

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

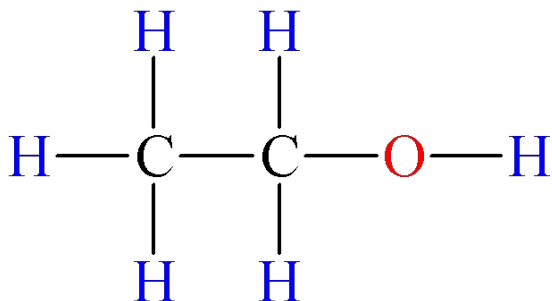
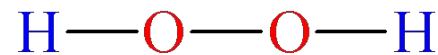
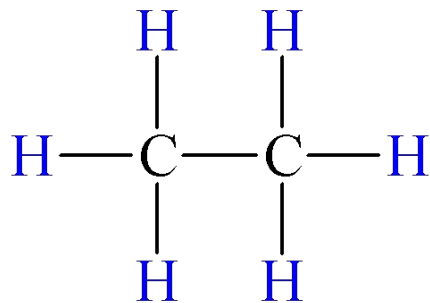
Водородная

Неполярная

Полярная

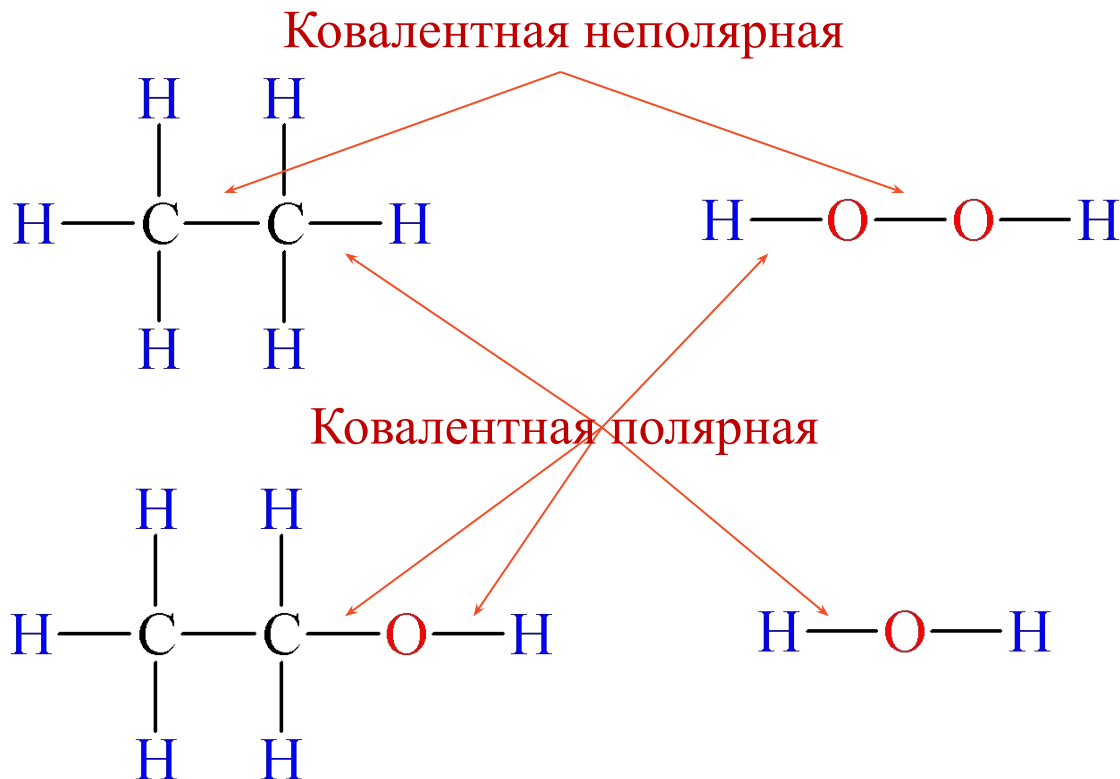
Виды химической связи

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

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



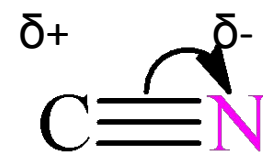
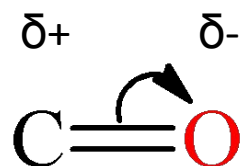
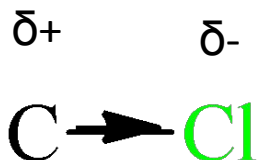
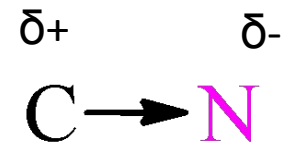
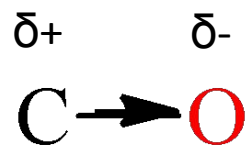
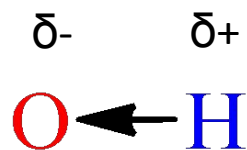
Как Вы думаете, какой заряд сосредоточен на более электроотрицательном атоме в ковалентной полярной связи?

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 σ -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:

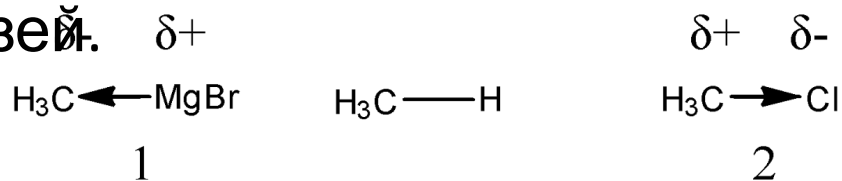
индуктивный (I);

мезомерный (M) эффект;

эффект сверхсопряжения (гиперконъюгация, σ , π -сопряжение)

Индуктивный эффект

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



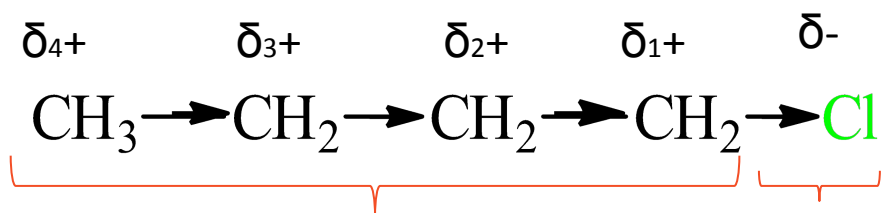
Если заместитель (по сравнению с водородом!!!) **увеличивает** электронную плотность (δ^-) в углеродной цепи атомов, эффект называют **положительным** и обозначают **+I** (донорный заместитель).

Если заместитель оттягивает электроны на себя (акцепторный заместитель), атомы углерода в цепи оказываются заряженными положительно (δ^+), 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 C_4H_9

-I атома Cl

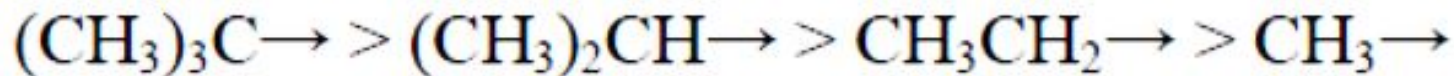
$$\delta_{3+} \ll \delta_{2+} < \delta_{1+}; \delta_{4+} \approx 0$$

Индуктивный эффект

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

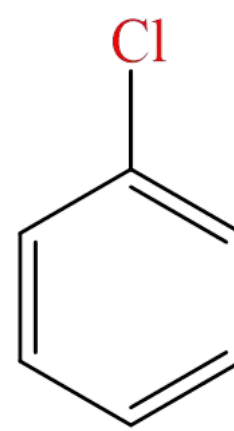
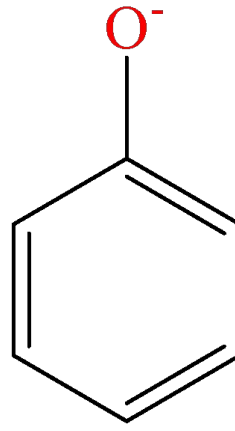
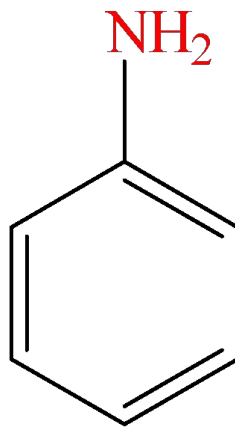
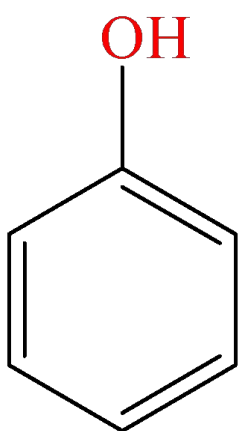
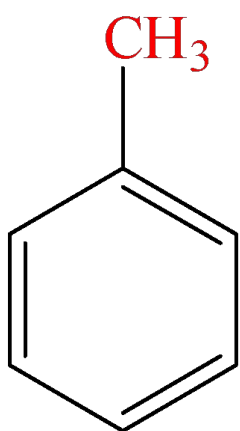


