

# СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

**Дуванова Татьяна Викторовна,  
учитель химии высшей квалификационной  
категории**

Саратов, 2017



# Виды химической связи

Виды химической связи

Ковалентная

Ионная

Металлическая

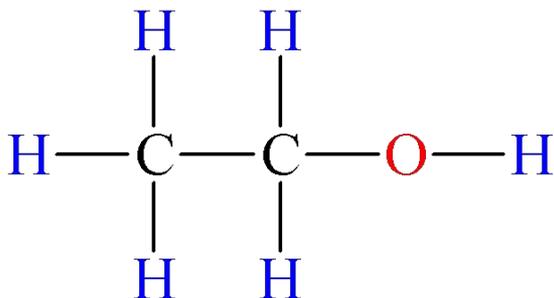
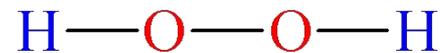
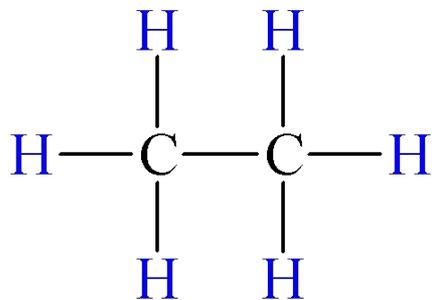
Водородная

Неполярная

Полярная

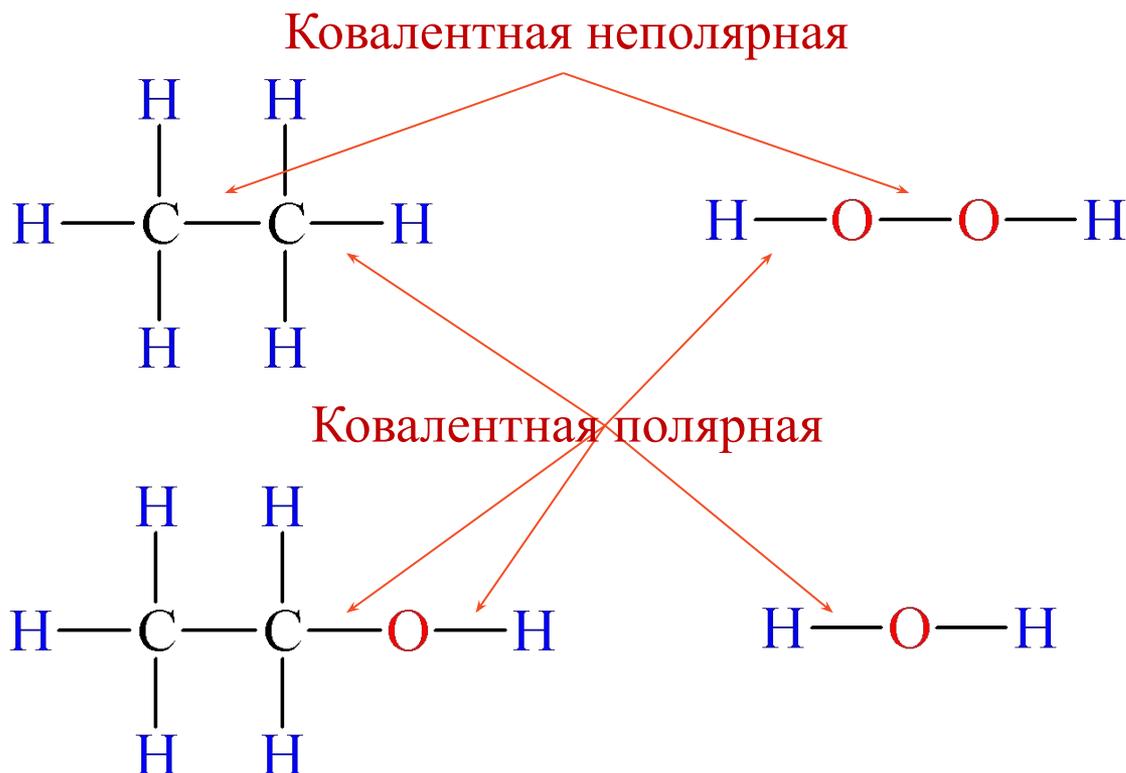
# Виды химической связи

Какие виды химических связей есть в следующих соединениях?



# Виды химической связи

Какие виды химических связей есть в следующих соединениях?



# Что такое электроотрицательность?

- это свойство, характеризующее способность атома того или элемента притягивать электроны

# Как изменяется электроотрицательность элементов в ПСХЭ Д.И. Менделеева?

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	(H)							<b>H</b> <sup>1</sup> Водород 1,00797	<b>He</b> <sup>2</sup> Гелий 4,0026	Обозначение элемента	Атомный номер			
II	2	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	<b>Be</b> <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	<b>B</b> <sup>5</sup> Бор 10,811	<b>C</b> <sup>6</sup> Углерод 12,01115	<b>N</b> <sup>7</sup> Азот 14,0067	<b>O</b> <sup>8</sup> Кислород 15,9994	<b>F</b> <sup>9</sup> Фтор 18,9984	<b>Ne</b> <sup>10</sup> Неон 20,179	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	Относительная атомная масса				
III	3	<b>Na</b> <sup>11</sup> Натрий 22,9898	<b>Mg</b> <sup>12</sup> Магний 24,305	<b>Al</b> <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	<b>Si</b> <sup>14</sup> Кремний 28,086	<b>P</b> <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	<b>S</b> <sup>16</sup> Сера 32,064	<b>Cl</b> <sup>17</sup> Хлор 35,453	<b>Ar</b> <sup>18</sup> Аргон 39,948						
IV	4	<b>K</b> <sup>19</sup> Калий 39,102	<b>Ca</b> <sup>20</sup> Кальций 40,08	21 44,956 <b>Sc</b> Скандий	22 47,90 <b>Ti</b> Титан	23 50,942 <b>V</b> Ванадий	24 51,996 <b>Cr</b> Хром	25 54,9380 <b>Mn</b> Марганец	26 55,847 <b>Fe</b> Железо	27 58,9330 <b>Co</b> Кобальт	28 58,71 <b>Ni</b> Никель				
	5	29 63,546 <b>Cu</b> Медь	30 65,37 <b>Zn</b> Цинк	<b>Ga</b> <sup>31</sup> Галлий 69,72	<b>Ge</b> <sup>32</sup> Германий 72,59	<b>As</b> <sup>33</sup> Мышьяк 74,9216	<b>Se</b> <sup>34</sup> Селен 78,96	<b>Br</b> <sup>35</sup> Бром 79,904	<b>Kr</b> <sup>36</sup> Криптон 83,80						
V	6	<b>Rb</b> <sup>37</sup> Рубидий 85,47	<b>Sr</b> <sup>38</sup> Стронций 87,62	39 88,905 <b>Y</b> Иттрий	40 91,22 <b>Zr</b> Цирконий	41 92,906 <b>Nb</b> Ниобий	42 95,94 <b>Mo</b> Молибден	43 [99] <b>Tc</b> Технеций	44 101,07 <b>Ru</b> Рутений	45 102,905 <b>Rh</b> Родий	46 106,4 <b>Pd</b> Палладий				
	7	47 107,868 <b>Ag</b> Серебро	48 112,40 <b>Cd</b> Кадмий	<b>In</b> <sup>49</sup> Индий 114,82	<b>Sn</b> <sup>50</sup> Олово 118,69	<b>Sb</b> <sup>51</sup> Сурьма 121,75	<b>Te</b> <sup>52</sup> Теллур 127,60	<b>I</b> <sup>53</sup> Иод 126,9044	<b>Xe</b> <sup>54</sup> Ксенон 131,30						
VI	8	<b>Cs</b> <sup>55</sup> Цезий 132,905	<b>Ba</b> <sup>56</sup> Барий 137,34	57 138,91 <b>La*</b> Лантан	72 178,49 <b>Hf</b> Гафний	73 180,948 <b>Ta</b> Тантал	74 183,85 <b>W</b> Вольфрам	75 186,2 <b>Re</b> Рений	76 190,2 <b>Os</b> Осмий	77 192,2 <b>Ir</b> Иридий	78 195,09 <b>Pt</b> Платина				
	9	79 196,967 <b>Au</b> Золото	80 200,59 <b>Hg</b> Ртуть	<b>Tl</b> <sup>81</sup> Таллий 204,37	<b>Pb</b> <sup>82</sup> Свинец 207,19	<b>Bi</b> <sup>83</sup> Висмут 208,980	<b>Po</b> <sup>84</sup> Полоний [210]*	<b>At</b> <sup>85</sup> Астат [210]	<b>Rn</b> <sup>86</sup> Радон [222]						
VII	10	<b>Fr</b> <sup>87</sup> Франций [223]	<b>Ra</b> <sup>88</sup> Радий [226]	89 [227] <b>Ac**</b> Актиний	104 [261] <b>Rf</b> Резерфордий	105 [262] <b>Db</b> Дубний	106 [263] <b>Sg</b> Сиборгий	107 [262] <b>Bh</b> Борий	108 [265] <b>Hs</b> Хассий	109 [266] <b>Mt</b> Мейтнерий	110				
		Лантаноиды* 58 140,12 <b>Ce</b> Церий	59 140,907 <b>Pr</b> Празеодим	60 144,24 <b>Nd</b> Неодим	61 [147]* <b>Pm</b> Прометий	62 150,35 <b>Sm</b> Самарий	63 151,96 <b>Eu</b> Европий	64 157,25 <b>Gd</b> Гадолиний	65 158,924 <b>Tb</b> Тербий	66 162,50 <b>Dy</b> Диспрозий	67 164,930 <b>Ho</b> Гольмий	68 167,26 <b>Er</b> Эрбий	69 168,934 <b>Tm</b> Тулий	70 173,04 <b>Yb</b> Иттербий	71 174,97 <b>Lu</b> Лютеций
		Актиноиды** 90 232,038 <b>Th</b> Торий	91 [231] <b>Pa</b> Протактиний	92 238,03 <b>U</b> Уран	93 [237] <b>Np</b> Нептуний	94 [244] <b>Pu</b> Плутоний	95 [243] <b>Am</b> Америций	96 [247] <b>Cm</b> Кюрий	97 [247] <b>Bk</b> Берклий	98 [252]* <b>Cf</b> Калифорний	99 [254] <b>Es</b> Эйнштейний	100 [257] <b>Fm</b> Фермий	101 [257] <b>Md</b> Менделевий	102 [255] <b>No</b> Нобелий	103 [256] <b>Lr</b> Лоуренсий

