

# 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

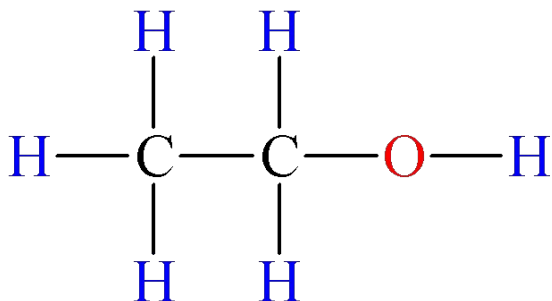
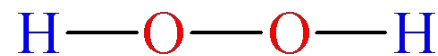
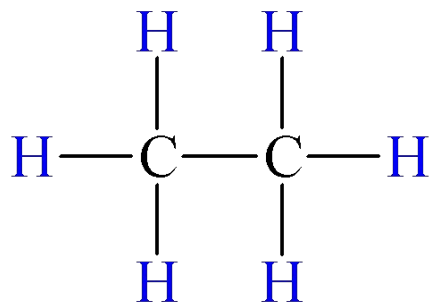
Водородная

Неполярная

Полярная

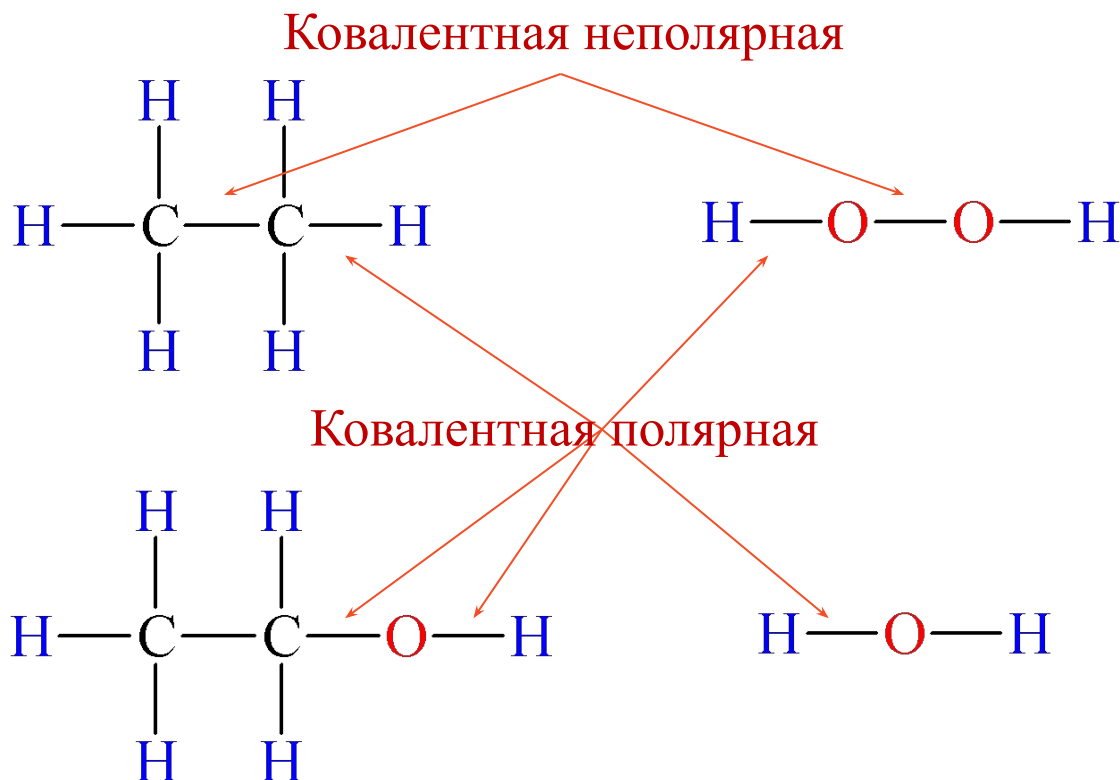
# Виды химической связи

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	<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 изменяется электроотрицательность элементов в ПСХЭ Д.И. Менделеева?