+I – эффект алкильных заместителей уменьшается в ряду:



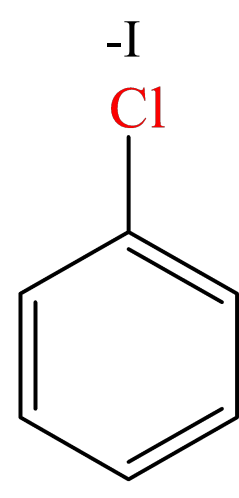
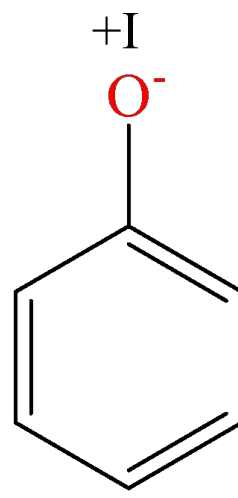
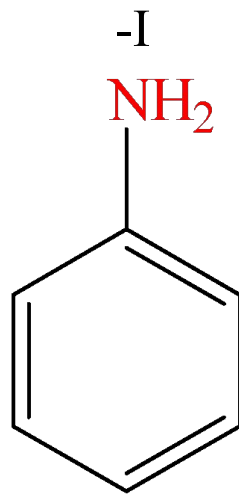
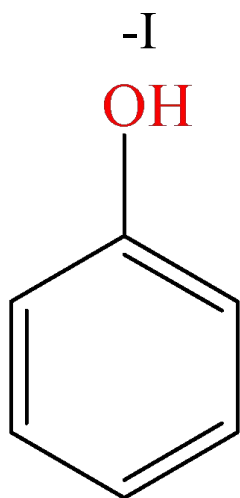
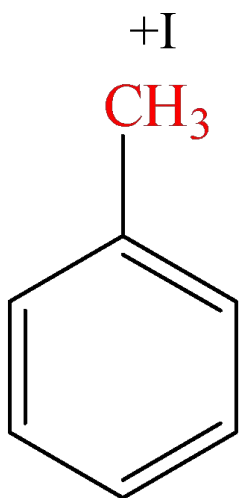
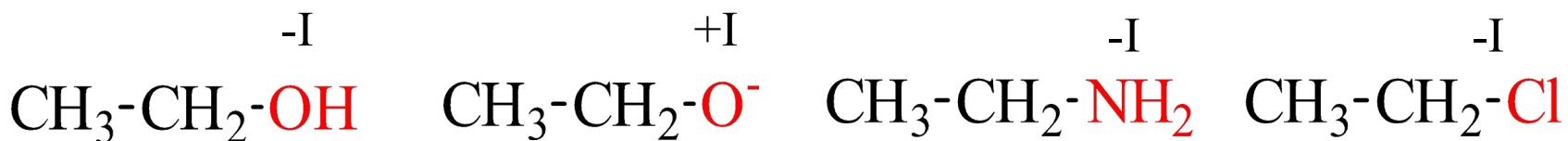
Задание 1

Укажите, какой индуктивный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



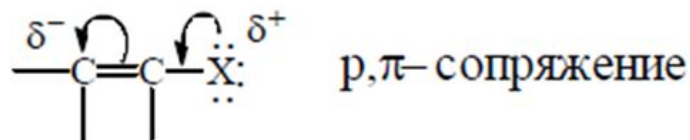
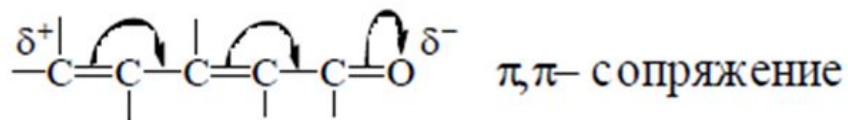
Задание 1

Укажите какой индуктивный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



Мезомерный эффект

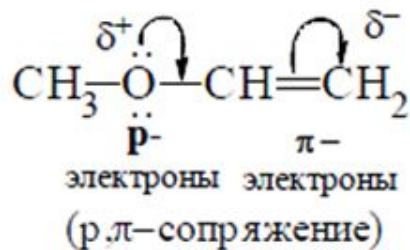
Мезомерный эффект - это поляризующее влияние заместителя, проявляющееся в смещении электронов π -связей или неподелённых электронных пар отдельных атомов сопряженной системы (O, S, N)



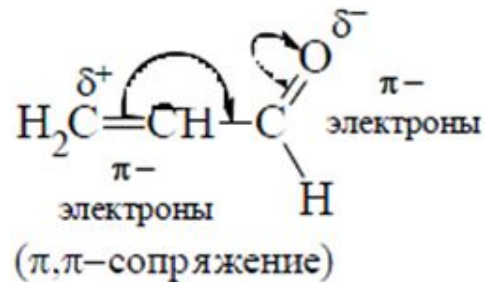
В результате на противоположных концах сопряжённой системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды.

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



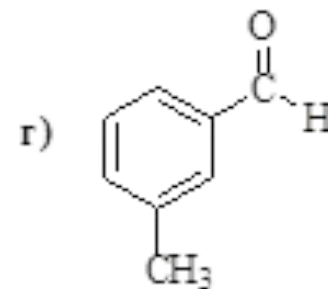
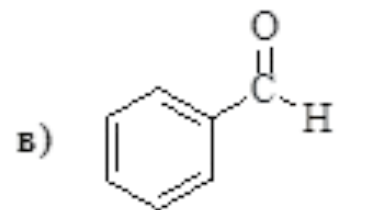
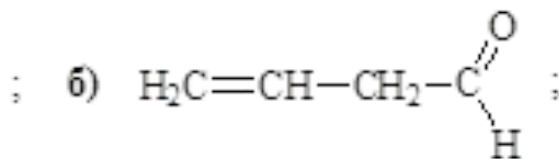
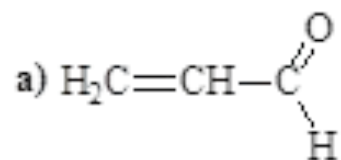
p-электроны атома кислорода группы CH_3O -находятся в сопряжении с π-связью углеродной цепи



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

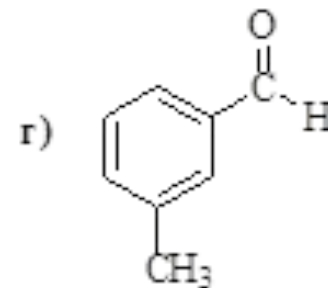
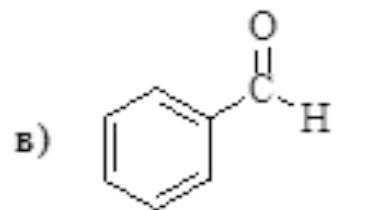
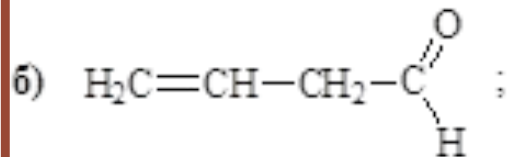
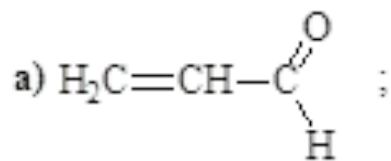
Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



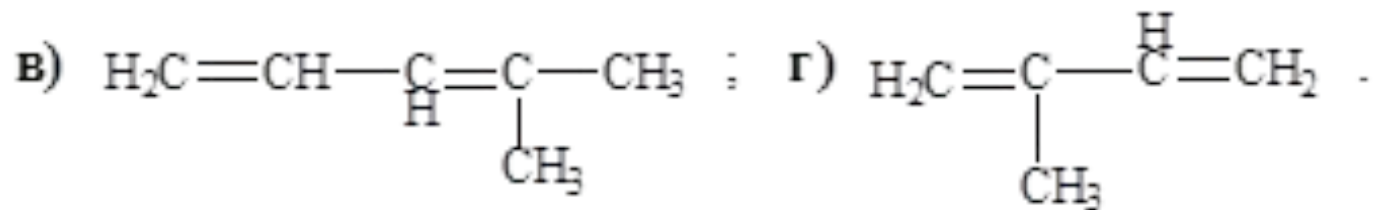
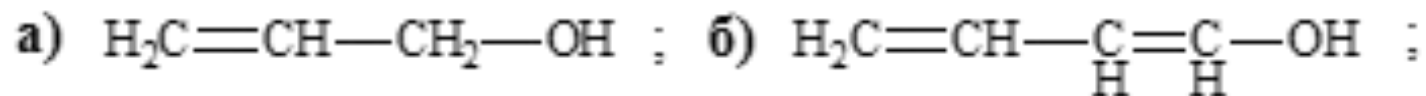
Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