# Как изменяется электроотрицательность элементов в ПСХЭ Д.И. Менделеева?

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ										
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
I	1	(H)							<b>H</b> <sup>1</sup> Водород 1,00797	<b>He</b> <sup>2</sup> Гелий 4,0026	Обозначение элемента Атомный номер	
II	2	<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939	<b>Be</b> <sup>4</sup> Бериллий 9,0122	<b>B</b> <sup>5</sup> Бор 10,811	<b>C</b> <sup>6</sup> Углерод 12,01115	<b>N</b> <sup>7</sup> Азот 14,0067	<b>O</b> <sup>8</sup> Кислород 15,9994	<b>F</b> <sup>9</sup> Фтор 18,9984	<b>Ne</b> <sup>10</sup> Неон 20,179	<table border="1"> <tr> <td><b>Li</b><sup>3</sup> Литий 6,939</td> </tr> </table>		<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939
<b>Li</b> <sup>3</sup> Литий 6,939												
III	3	<b>Na</b> <sup>11</sup> Натрий 22,9898	<b>Mg</b> <sup>12</sup> Магний 24,305	<b>Al</b> <sup>13</sup> Алюминий 26,9815	<b>Si</b> <sup>14</sup> Кремний 28,086	<b>P</b> <sup>15</sup> Фосфор 30,9738	<b>S</b> <sup>16</sup> Сера 32,064	<b>Cl</b> <sup>17</sup> Хлор 35,453	<b>Ar</b> <sup>18</sup> Аргон 39,948	Относительная атомная масса		
IV	4	<b>K</b> <sup>19</sup> Калий 39,102	<b>Ca</b> <sup>20</sup> Кальций 40,08	<b>Sc</b> <sup>21</sup> Скандий 44,956	<b>Ti</b> <sup>22</sup> Титан 47,90	<b>V</b> <sup>23</sup> Ванадий 50,942	<b>Cr</b> <sup>24</sup> Хром 51,996	<b>Mn</b> <sup>25</sup> Марганец 54,9380	<b>Fe</b> <sup>26</sup> Железо 55,847	<b>Co</b> <sup>27</sup> Кобальт 58,9330	<b>Ni</b> <sup>28</sup> Никель 58,71	
	5	<b>Cu</b> <sup>29</sup> Медь 63,546	<b>Zn</b> <sup>30</sup> Цинк 65,37	<b>Ga</b> <sup>31</sup> Галлий 69,72	<b>Ge</b> <sup>32</sup> Германий 72,59	<b>As</b> <sup>33</sup> Мышьяк 74,9216	<b>Se</b> <sup>34</sup> Селен 78,96	<b>Br</b> <sup>35</sup> Бром 79,904	<b>Kr</b> <sup>36</sup> Криптон 83,80			
V	6	<b>Rb</b> <sup>37</sup> Рубидий 85,47	<b>Sr</b> <sup>38</sup> Стронций 87,62	<b>Y</b> <sup>39</sup> Иттрий 88,905	<b>Zr</b> <sup>40</sup> Цирконий 91,22	<b>Nb</b> <sup>41</sup> Ниобий 92,906	<b>Mo</b> <sup>42</sup> Молибден 95,94	<b>Tc</b> <sup>43</sup> Технеций [99]	<b>Ru</b> <sup>44</sup> Рутений 101,07	<b>Rh</b> <sup>45</sup> Родий 102,905	<b>Pd</b> <sup>46</sup> Палладий 106,4	
	7	<b>Ag</b> <sup>47</sup> Серебро 107,868	<b>Cd</b> <sup>48</sup> Кадмий 112,40	<b>In</b> <sup>49</sup> Индий 114,82	<b>Sn</b> <sup>50</sup> Олово 118,69	<b>Sb</b> <sup>51</sup> Сурьма 121,75	<b>Te</b> <sup>52</sup> Теллур 127,60	<b>I</b> <sup>53</sup> Иод 126,9044	<b>Xe</b> <sup>54</sup> Ксенон 131,30			
VI	8	<b>Cs</b> <sup>55</sup> Цезий 132,905	<b>Ba</b> <sup>56</sup> Барий 137,34	<b>La*</b> <sup>57</sup> Лантан 138,91	<b>Hf</b> <sup>72</sup> Гафний 178,49	<b>Ta</b> <sup>73</sup> Тантал 180,948	<b>W</b> <sup>74</sup> Вольфрам 183,85	<b>Re</b> <sup>75</sup> Рений 186,2	<b>Os</b> <sup>76</sup> Осмий 190,2	<b>Ir</b> <sup>77</sup> Иридий 192,2	<b>Pt</b> <sup>78</sup> Платина 195,09	
	9	<b>Au</b> <sup>79</sup> Золото 196,967	<b>Hg</b> <sup>80</sup> Ртуть 200,59	<b>Tl</b> <sup>81</sup> Таллий 204,37	<b>Pb</b> <sup>82</sup> Свинец 207,19	<b>Bi</b> <sup>83</sup> Висмут 208,980	<b>Po</b> <sup>84</sup> Полоний [210]*	<b>At</b> <sup>85</sup> Астат [210]	<b>Rn</b> <sup>86</sup> Радон [222]			
VII	10	<b>Fr</b> <sup>87</sup> Франций [223]	<b>Ra</b> <sup>88</sup> Радий [226]	<b>Ac**</b> <sup>89</sup> Актиний [227]	<b>Rf</b> <sup>104</sup> Резерфордий [261]	<b>Db</b> <sup>105</sup> Дубний [262]	<b>Sg</b> <sup>106</sup> Сиборгий [263]	<b>Bh</b> <sup>107</sup> Борий [262]	<b>Hs</b> <sup>108</sup> Хассий [265]	<b>Mt</b> <sup>109</sup> Мейтнерий [266]	110	

Лантаноиды*	58 <b>Ce</b> 140,12 Церий	59 <b>Pr</b> 140,907 Празеодим	60 <b>Nd</b> 144,24 Неодим	61 <b>Pm</b> [147]* Прометий	62 <b>Sm</b> 150,35 Самарий	63 <b>Eu</b> 151,96 Европий	64 <b>Gd</b> 157,25 Гадолиний	65 <b>Tb</b> 158,924 Тербий	66 <b>Dy</b> 162,50 Диспрозий	67 <b>Ho</b> 164,930 Гольмий	68 <b>Er</b> 167,26 Эрбий	69 <b>Tm</b> 168,934 Тулий	70 <b>Yb</b> 173,04 Иттербий	71 <b>Lu</b> 174,97 Лютеций
Актиноиды**	90 <b>Th</b> 232,038 Торий	91 <b>Pa</b> [231] Протактиний	92 <b>U</b> 238,03 Уран	93 <b>Np</b> [237] Нептуний	94 <b>Pu</b> [244] Плутоний	95 <b>Am</b> [243] Америций	96 <b>Cm</b> [247] Кюрий	97 <b>Bk</b> [247] Берклий	98 <b>Cf</b> [252]* Калифорний	99 <b>Es</b> [254] Эйнштейний	100 <b>Fm</b> [257] Фермий	101 <b>Md</b> [257] Менделевий	102 <b>No</b> [255] Нобелий	103 <b>Lr</b> [256] Лоуренсий



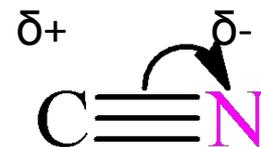
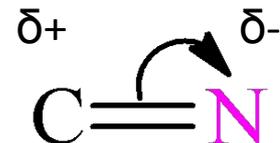
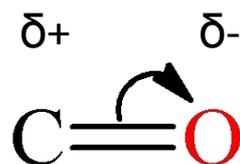
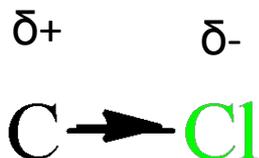
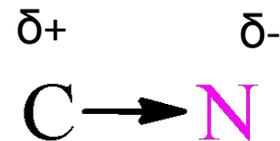
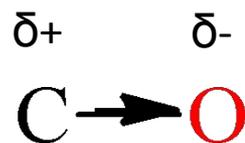
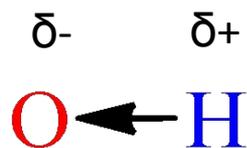
Как Вы думаете, какой заряд сосредоточен на более электроотрицательном атоме в ковалентной полярной связи?

отрицательный

А на менее электроотрицательном?

положительный

*Электронные смещения возникают как в одинарных (простых), так и в двойных (тройных) связях и приводят к возникновению частичных (долевых) зарядов ( $\delta+$ ,  $\delta-$ ) - полярная связь.*



Электронные смещения изображают стрелками: прямой – по  $\sigma$ -связи; изогнутой – (от центра связи к более электроотрицательному атому) – в двойной или тройной связях

*Влияние заместителя (атома или группы атомов) на распределение электронной плотности в органической молекуле описывают с помощью электронных эффектов.*

*Заместитель также испытывает на себе влияние остатка молекулы, к которому он присоединён.*

*Различают:*

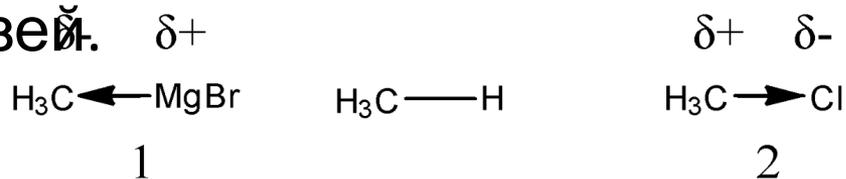
*индуктивный (I);*

*мезомерный (M) эффект;*

*эффект сверхсопряжения (гиперконъюгация,  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение)*

# Индуктивный эффект

**Индуктивный эффект** - это эффект (от латинского *effectus* – действие) поляризующего влияния заместителя, проявляющийся в смещении электронной плотности вдоль  $\sigma$ -связей.



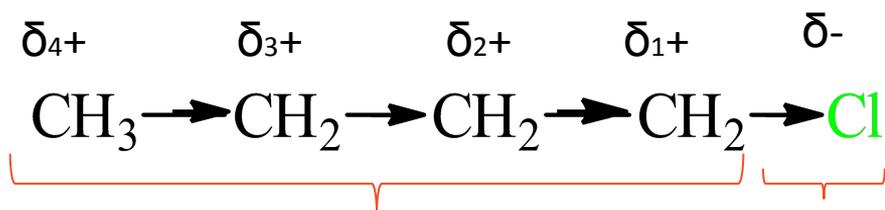
Если заместитель (по сравнению с водородом!!!) **увеличивает** электронную плотность ( $\delta^-$ ) в углеродной цепи атомов, эффект называют **положительным** и обозначают **+I** (донорный заместитель).

Если заместитель оттягивает электроны на себя (акцепторный заместитель), атомы углерода в цепи оказываются заряженными положительно ( $\delta^+$ ), эффект называют **отрицательным** и обозначают **-I**.

То есть **знак эффекта совпадает со знаком заряда**, возникающим на атоме в результате поляризации связи.

