по соседнему реакционному центру. Например, функциональная группа Z, обладающая неподеленной электронной парой, может влиять на ход замещения группы X в молекуле соединения F таким образом, что образуется нестойкое промежуточное соединение G. Трехчленный цикл в нем легко расщепляется при подходе реагента Y



В этом случае говорят, что группа Z оказывает анхимерное содействие. В приведенном примере результатом его является сохранение конфигурации атома углерода, у которого происходит замещение (продукт H).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Понимание механизма взаимного влияния атомов и групп в молекулах органических соединений позволило исследователям лучше разобраться в многообразии их свойств и предсказать новые реакции. Приведенные в статье сведения лишь эскиз, годный для первого знакомства с предметом. Рекомендуемая литература позволит читателю ближе познакомиться с тем, как атомы и группы в молекулах влияют друг на друга и определяют свойства веществ.

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А.М. Лекции органической химии. М.: Наука, 1990. 624 с. (Науч. наследство; Т. 18).
2. Марч Дж. Органическая химия. М.: Мир, 1987–1988. Т. 1–4.
3. Робертс Дж., Касерно М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 2. 888 с.
4. Streitwieser A., Heathcock C.H., Kosower E.M. Introduction to Organic Chemistry. N. Y.: Macmillan, 1992. 1256 p. + App.

\* \* \*

Владимир Иванович Высоцкий, зав. кафедрой органической химии Дальневосточного государственного университета, действительный член Академии естественных наук, доктор химических наук. Автор более 140 научных работ и нескольких изобретений. Область научных интересов: тонкий органический синтез, химия фосфорорганических соединений. За достижения в области органического синтеза удостоен медали Густава Ванана от Латвийской академии наук.