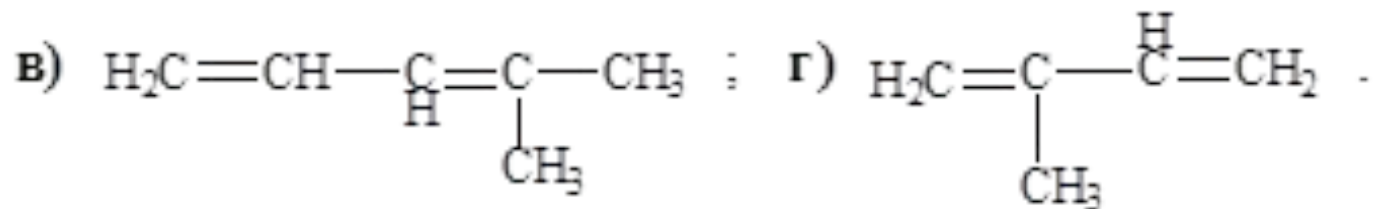
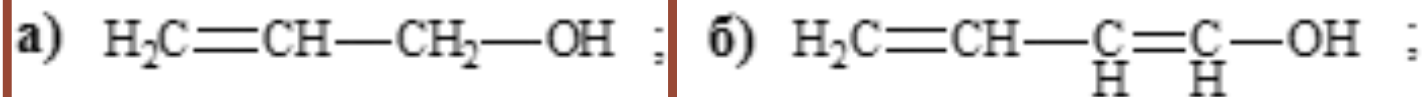
Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



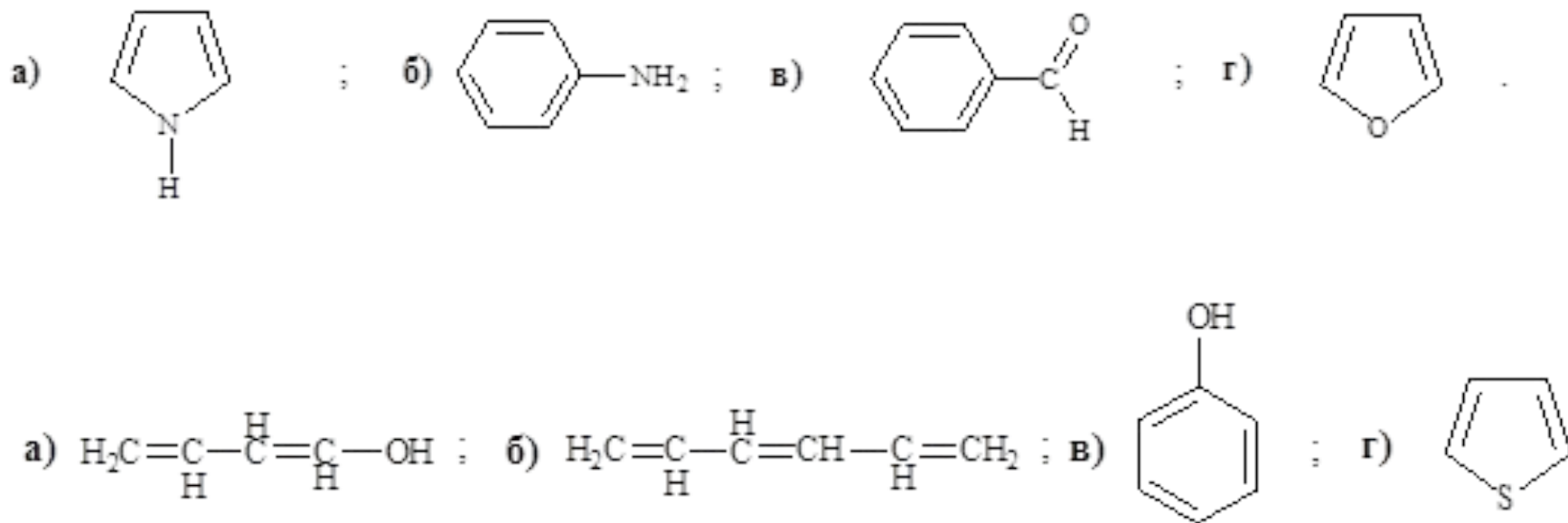
Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



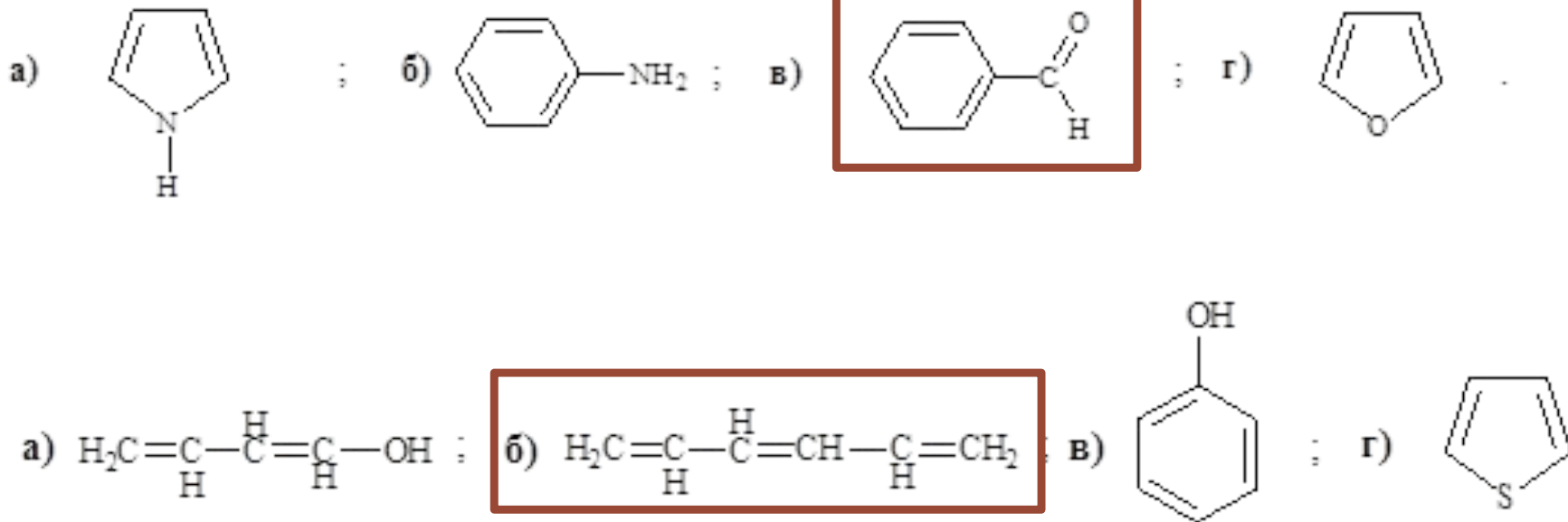
Задание 3

Укажите соединения, в которых имеется π, π -сопряжение



Задание 3

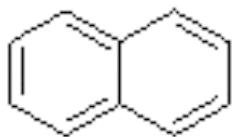
Укажите соединения, в которых имеется π,π - сопряжение



Задание 3

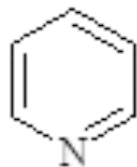
Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение

а)



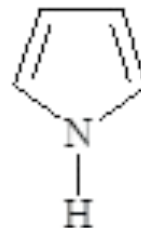
;

б)



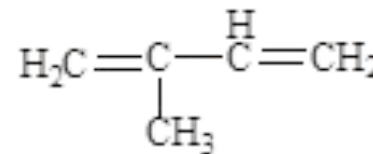
;

в)



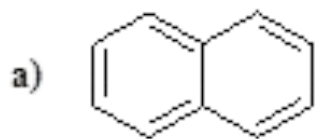
;

г)

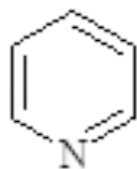


Задание 3

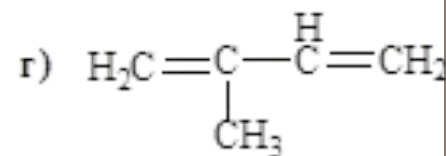
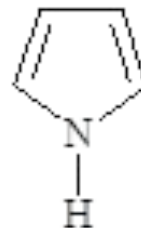
Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение



б)

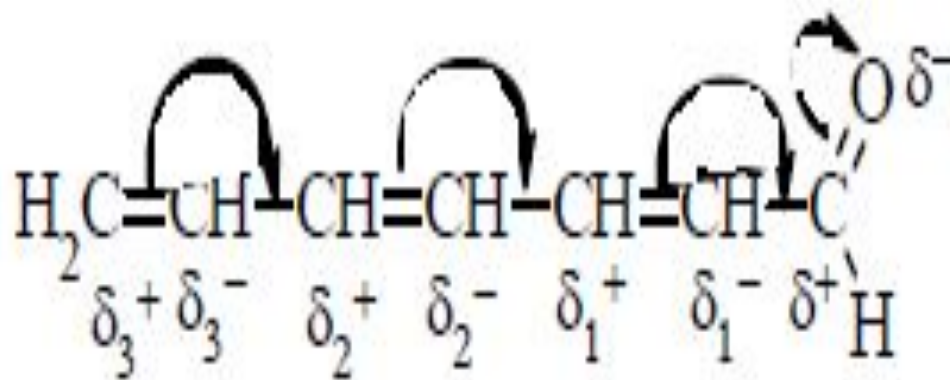


в)



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 δ^+ и δ^- .