# Индуктивный эффект

*Индуктивное влияние заместителя уменьшается с расстоянием!!!, т.е. максимальное воздействие оказывается на атом связанный с электронодонорной или акцепторной группой*



**+I** группы  $\text{C}_4\text{H}_9$

**-I** атома Cl

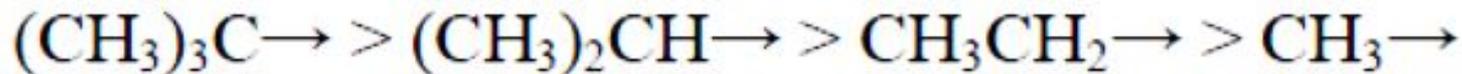
$$\delta_{3+} \ll \delta_{2+} < \delta_{1+}; \delta_{4+} \approx 0$$

# Индуктивный эффект

следует учесть, что в зависимости от типа гибридизации электроотрицательность атома углерода будет отличаться

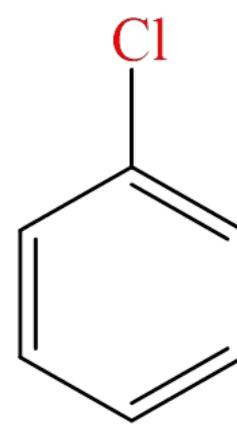
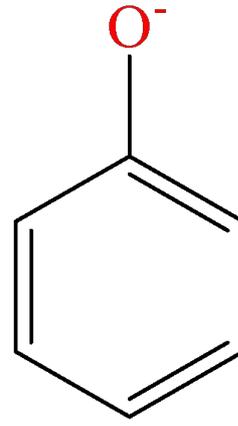
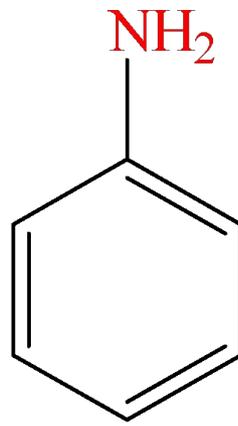
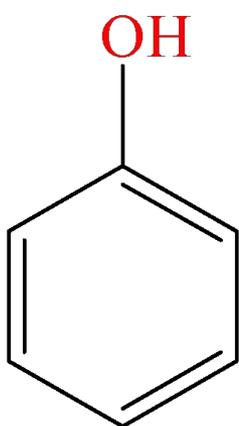
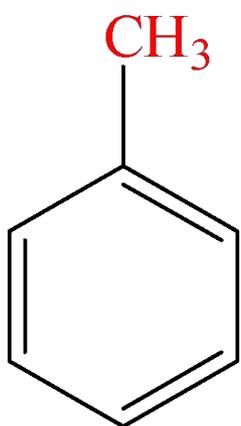


+I – эффект алкильных заместителей уменьшается в ряду:



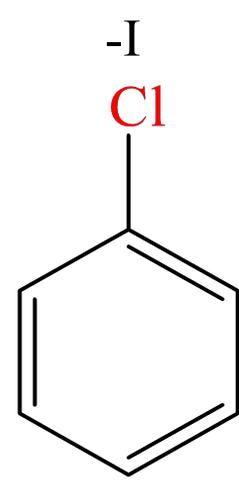
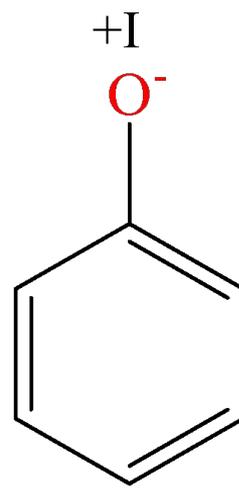
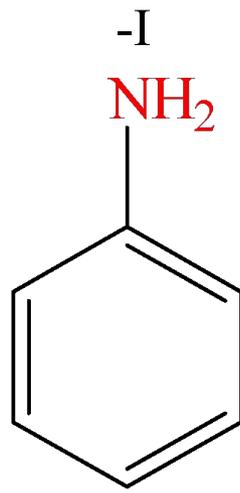
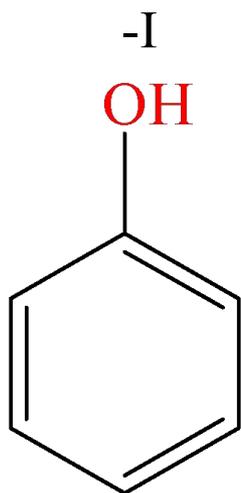
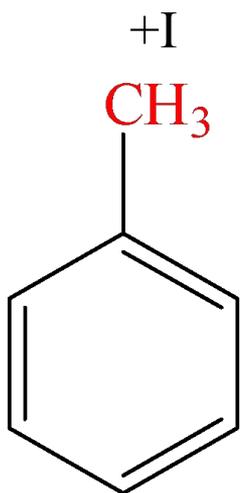
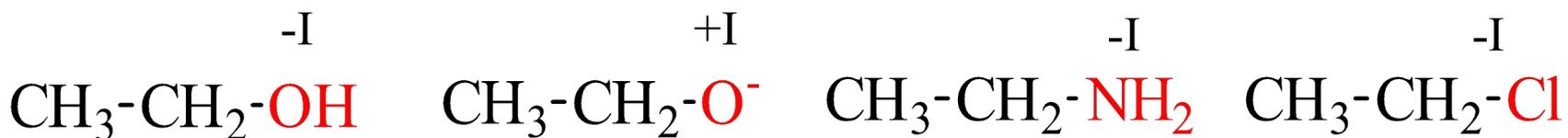
# Задание 1

Укажите, какой индуктивный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



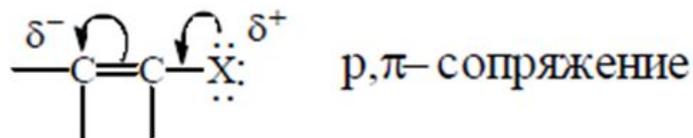
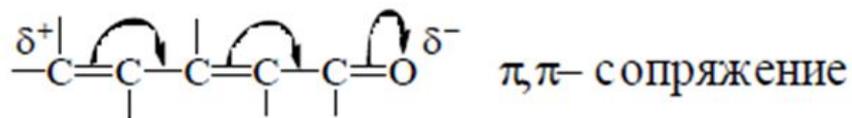
# Задание 1

Укажите какой индуктивный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



# Мезомерный эффект

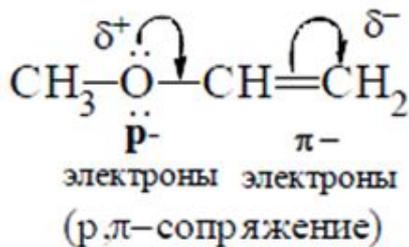
**Мезомерный эффект** - это поляризующее влияние заместителя, проявляющееся в смещении электронов  $\pi$ -связей или неподелённых электронных пар отдельных атомов сопряженной системы (O, S, N)



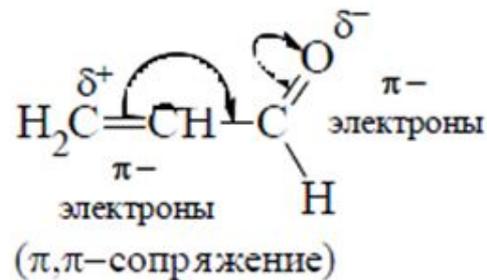
В результате на противоположных концах сопряжённой системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды.

# Мезомерный эффект

Мезомерный эффект проявляется в тех случаях, когда в молекуле имеется **система сопряжённых связей** (π,π или p,π)(только в них!!!), т.е. в алкеновых, полиеновых, алкиновых, ароматических и гетероциклических соединениях



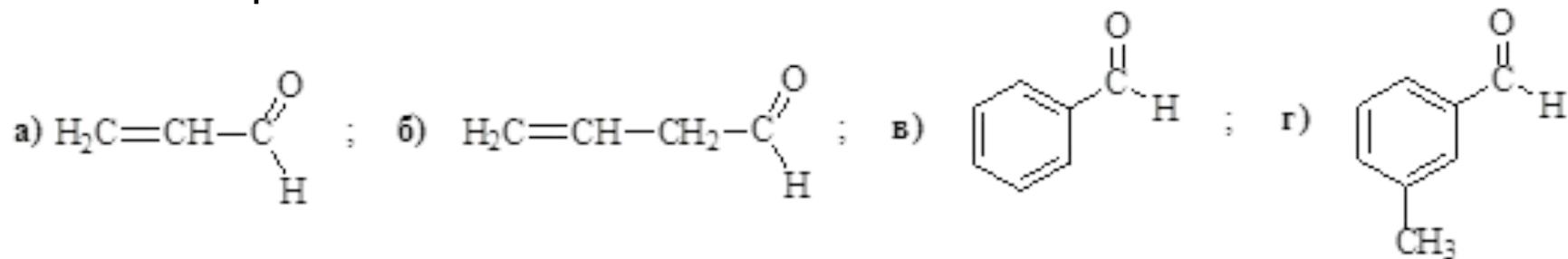
p-электроны атома кислорода группы  $\text{CH}_3\text{O}$ -находятся в сопряжении с π-связью углеродной цепи



π-электроны альдегидной группы находятся в сопряжении с π-связью углеродной цепи

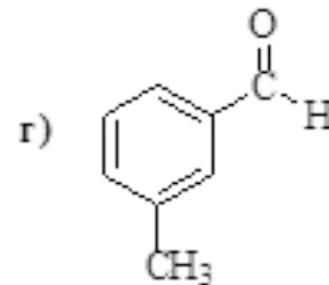
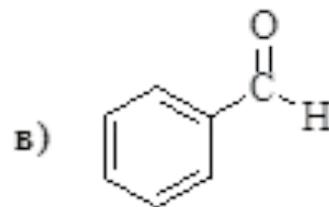
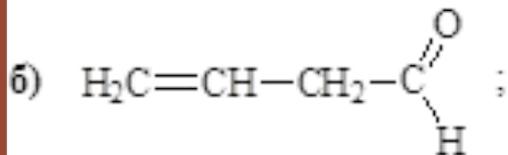
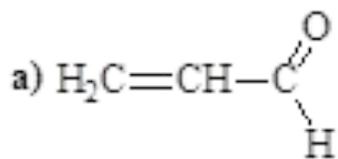
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



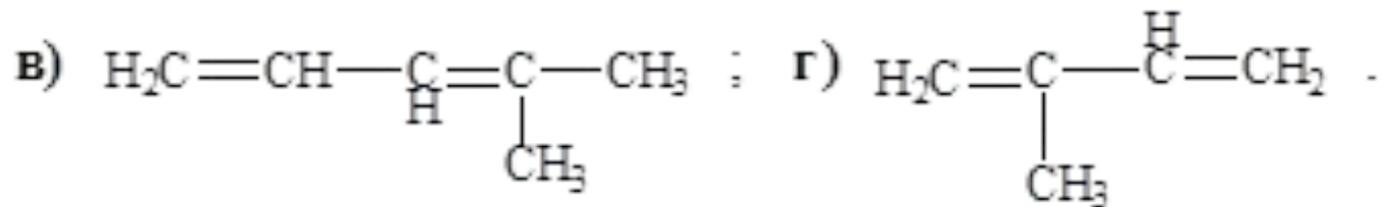
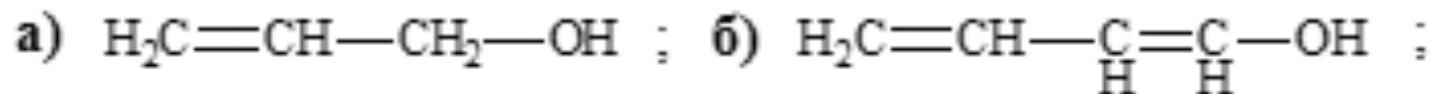
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



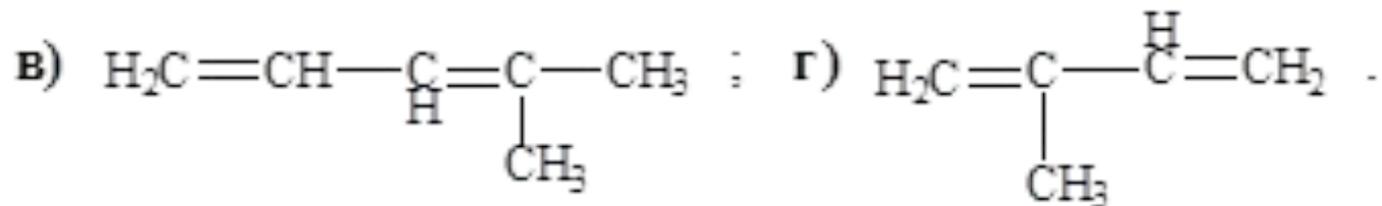
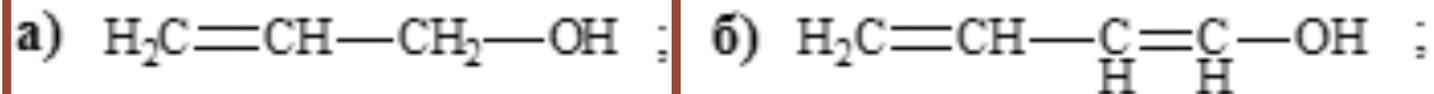
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