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

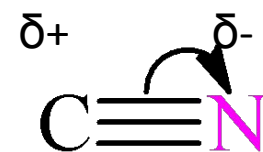
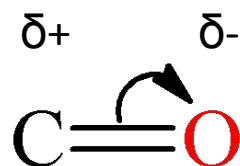
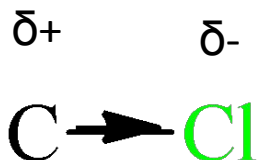
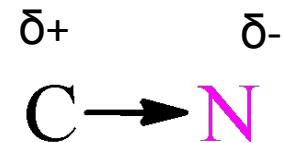
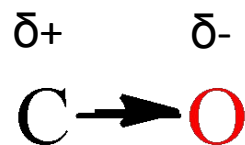
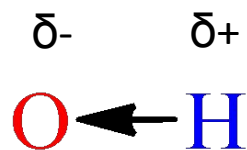
отрицательный

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  $\sigma$ -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:*

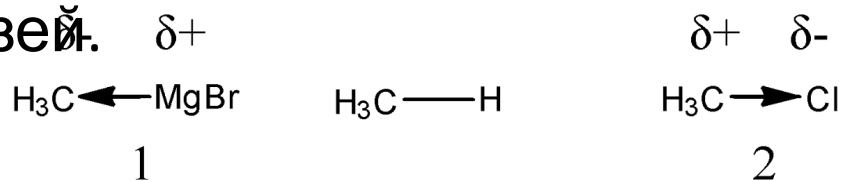
***индуктивный (I);***

***мезомерный (M) эффект;***

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

# Индуктивный эффект

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



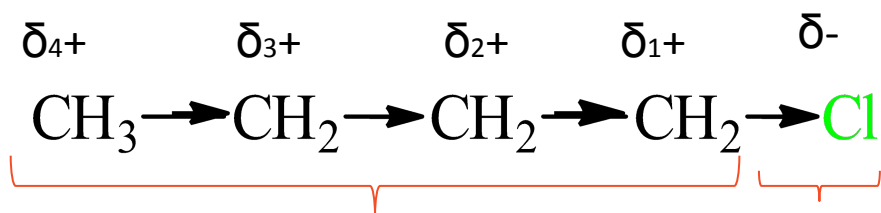
Если заместитель (по сравнению с водородом!!!) **увеличивает** электронную плотность ( $\delta^-$ ) в углеродной цепи атомов, эффект называют **положительным** и обозначают **+I** (донорный заместитель).

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

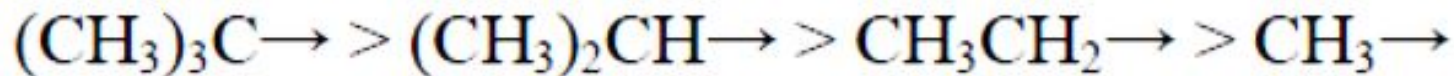
$$\delta_{3+} \ll \delta_{2+} < \delta_{1+}; \delta_{4+} \approx 0$$

# Индуктивный эффект

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

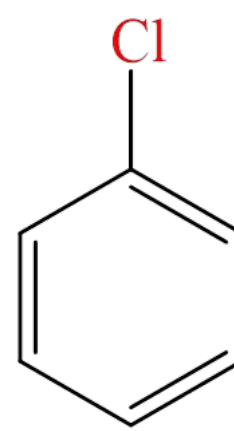
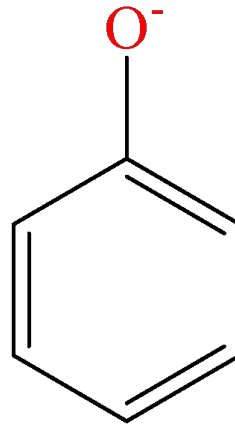
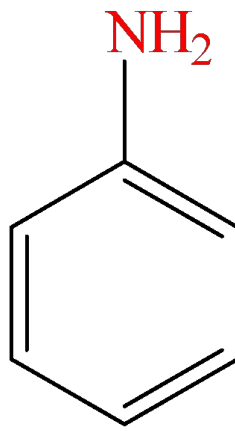
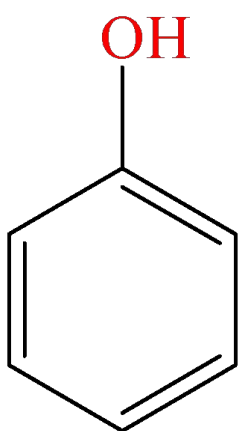
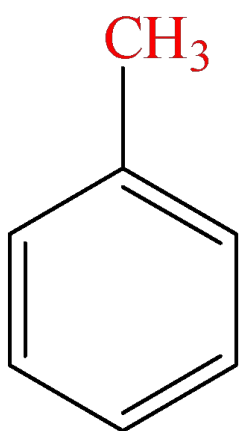