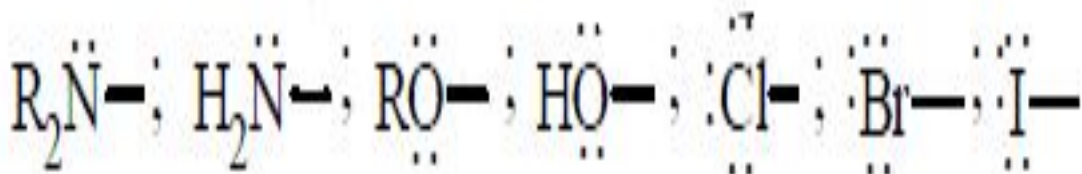


Мезомерный эффект

Положительный мезомерный эффект (+M) проявляют:

а) атомы с неподелёнными

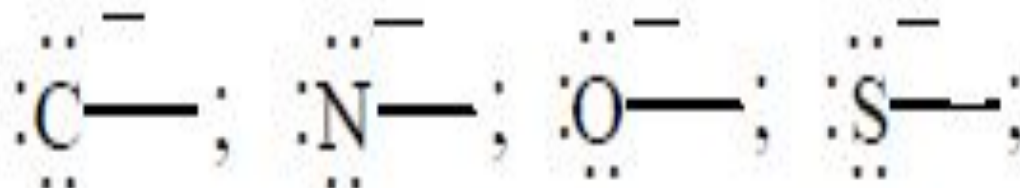
эл.



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

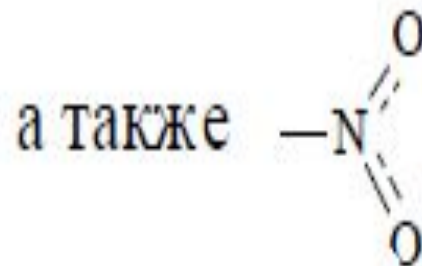
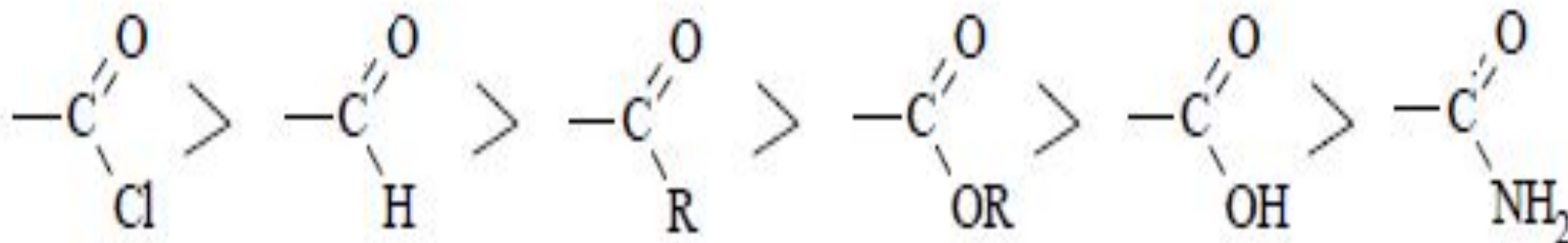
б) отрицательно заряженные

ε



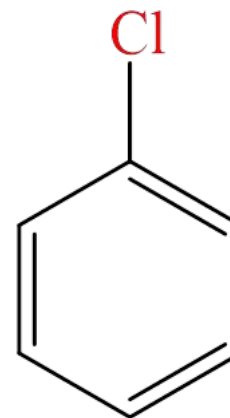
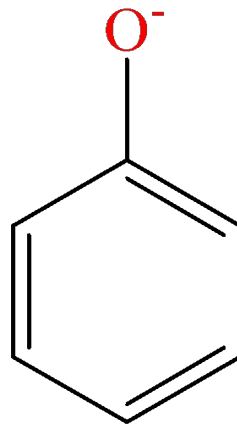
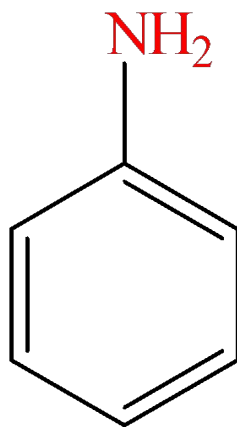
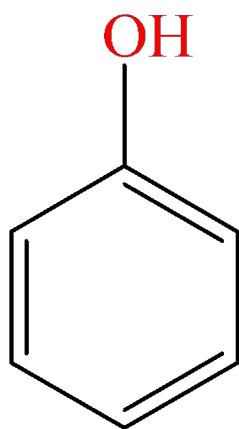
Мезомерный эффект

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



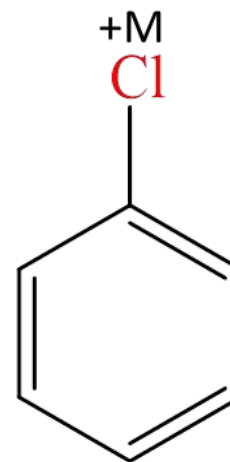
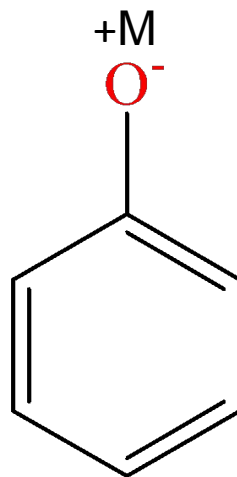
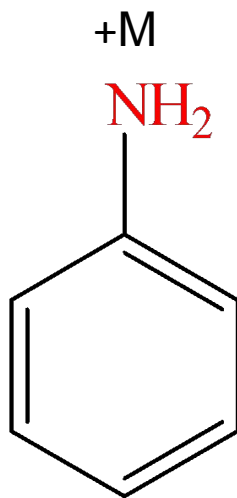
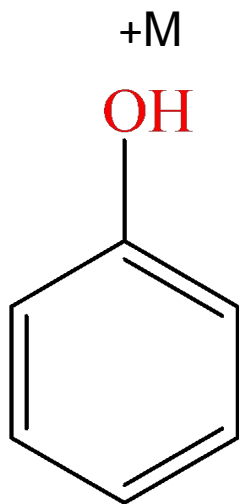
Задание 4

Укажите, какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



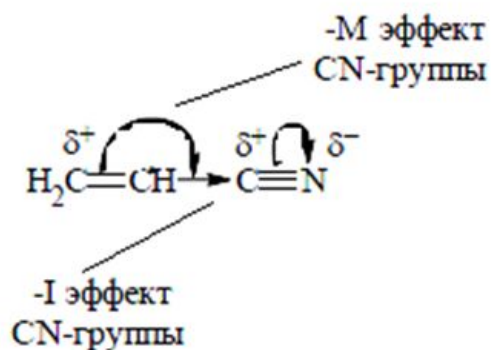
Задание 4

Укажите какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом

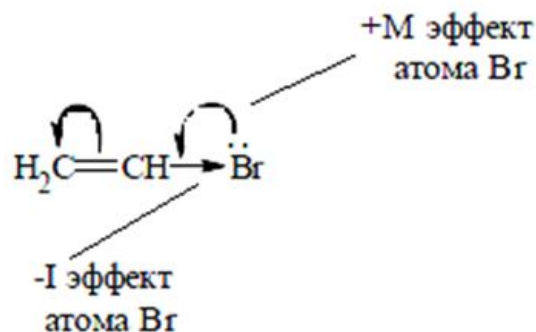


Мезомерный эффект

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 ₃ ; -C ₂ H ₅ ; -C ₃ H ₇ и др.	+I	+M	электронодонорный
-NH ₂ ; -NHR; -NR ₂ ; -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 ⁻ ; C ⁻ ; S ⁻ ; COO ⁻	+I	+M	электронодонорный