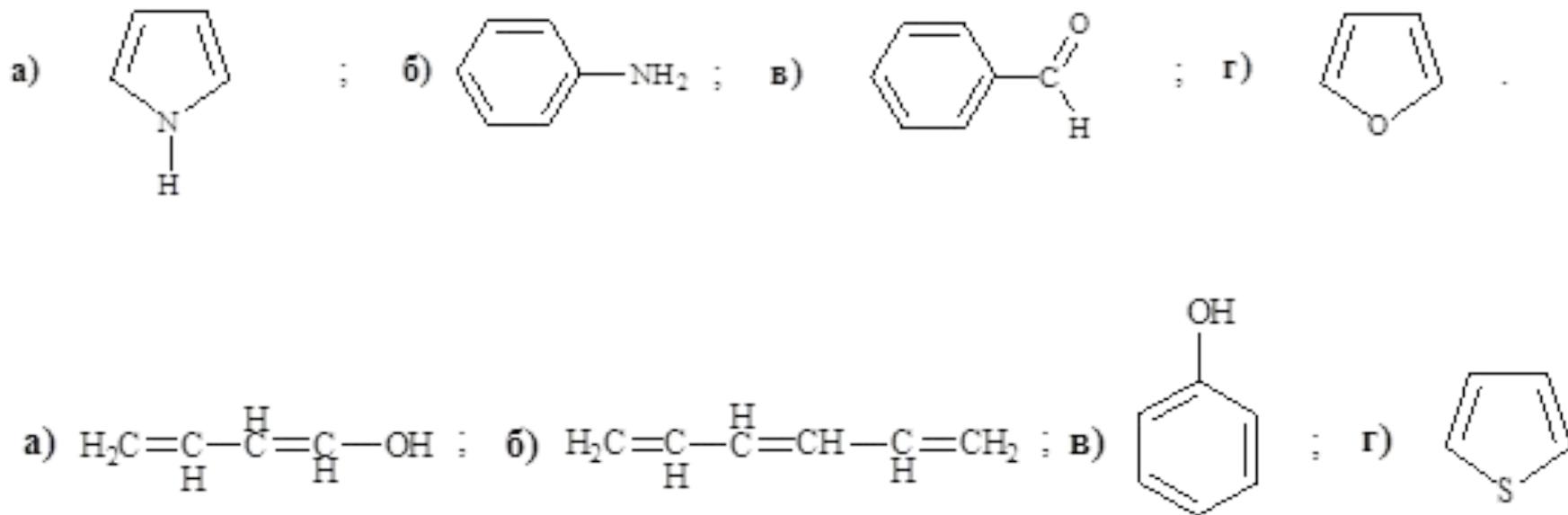
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



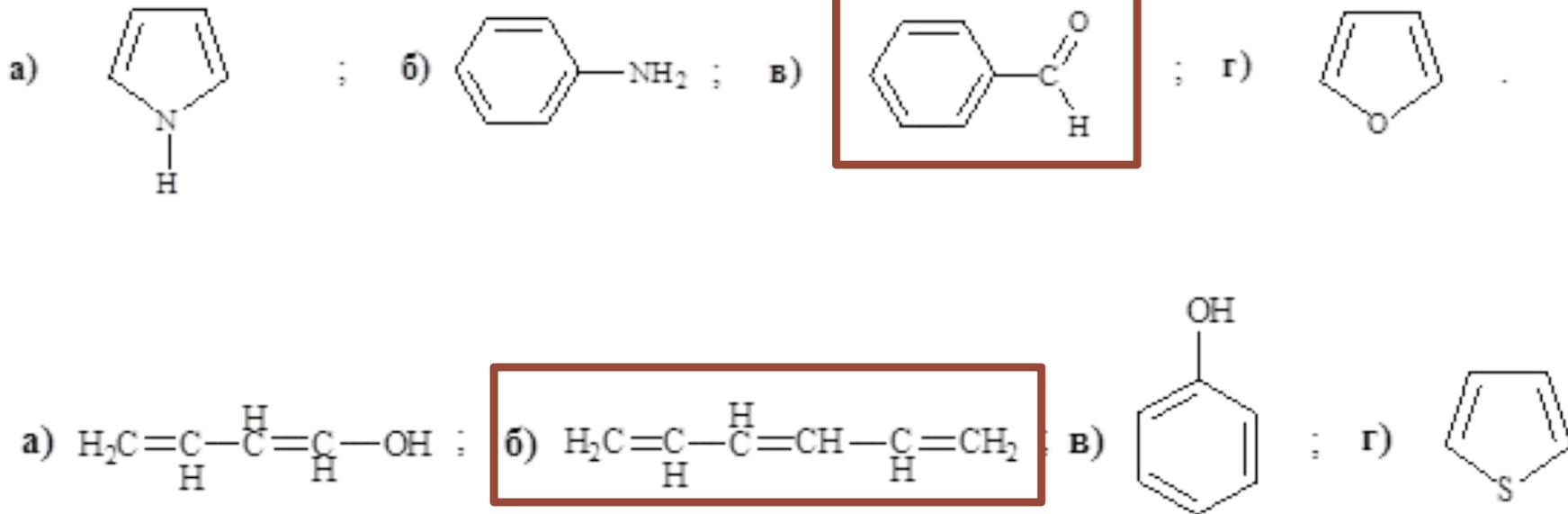
# Задание 3

Укажите соединения, в которых имеется  $\pi, \pi$  - сопряжение



# Задание 3

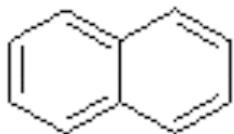
Укажите соединения, в которых имеется  $\pi, \pi$  - сопряжение



# Задание 3

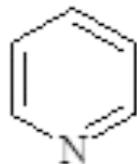
Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение

а)



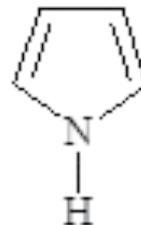
;

б)



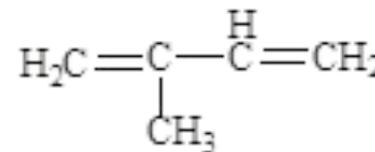
;

в)



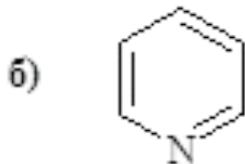
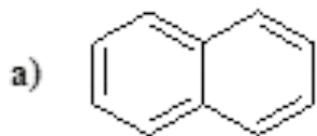
;

г)

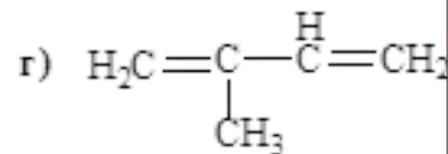
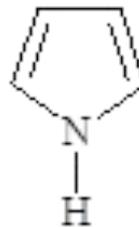


# Задание 3

Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение

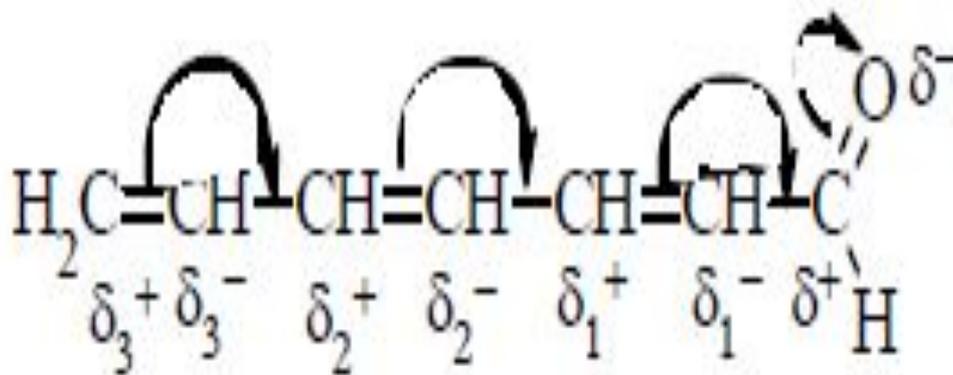


в)



# Мезомерный эффект

В отличие от индуктивного эффекта, мезомерный эффект передаётся по системе сопряжённых связей **без эффекта затухания**, при этом на атомах цепи наблюдается чередование зарядов  $\delta^+$  и  $\delta^-$ .

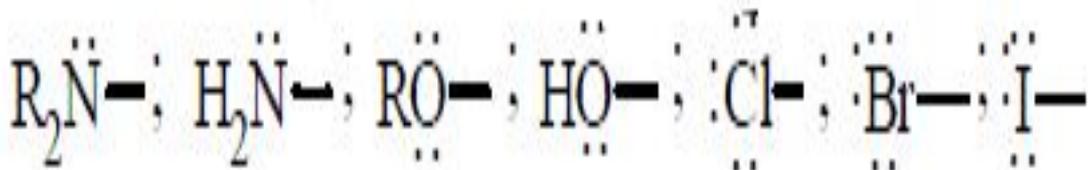


# Мезомерный эффект

**Положительный мезомерный эффект (+M) проявляют:**

а) атомы с неподелёнными

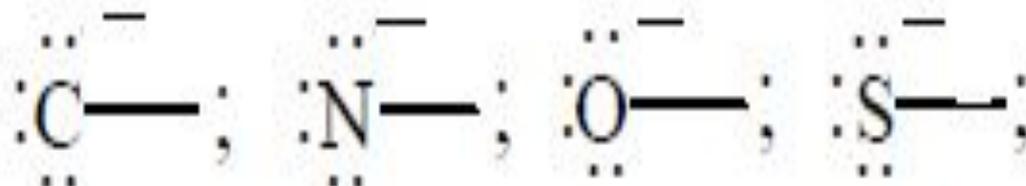
эл.



обратить внимание на номера групп, в которых расположены центральные элементы:

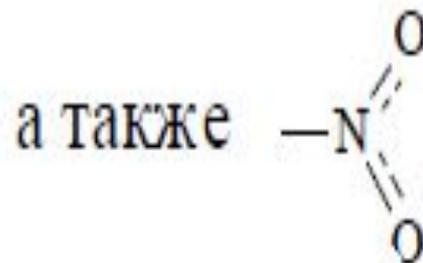
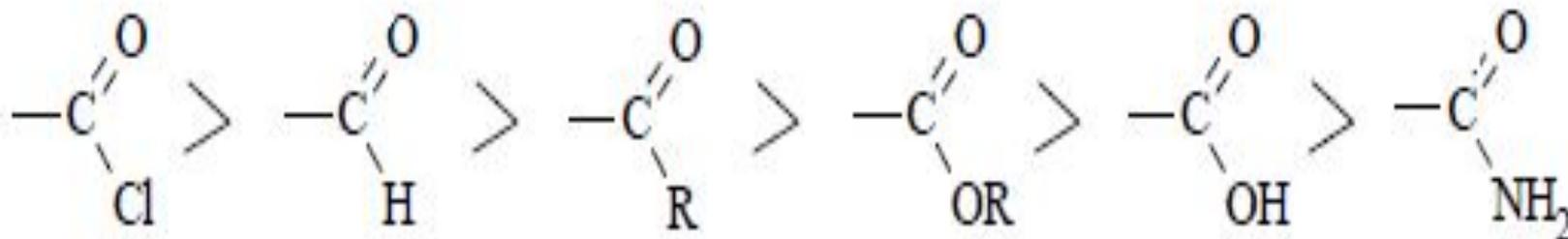
б) отрицательно заряженные