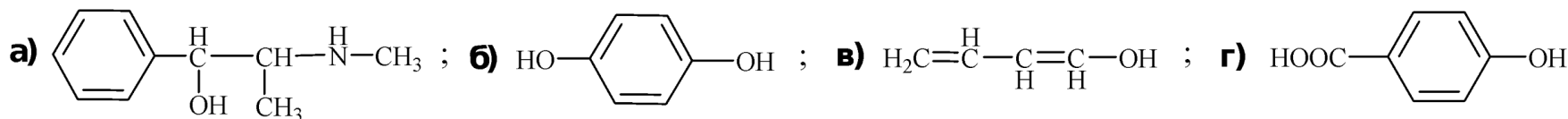
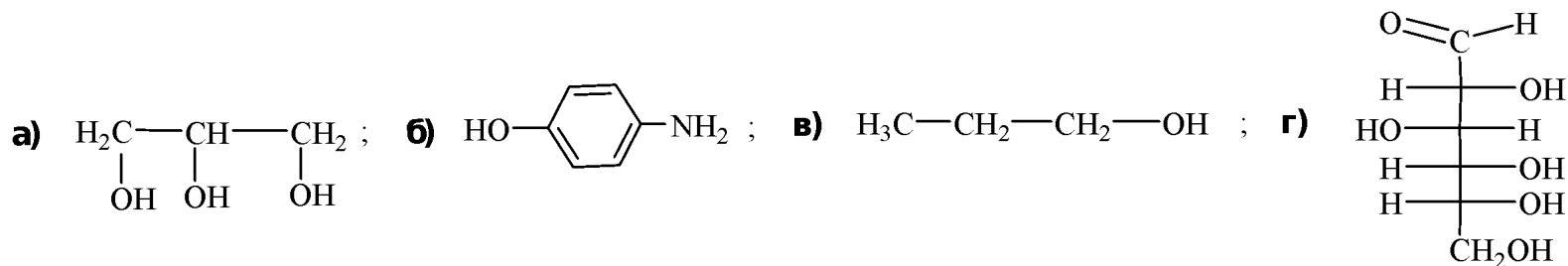
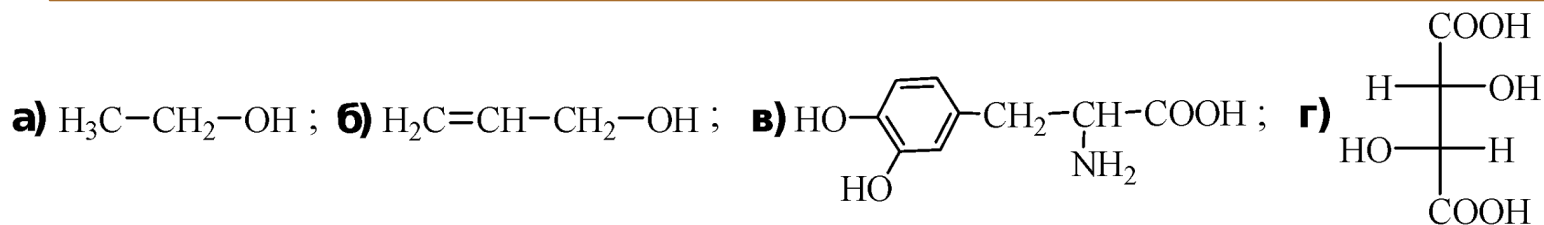
Мезомерный эффект

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

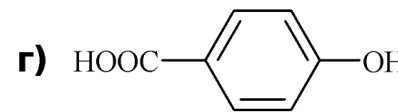
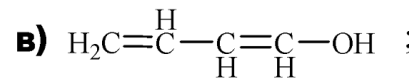
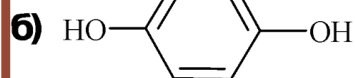
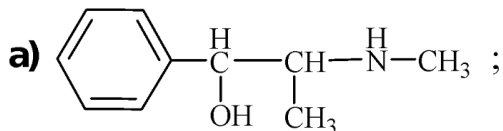
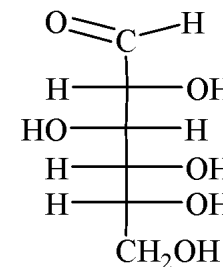
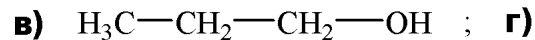
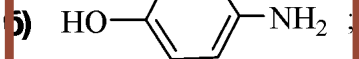
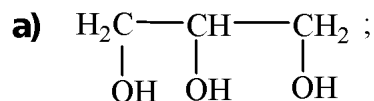
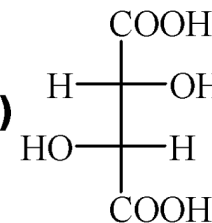
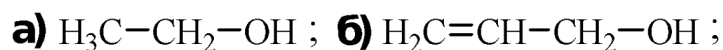
Задание 5

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



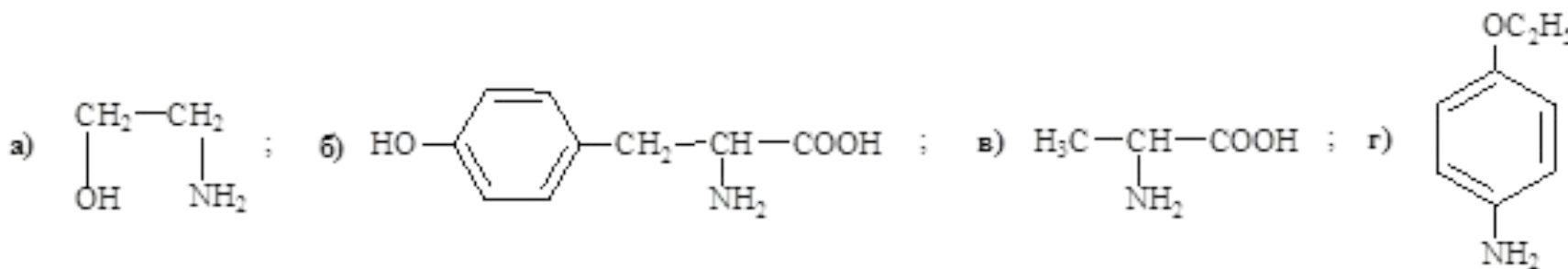
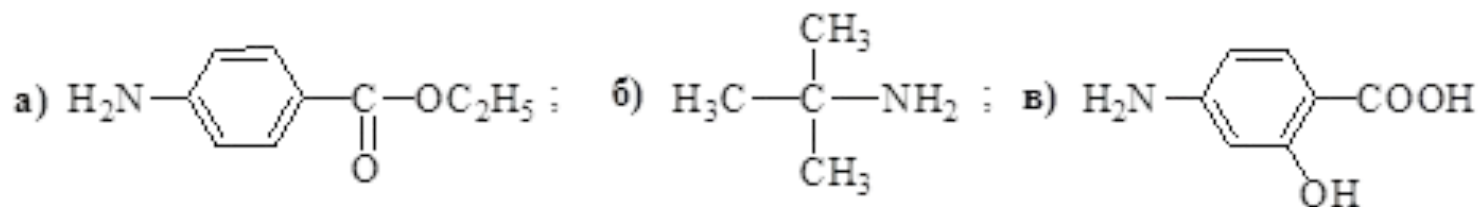
Задание 5

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



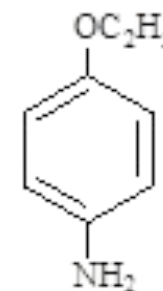
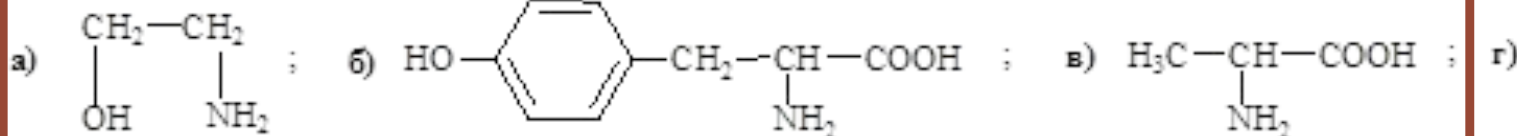
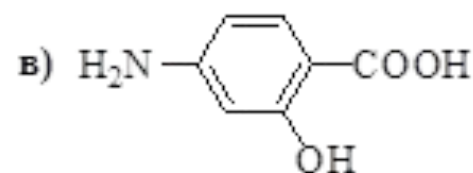
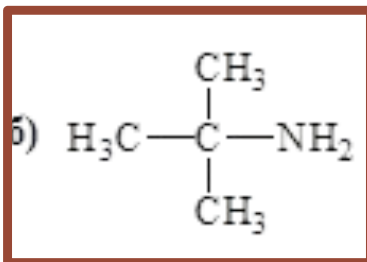
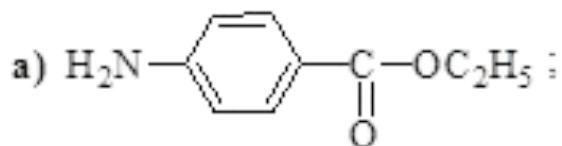
Задание 6

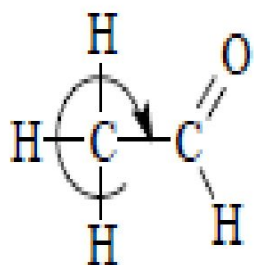
Укажите соединения, в которых NH_2 -группа является электроноакцепторным заместителем



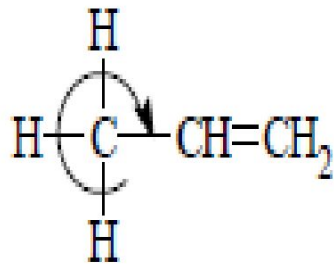
Задание 6

Укажите соединения, в которых NH_2 -группа является электроноакцепторным заместителем

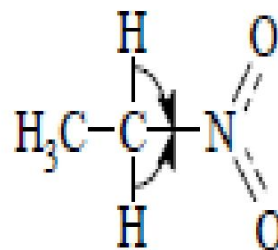




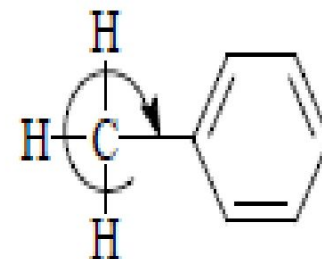
+M (σ, π)



+M (σ, π)

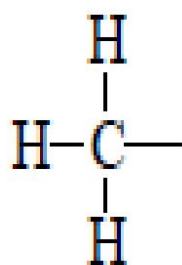


+M (σ, π)

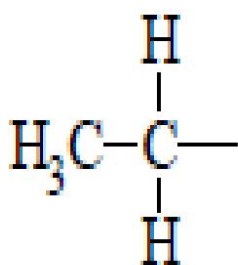


+M (σ, π)

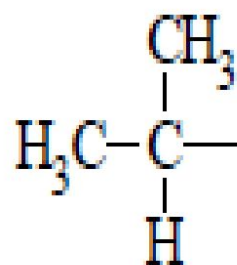
Наибольший эффект σ, π -сопряжения проявляют метильные группы



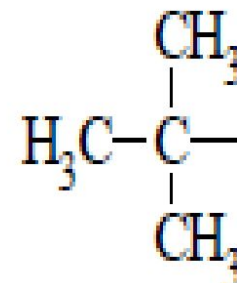
>



>

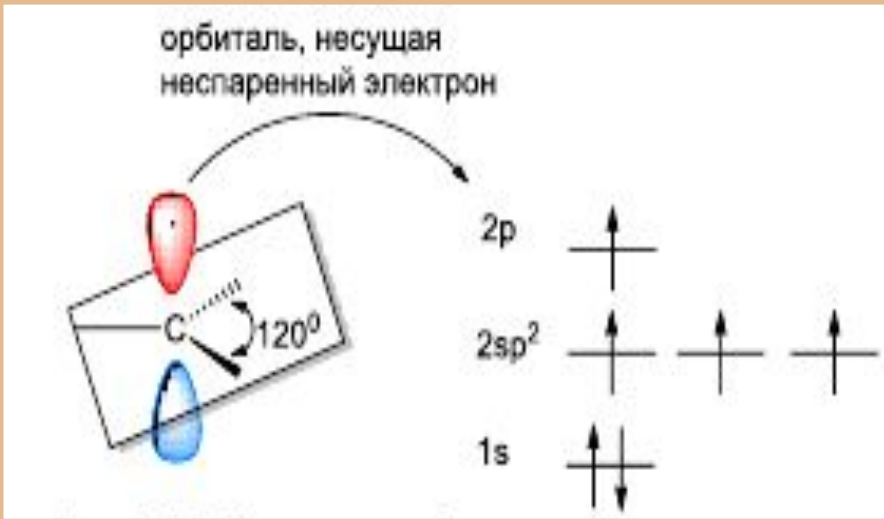


>



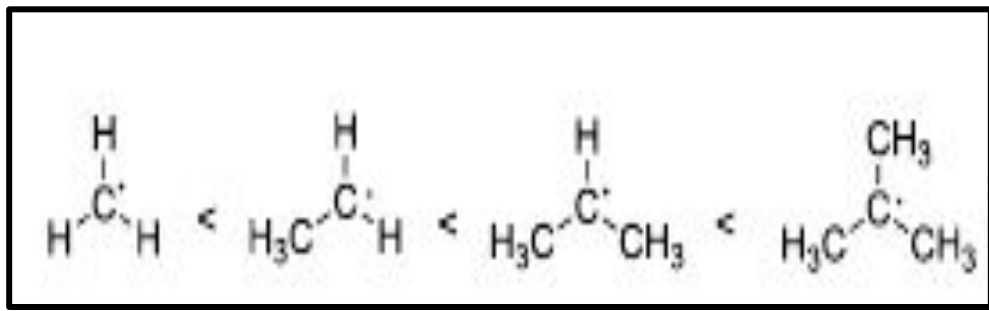
+M (σ, π) –

не проявляется



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

Ряд устойчивости радикалов



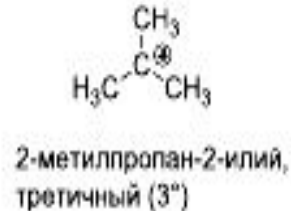
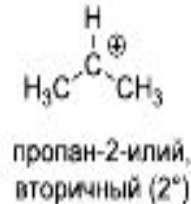
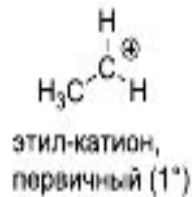
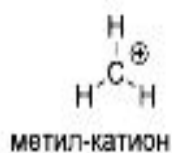
Увеличение относительной стабильности алкильных радикалов



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° , они образуют три σ -связи. Негибридная p-орбиталь располагается перпендикулярно плоскости σ -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^+ .

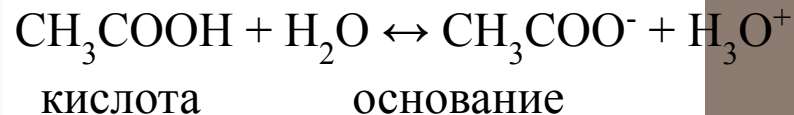
Кислотами являются вещества, которые способны **отдавать** H^+ (нейтральные молекулы, заряженные ионы, содержащие H^+) – *доноры H^+*

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 H^+ от кислоты к H_2O как основанию.



Учитывая, что концентрация H_2O практически постоянна, определяют **K кислотности (K_a)**. Чем больше K_a , тем сильнее кислота. Для CH_3COOH $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$. Такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому K_a выражают через **$\text{p}K_a$ ($\text{p}K = -\lg K_a$)**. Для CH_3COOH $\text{p}K_a = 4,75$. **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.

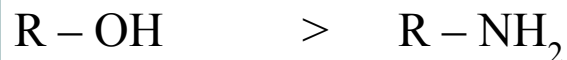
Делокализация заряда зависит:

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).

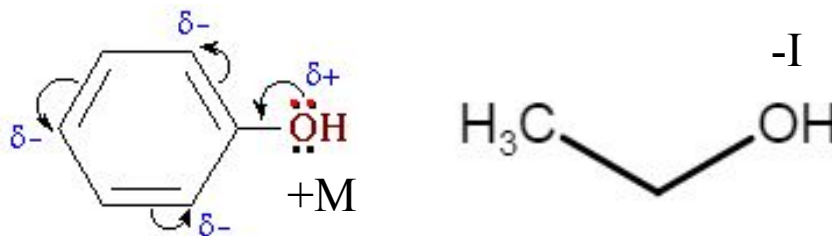


Кислотность убывает, т.к. увеличивается длина радикала

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

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

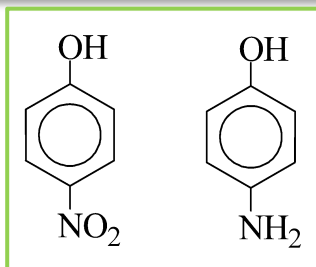
Связь $\text{O}-\text{H}$ сильнее поляризуется в фенолах. Фенолы могут взаимодействовать даже с солями (FeCl_3 – качественная реакция на фенолы).