ε



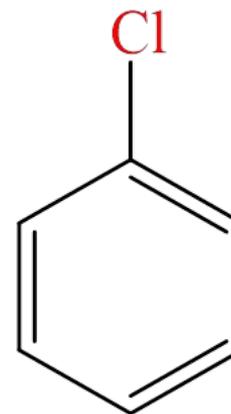
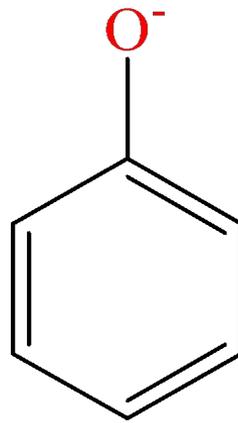
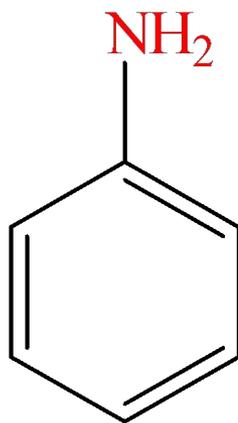
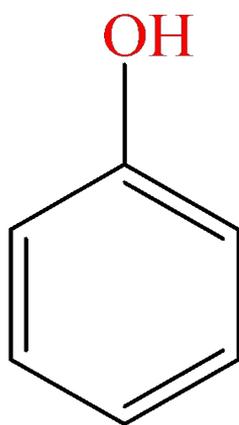
# Мезомерный эффект

**Отрицательный мезомерный эффект (-M)** проявляют группы, содержащие полярные ненасыщенные связи:



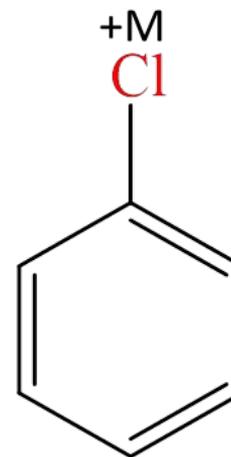
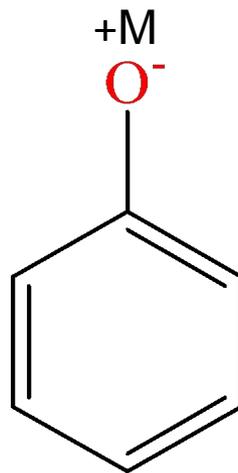
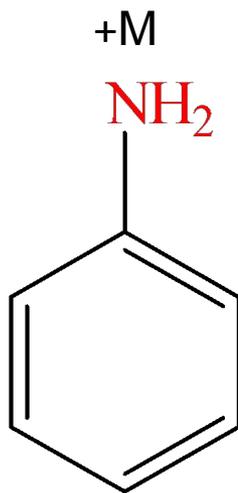
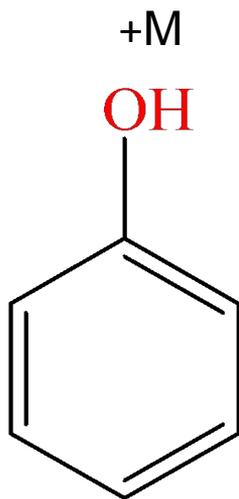
# Задание 4

Укажите, какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



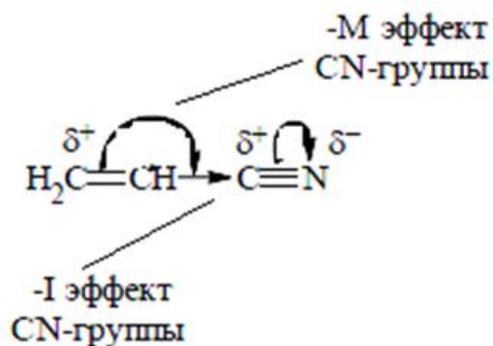
# Задание 4

Укажите какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом

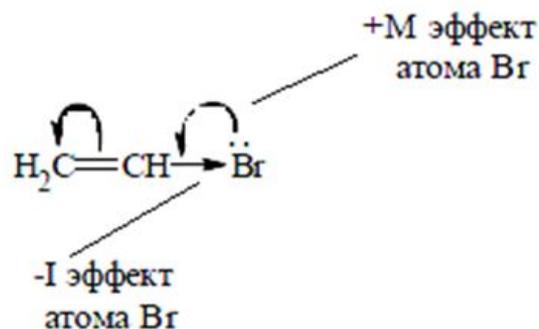


# Мезомерный эффект

В сопряжённых молекулах мезомерный эффект проявляется одновременно с индуктивным и может либо совпадать с ним по знаку, либо иметь противоположный знак



акцепторное влияние  
цианогруппы: -I, -M эффекты



У атома Br  $|-I| > |+M|$ , следовательно  
суммарное действие атома брома -  
акцепторное

# Мезомерный эффект

При *несовпадении* знаков индуктивного и мезомерного эффектов заместителей учитывают их *суммарное действие*.

## Электронные эффекты в сопряжённых системах

Заместитель	Электронный эффект		Суммарное влияние заместителя
	Индуктивный (I)	Мезомерный (M)	
-CH <sub>3</sub> ; -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ; -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> и др.	+I	+M	электронодонорный
-NH <sub>2</sub> ; -NHR; -NR <sub>2</sub> ; -OH; -OR	-I	+M	+M  >>  -I  - электронодонорный
- $\ddot{\text{Cl}}$ : ; - $\ddot{\text{Br}}$ : ; - $\ddot{\text{I}}$ :	-I	+M	-I  >  +M  - электроноакцепторный
$\begin{array}{c} \text{—NO}_2 \\ \text{—C=O} \\ \text{H} \end{array}$ ; $\begin{array}{c} \text{—NO}_2 \\ \text{—C=O} \\ \text{R} \end{array}$ ; $\begin{array}{c} \text{—O} \\ \text{—C=O} \\ \text{OH} \end{array}$ и др.	-I	-M	электроноакцепторный
O <sup>-</sup> ; C <sup>-</sup> ; S <sup>-</sup> ; COO <sup>-</sup>	+I	+M	электронодонорный

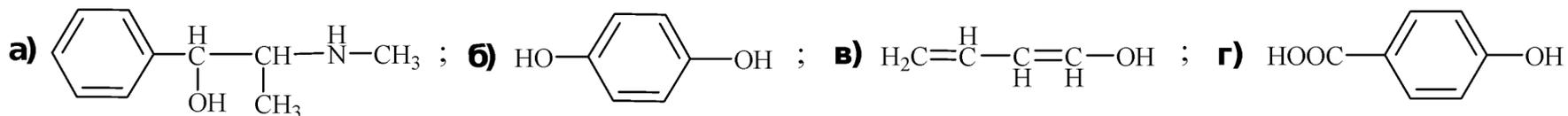
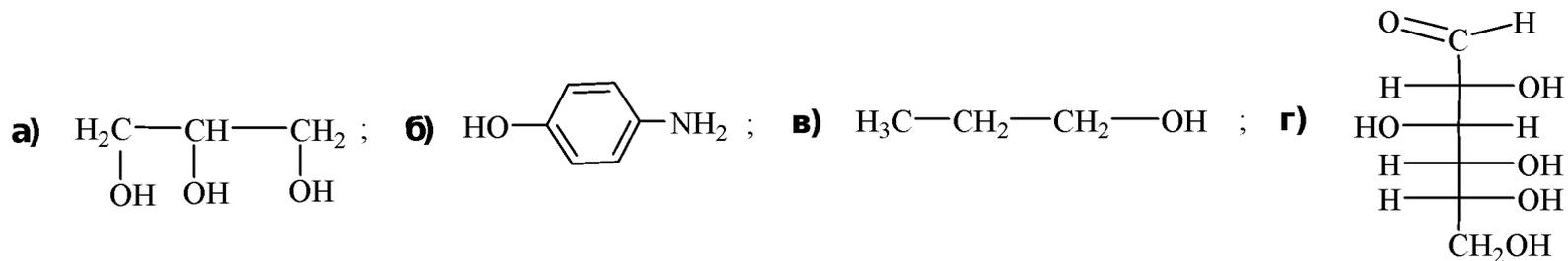
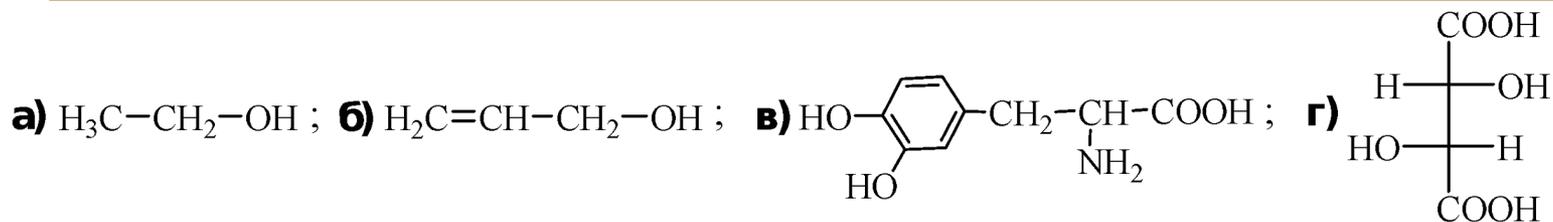
# Мезомерный эффект

**Электронодонорные заместители** – заместители, повышающие электронную плотность на реакционном центре в результате совокупного действия всех эффектов

**Электроноакцепторные заместители** – заместители, понижающие электронную плотность на реакционном центре в результате совокупного действия всех эффектов

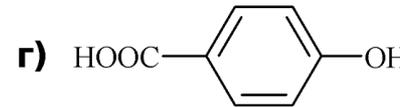
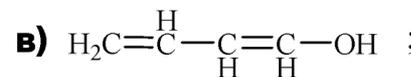
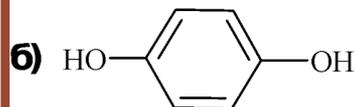
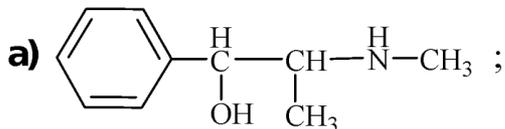
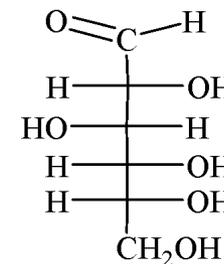
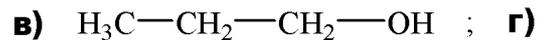
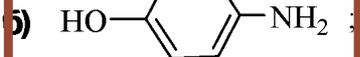
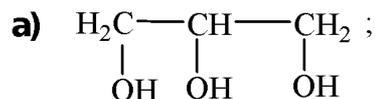
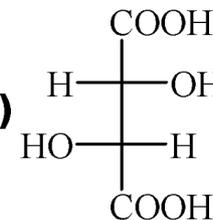
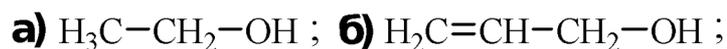
# Задание 5

Укажите соединения, в которых OH-группа является электронодонорным заместителем:



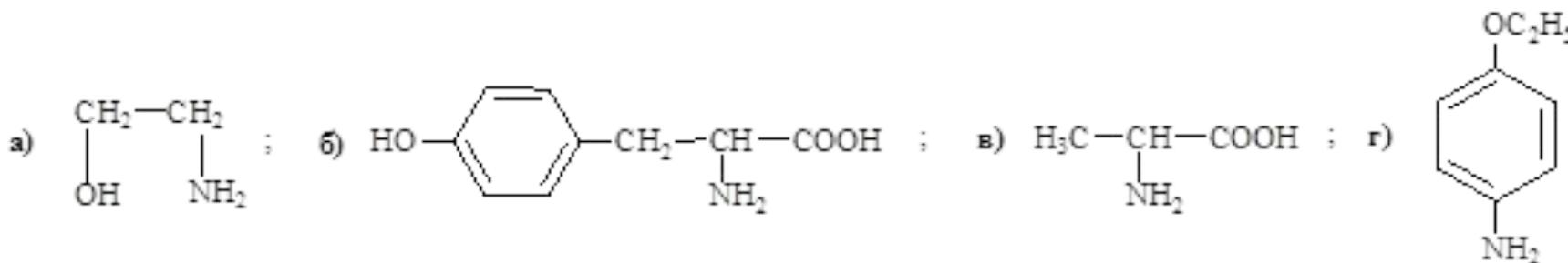
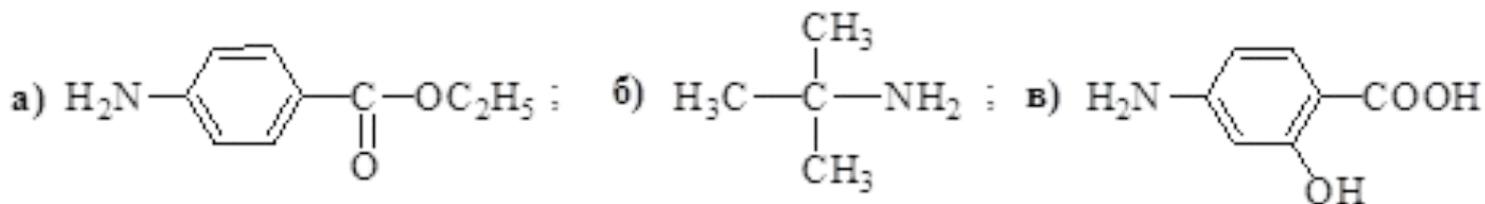
# Задание 5

Укажите соединения, в которых OH-группа является электронодонорным заместителем:



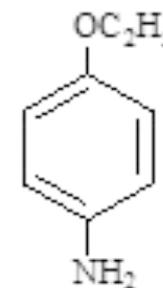
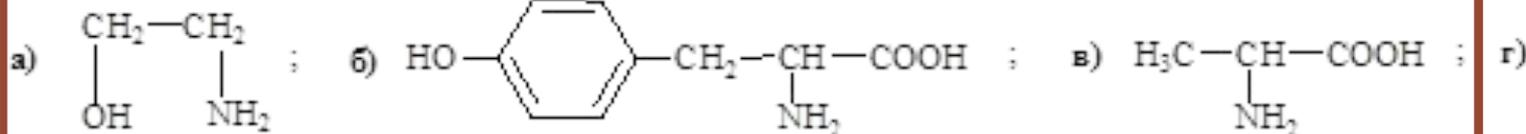
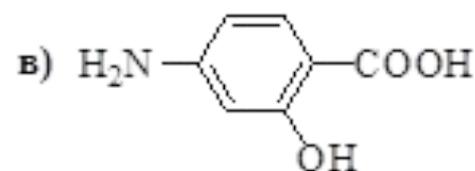
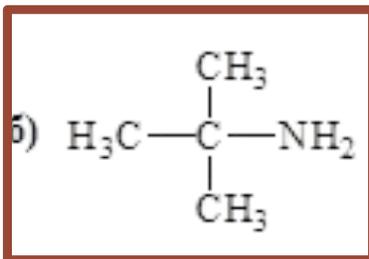
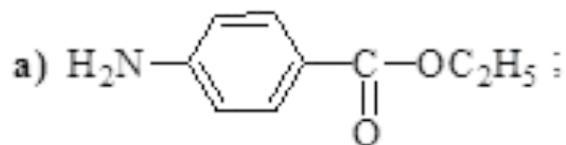
# Задание 6

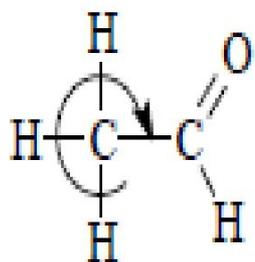
Укажите соединения, в которых  $\text{NH}_2$ -группа является электроноакцепторным заместителем



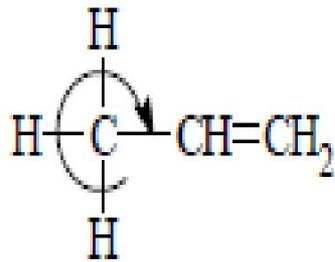
# Задание 6

Укажите соединения, в которых  $\text{NH}_2$ -группа является электроноакцепторным заместителем

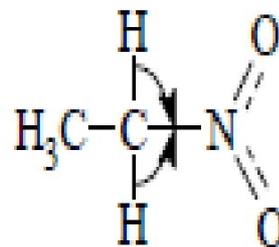




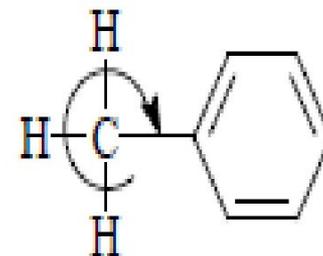
+M ( $\sigma, \pi$ )



+M ( $\sigma, \pi$ )

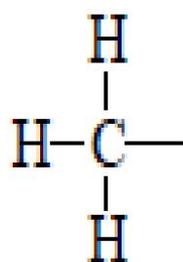


+M ( $\sigma, \pi$ )

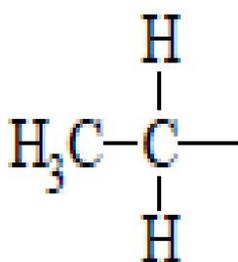


+M ( $\sigma, \pi$ )

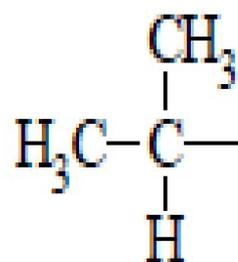
Наибольший эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения проявляют метильные группы



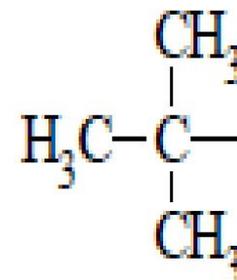
>



>



>



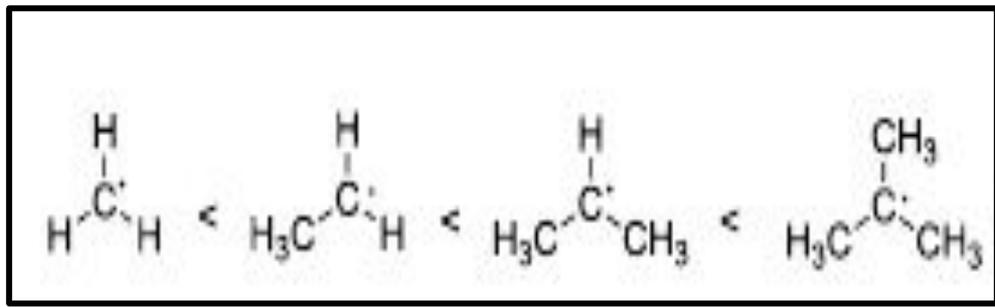
+M ( $\sigma, \pi$ ) –

не проявляется

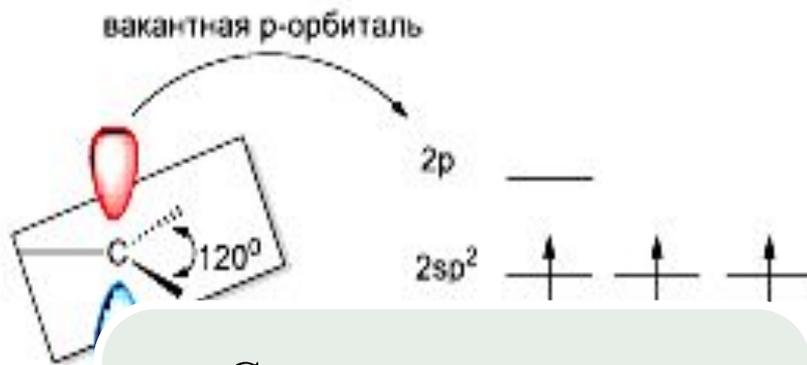


Свободные радикалы, подобно карбокатионам, имеют атом углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, три гибридные орбитали которого используются для образования  $\sigma$ -связей. Четвертая, негибридная p-орбиталь, несет неспаренный электрон

## Ряд устойчивости радикалов



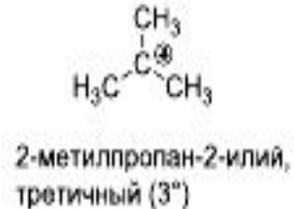
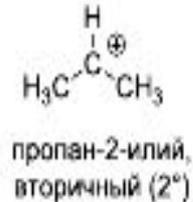
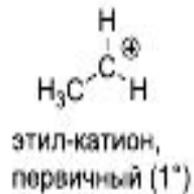
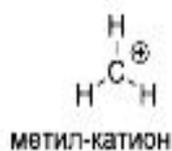
Увеличение относительной стабильности алкильных радикалов



Стоит отметить, что в том же ряду стабильность анионов падает

Атом углерода карбокатиона находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Три гибридные орбитали копланарны, угол между ними составляет  $120^\circ$ , они образуют три  $\sigma$ -связи. Негибридная p-орбиталь располагается перпендикулярно плоскости  $\sigma$ -связей. Таким образом, карбокатионы имеют плоское строение

## Ряд устойчивости катионов



Увеличение стабильности карбокатионов

Важными аспектами реакционной способности органических соединений является их кислотные и основные свойства.

Для оценки кислотности и основности органических соединений наибольшее значение имеют две теории: **Бренстеда** и **Льюиса**.

По теории **Бренстеда** кислотность и основность соединений связана с переносом  $H^+$ .

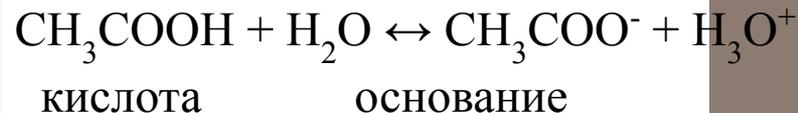
**Кислотами** являются вещества, которые способны **отдавать**  $H^+$  (нейтральные молекулы, заряженные ионы, содержащие  $H^+$ ) – *доноры  $H^+$*

**Основаниями** являются вещества, способные **присоединять**  $H^+$  (нейтральные молекулы, заряженные ионы, содержащие гетероатом с неподелённой электронной парой) – *акцепторы  $H^+$* .

Нейтральные молекулы или заряженные ионы, способные в зависимости от природы второго компонента проявлять свойства **кислот** или **оснований** называются **амфотерными**.

По отношению к  $H_2O$  как к кислоте или как к основанию определяют кислотно-основные свойства соединений.

Для слабых электролитов кислотность количественно оценивается  $K_{\text{рав}}$  реакции, которая заключается в переносе  $\text{H}^+$  от кислоты к  $\text{H}_2\text{O}$  как основанию.



Учитывая, что концентрация  $\text{H}_2\text{O}$  практически постоянна, определяют **K кислотности ( $K_a$ )**. Чем больше  $K_a$ , тем сильнее кислота. Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$ . Такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому  $K_a$  выражают через  **$\text{p}K_a$  ( $\text{p}K = -\lg K_a$ )**. Для  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{p}K_a = 4,75$ . **Чем меньше величина  $\text{p}K_a$ , тем сильнее кислота.**

Сила кислоты определяется стабильностью образующегося аниона. Чем стабильнее анион, тем сильнее кислота. Стабильность аниона зависит от делокализации (распределения) «-» заряда по всей частице (аниону). Чем больше делокализован «-» заряд, тем стабильнее анион и сильнее кислота.