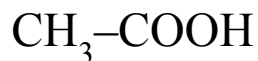
Кислотность убывает

Делокализация заряда зависит:

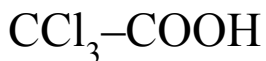
От введения заместителей в радикал. ЭА заместители увеличивают кислотность, ЭД заместители уменьшают кислотность.



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

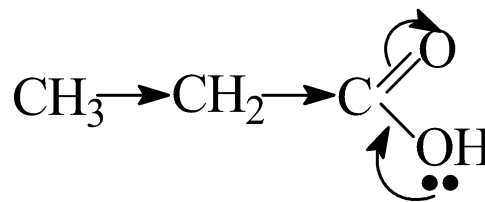
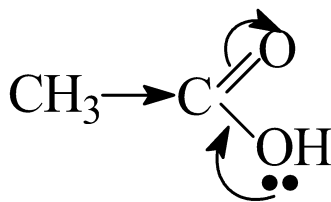
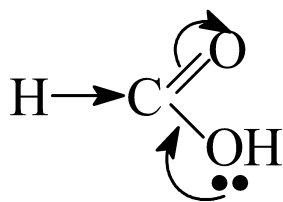


pK 4,7



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 CH_3 .

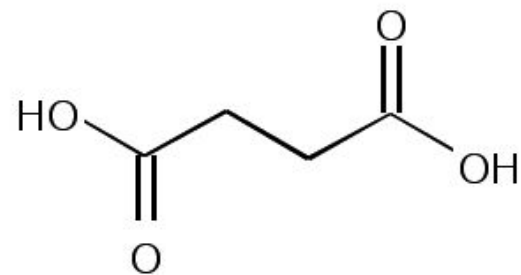
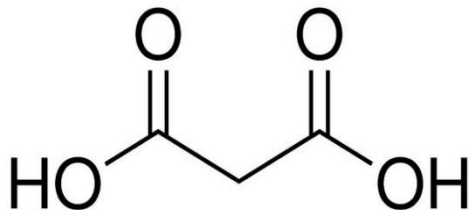
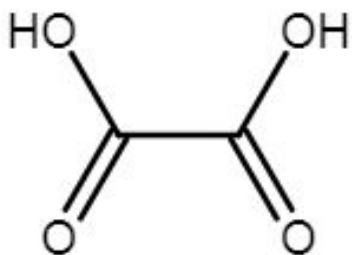
На силу кислот большое влияние оказывает природа радикала, связанного с карбоксильной группой: с увеличением электроноакцепторности последнего протонизация облегчается и сила кислоты возрастает, а с увеличением электронодонорности она падает.

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 α -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	α -хлормасляная	β -хлормасляная	γ -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.

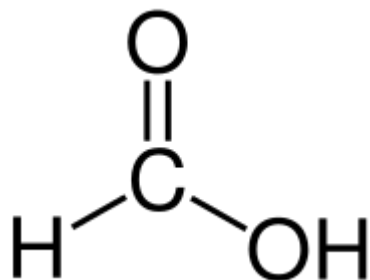


Сила кислоты убывает

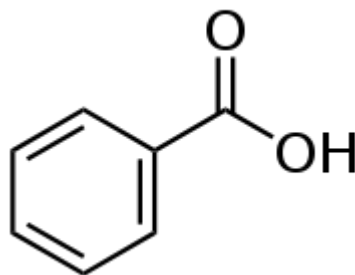


Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота.

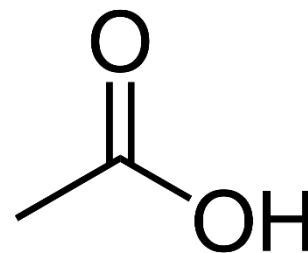
$pK = 3,75$



$pK = 4,21$

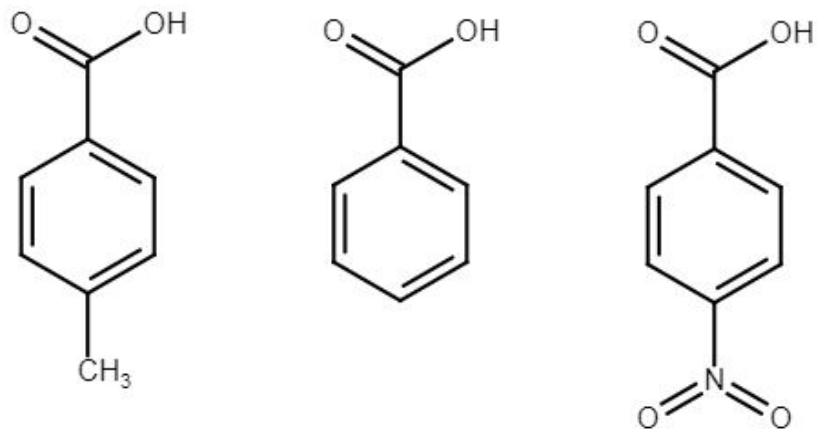


$pK = 4,76$

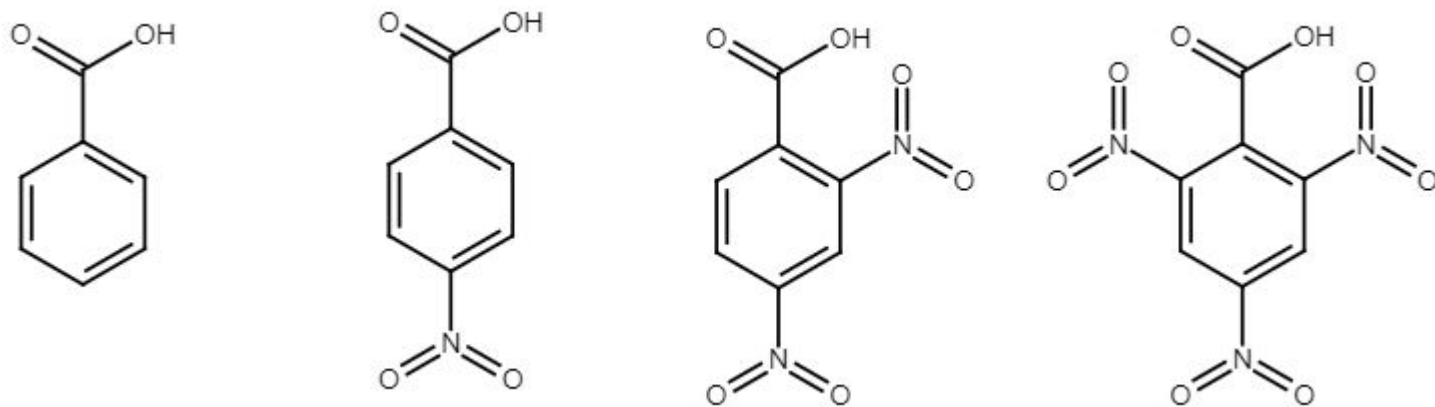


Сила кислоты убывает





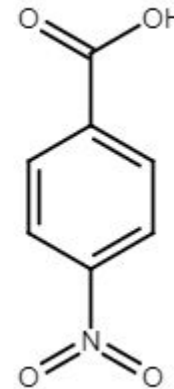
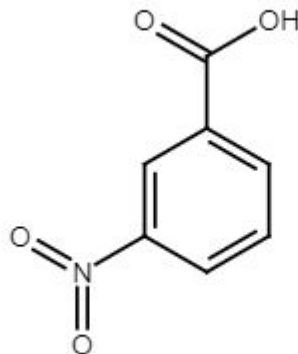
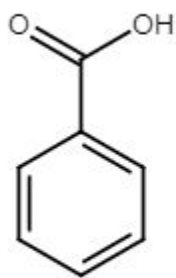
Сила кислоты возрастает



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.

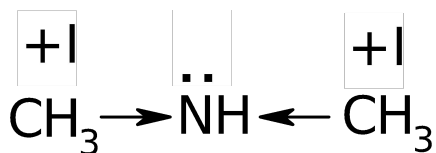
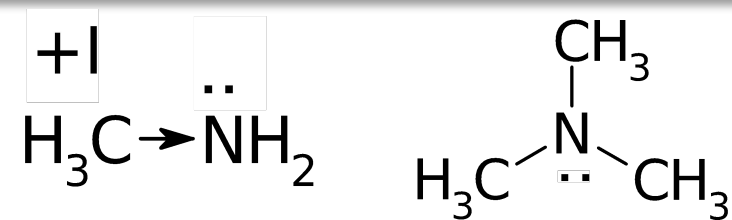


Кислотность возрастает

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.