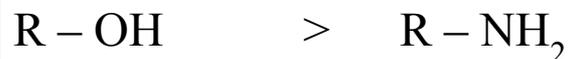
## Делокализация заряда зависит:

1. от электроотрицательности (ЭО) гетероатома.
2. от поляризуемости гетероатома.
3. от характера заместителя R (длины его, наличие сопряженной системы, делокализации электронной плотности).
4. от введения заместителей в радикал.

## Делокализация заряда зависит:

От электроотрицательности (ЭО) гетероатома.

Чем больше ЭО гетероатома, тем сильнее соответствующая кислота.



Спирты более сильные кислоты, чем амины, т.к. ЭО (O) > ЭО (N).

От поляризуемости гетероатома. Чем больше поляризуемость гетероатома, тем сильнее соответствующая кислота.



Тиолы более сильные кислоты, чем спирты, т.к. атом S более поляризуем, чем атом O.

## Делокализация заряда зависит:

От характера заместителя R (длины его, наличие сопряженной системы, делокализации электронной плотности).

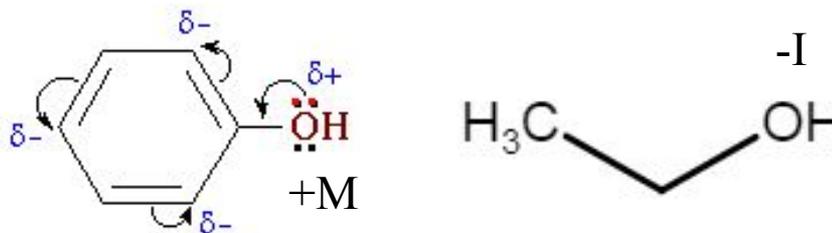


Кислотность убывает, т.к. увеличивается длина радикала

При одинаковом кислотном центре сила спиртов, фенолов и карбоновых кислот не одинакова.

Фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты за счет  $p, \pi$ -сопряжения (+M) группы  $-\text{OH}$ .

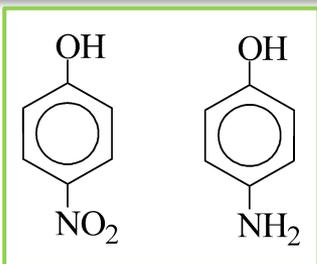
Связь  $\text{O}-\text{H}$  сильнее поляризуется в фенолах. Фенолы могут взаимодействовать даже с солями ( $\text{FeCl}_3$  – качественная реакция на фенолы).



Кислотность убывает

## Делокализация заряда зависит:

От введения заместителей в радикал. ЭА заместители увеличивают кислотность, ЭД заместители уменьшают кислотность.



*p*-Нитрофенол более сильная кислота, чем *p*-аминофенол, т.к. группа  $-\text{NO}_2$  является ЭА.

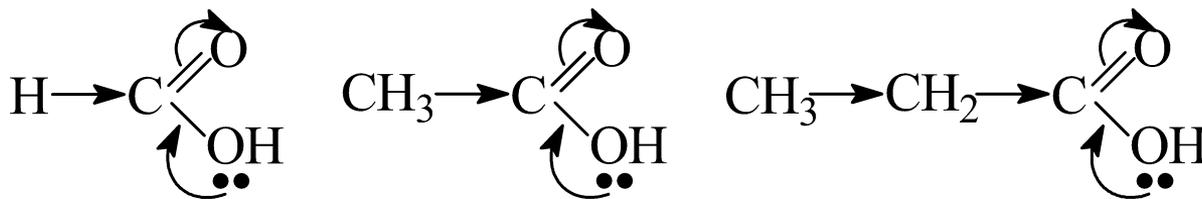


pK 4,7



pK 0,65

Трихлоруксусная кислота во много раз сильнее уксусной за счет ( $-I$ ) эффекта атомов Cl.



Муравьиная кислота сильнее уксусной и пропионовой за счет ( $+I$ ) эффекта группы  $\text{CH}_3$ .

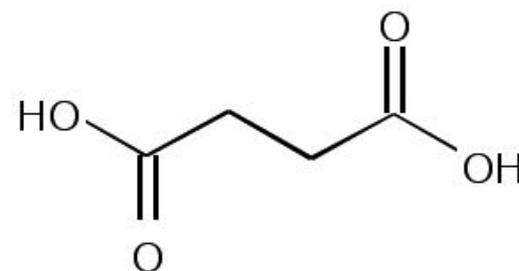
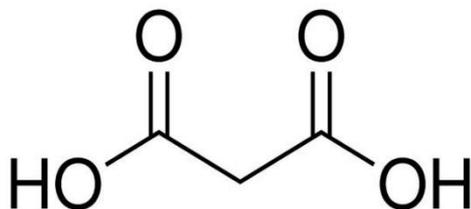
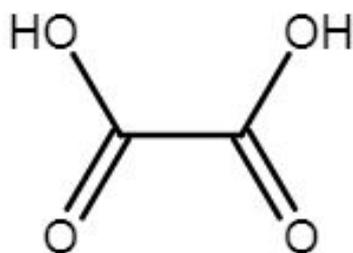
На силу кислот большое влияние оказывает природа радикала, связанного с карбоксильной группой: с увеличением электроноакцепторности последнего протонизация облегчается и сила кислоты возрастает, а с увеличением электронодонорности она падает.

Кислота	$C_2H_5COOH$	$CH_3COOH$	$HCOOH$	$ClCH_2COOH$	$CCl_3COOH$
	пропионовая	уксусная	муравьиная	хлоруксусная	Трихлор-уксусная
$pK_a$	4,86	4,76	3,77	2,85	0,66

Заместитель влияет особенно сильно, если находится при  $\alpha$ -углеродном атоме. По мере удаления заместителя от карбоксильной группы его влияние на кислотность быстро ослабевает.

$CH_3CH_2CH_2-$	$CH_3CH_2CH(Cl)-$	$CH_3CH(Cl)CH_2-$	$ClCH_2CH_2CH_2-$
-COOH	-COOH	-COOH	--COOH
масляная	$\alpha$ -хлормасляная	$\beta$ -хлормасляная	$\gamma$ -хлормасляная
4,82	2,86	4,05	4,52

Для дикарбоновых кислот, чем ближе расположены карбоксильные группы друг к другу, тем сильнее их взаимное акцепторное влияние и выше значение константы кислотности.

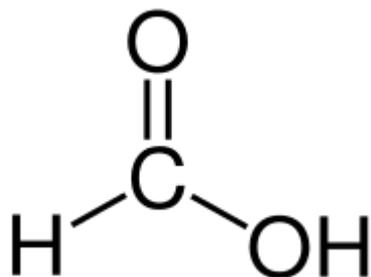


Сила кислоты убывает

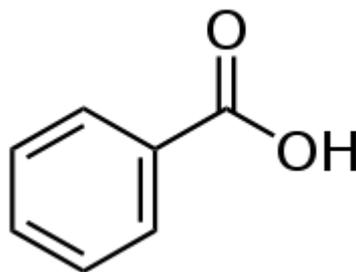


Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота.

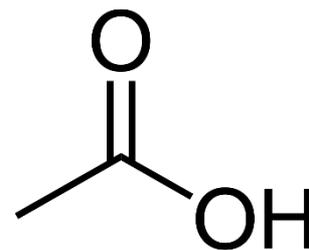
$pK = 3,75$



$pK = 4,21$

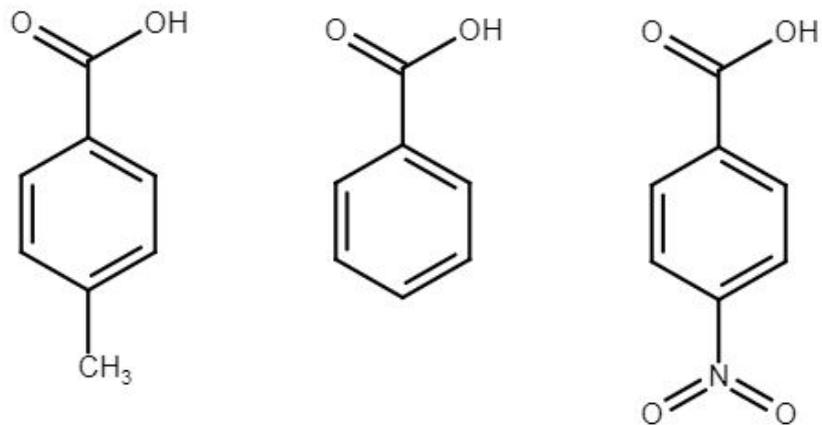


$pK = 4,76$

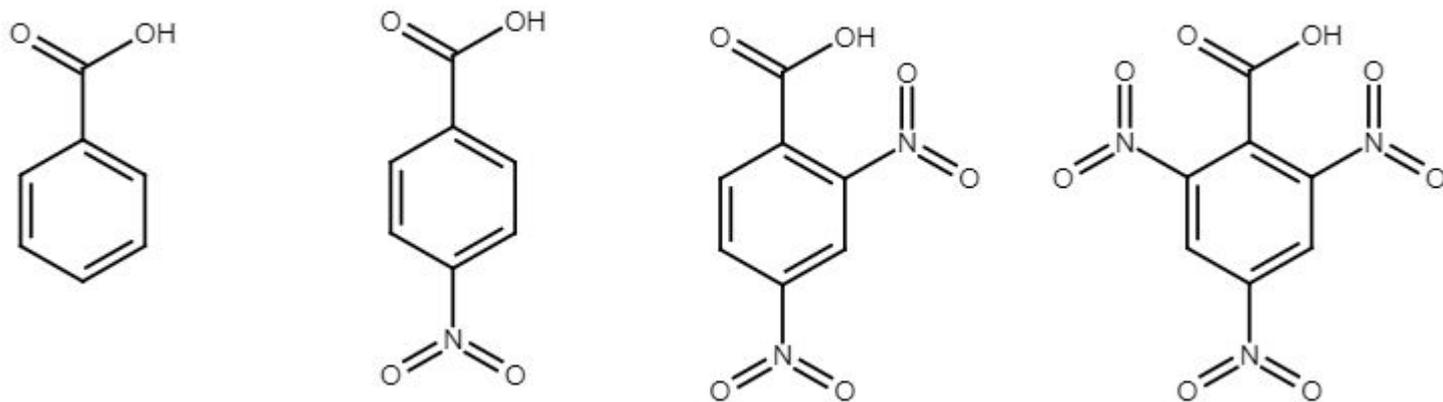


Сила кислоты убывает





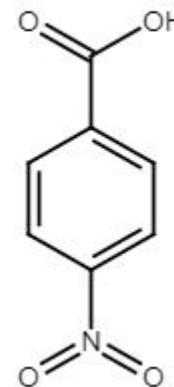
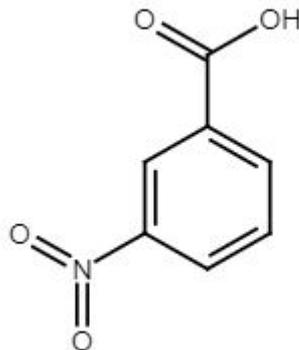
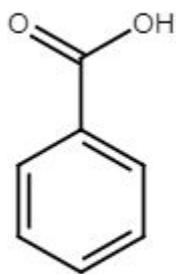
Сила кислоты возрастает



Сила кислоты возрастает

Заместитель, обладающий –M и –I-эффектами (нитрогруппа), проявляет оба, когда находится в *n*-положении, и лишь один (-I-эффект) – из *m*-положения. В соответствии с этим *n*-нитробензойная кислота сильнее ее *m*-изомера, который, в свою очередь, является более сильной кислотой, чем бензойная кислота (влияние природы заместителя).