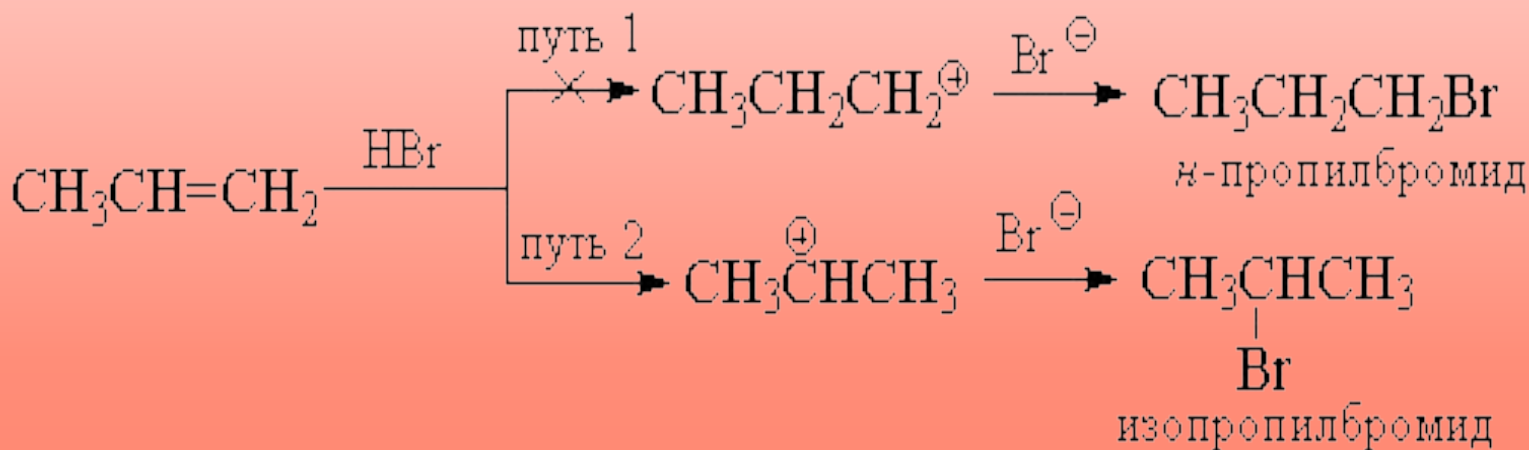
Самыми сильными основаниями являются амины, т.к. атом азота имеет меньшую ЭО по сравнению с O. При этом вторичные амины более сильные основания, чем первичные, третичные амины слабее вторичных за счет стерического фактора, затрудняющего доступ протона к N.



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

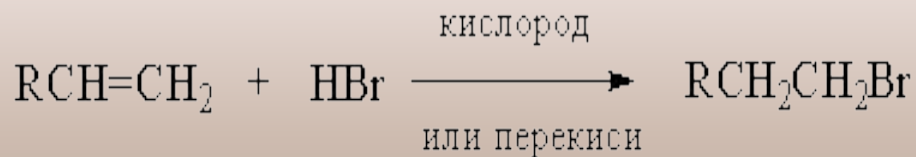
В отличие от симметричных электрофилов (Hal_2), галогеноводороды представляют собой несимметричные электрофильные реагенты. Присоединение любого несимметричного электрофила (HBr , H_2O и т.д.) к несимметричному алкену в принципе могло бы дать смесь двух альтернативных продуктов, однако на практике обычно образуется только один из них. В качестве примера рассмотрим присоединение бромистого водорода к пропилену.

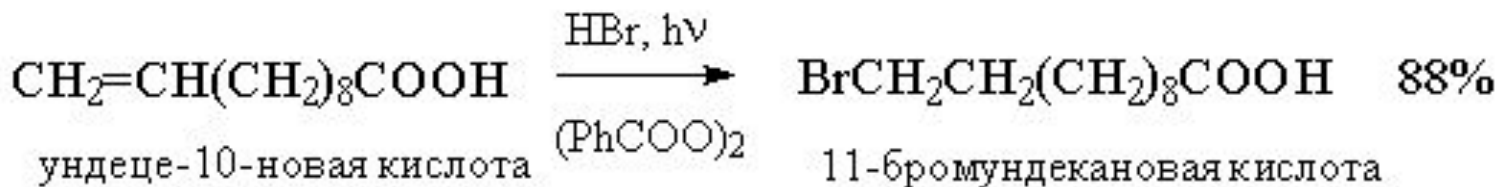
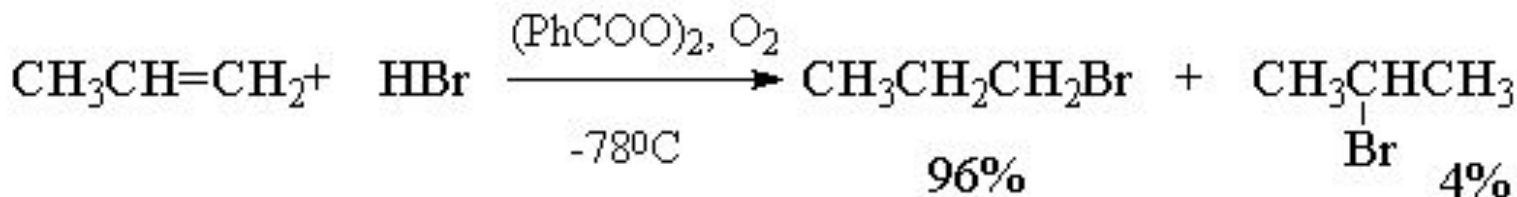
Еще в 1870 г. В.В. Марковников сформулировал эмпирическое правило, согласно которому несимметричные алкены присоединяют HX таким путем, что преимущественно образуется продукт, в котором водород присоединяется к наименее замещенному концу двойной связи.



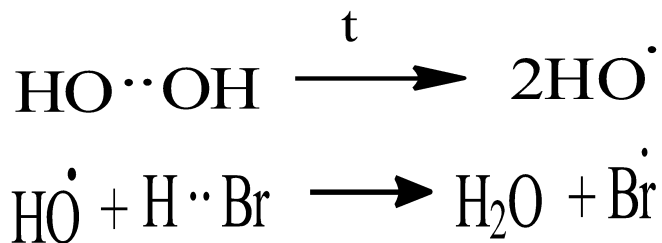
Радикальное гидробромирование алкенов

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.

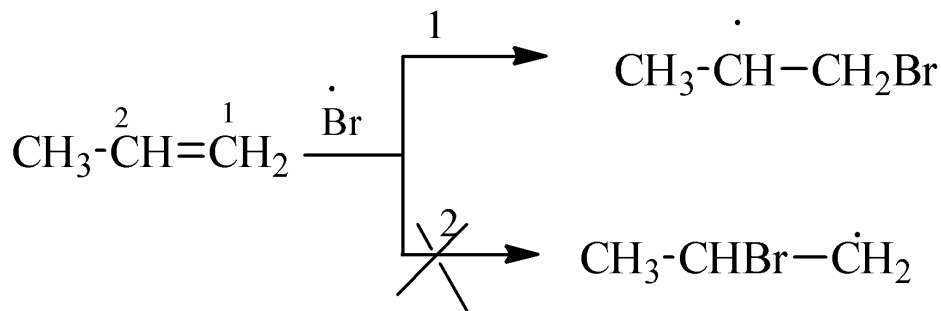




Зарождение цепи

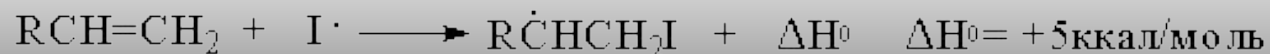


Развитие цепи



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 $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

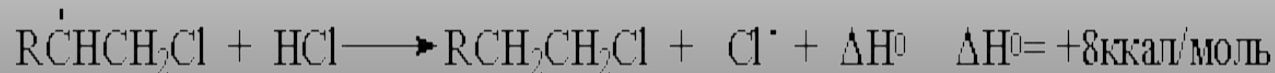
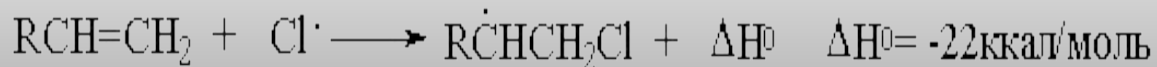
Аномальное гидрогалогенирование, инициируемое перекисями, характерно для присоединения HBr, но не HCl, HI или HF. Энергия связи C-I настолько мала, что присоединение радикала I· к двойной связи в первой стадии развития цепи эндотермично и требует высокой энергии активации:



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.