Влияние заместителя, проявляющего только индуктивный эффект, будет наименьшим, когда он наиболее удален от реакционного центра, то есть находится в *n*-положении. Если этот заместитель электронодонорный, то наиболее сильной будет *n*-замещенная кислота.

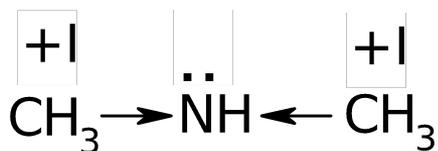
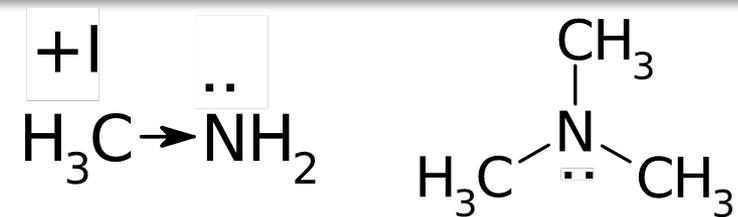


Кислотность возрастает

Сила основания определяется стабильностью образующегося катиона. Чем стабильнее катион, тем сильнее основание. Другими словами, сила основания тем больше, чем менее прочная связь с гетероатомом (O, S, N), имеющим свободную электронную пару, атакуемую  $H^+$ .

Стабильность катиона зависит от тех же факторов, что и стабильность аниона, но с обратным действием. Все факторы, усиливающие кислотность, уменьшают основность.

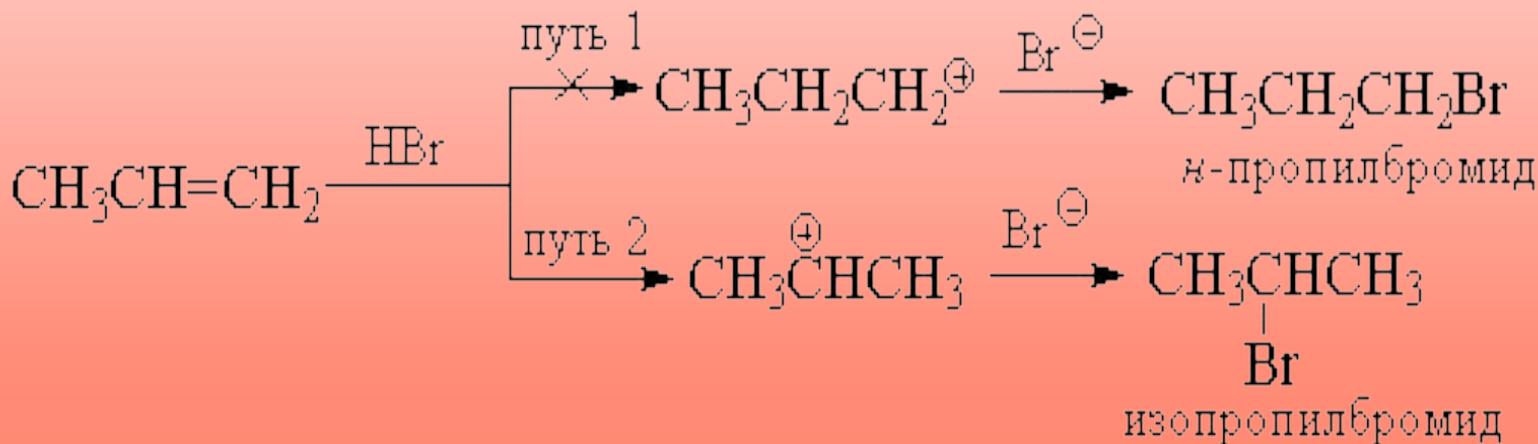
Самыми сильными основаниями являются амины, т.к. атом азота имеет меньшую ЭО по сравнению с O. При этом вторичные амины более сильные основания, чем первичные, третичные амины слабее вторичных за счет стерического фактора, затрудняющего доступ протона к N.



Ароматические амины более слабые основания, чем алифатические, что объясняется +M группы  $-\text{NH}_2$ . Электронная пара азота, участвуя в сопряжении, становится малоподвижной.

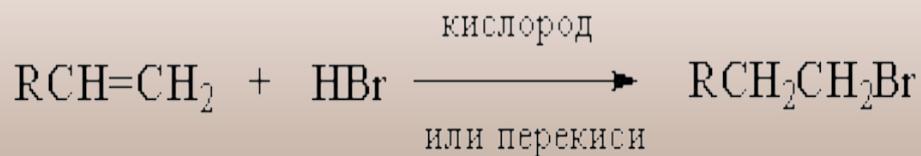
В отличие от симметричных электрофилов ( $\text{Hal}_2$ ), галогеноводороды представляют собой несимметричные электрофильные реагенты. Присоединение любого несимметричного электрофила ( $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.) к несимметричному алкену в принципе могло бы дать смесь двух альтернативных продуктов, однако на практике обычно образуется только один из них. В качестве примера рассмотрим присоединение бромистого водорода к пропилену.

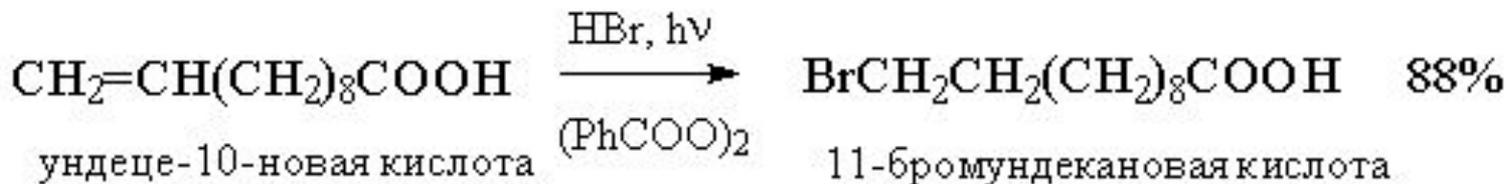
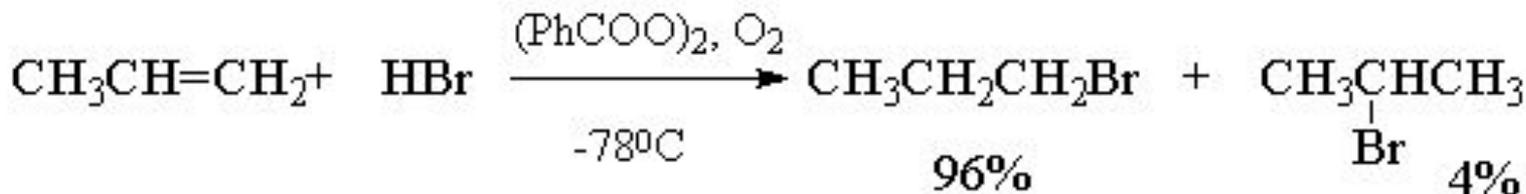
Еще в 1870 г. В.В. Марковников сформулировал эмпирическое правило, согласно которому несимметричные алкены присоединяют  $\text{HX}$  таким путем, что преимущественно образуется продукт, в котором водород присоединяется к наименее замещенному концу двойной связи.



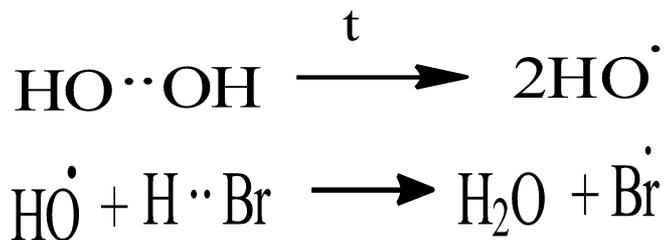
## Радикальное гидробромирование алкенов

Присоединение бромистого водорода к алкенам резко отличается от присоединения остальных галогеноводородов - HF, HCl и HI. В зависимости от условий при присоединении HBr к несимметричным алкенам образуются продукты присоединения или в соответствии с правилом Марковникова, или против правила Марковникова. Было установлено, что при полном отсутствии кислорода или пероксидов гидробромирование алкенов строго подчиняется правилу Марковникова. Однако в присутствии кислорода или каталитических количеств пероксидов присоединение HBr осуществляется против правила Марковникова (*анти*-марковниковское присоединение). Наиболее эффективными инициаторами *анти*-марковниковского присоединения HBr к алкенам оказались пероксиды, такие как перекись бензоила  $(C_6H_5COO)_2$ , *трет*-бутилгидропероксид  $(CH_3)_3COOH$  и др. Рациональное объяснение этого явления было дано М.Харашем (1933 г). Он показал, что механизм реакции изменяется с электрофильного на радикальный, что в свою очередь приводит к полному изменению региоселективности гидробромирования алкена.

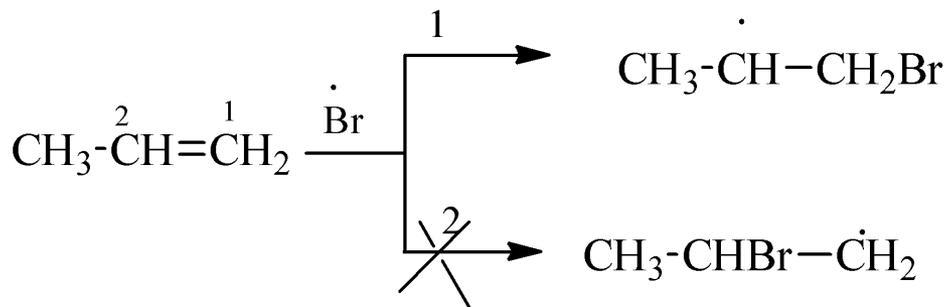




### Зарождение цепи



### Развитие цепи



замещенного вторичного радикала. Аналогично карбокатионам, вторичные алкильные радикалы стабильнее первичных. Поэтому на первой стадии развития цепи образуется только вторичный, а не первичный радикал. В конечном итоге это приводит к *анти*-марковниковскому продукту радикального гидробромирования  $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ .

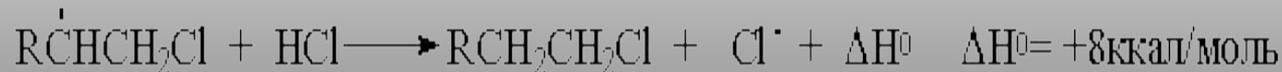
Аномальное гидрогалогенирование, инициируемое перекисями, характерно для присоединения HBr, но не HCl, HI или HF. Энергия связи C-I настолько мала, что присоединение радикала I· к двойной связи в первой стадии развития цепи эндотермично и требует высокой энергии активации:



хотя вторая стадия развития цепи экзотермична



При радикальном присоединении HCl и особенно HF к двойной связи, напротив, вторая стадия развития цепи характеризуется поглощением тепла, поскольку энергия связи HCl очень высока (103,1 ккал/моль).



Радикальное присоединение  
HF, HCl и HI к двойной связи  
не происходит.

Органическое соединение при взаимодействии с бромоводородом образует только одно вещество. По результатам вычислений формула исходного вещества –  $C_3H_6$

Возможные варианты – пропен и циклопропан, но при гидробромировании пропена возможно образование как вторичного, так и первичного бромпроизводного поэтому правильным ответом будет циклопропан.