+I – эффект алкильных заместителей уменьшается в ряду:



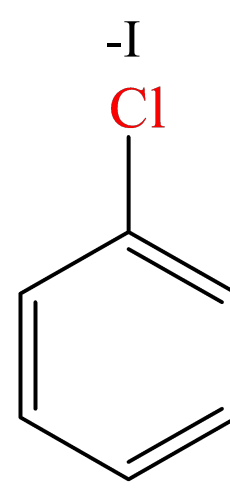
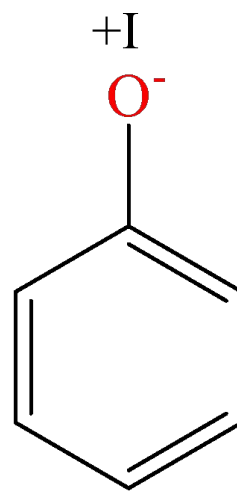
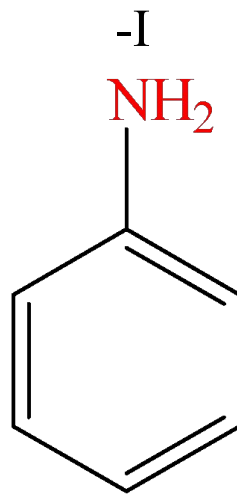
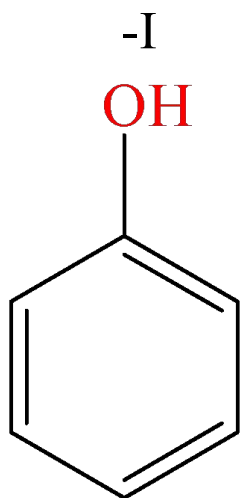
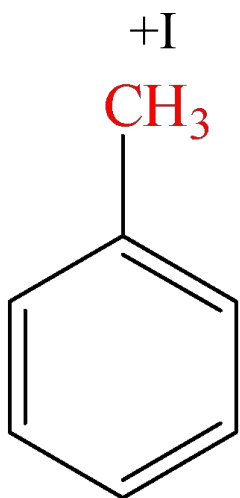
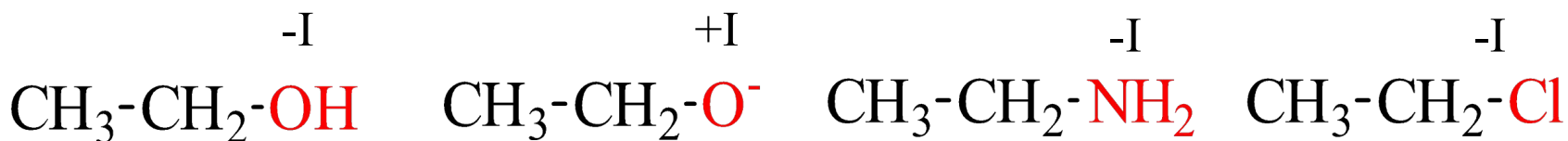
# Задание 1

Укажите, какой индуктивный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



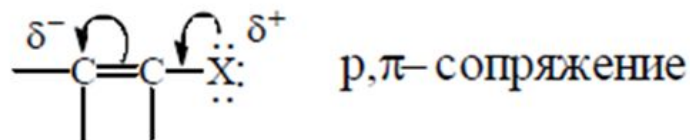
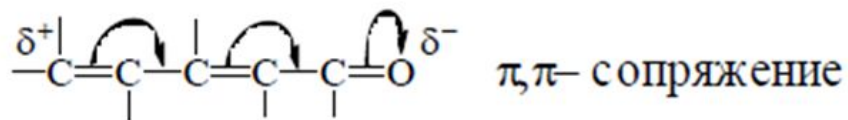
# Задание 1

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)

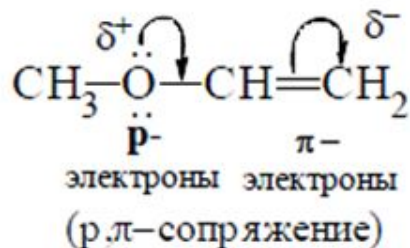


В результате на противоположных концах сопряжённой системы появляются одинаковые по величине, но разные по знаку заряды.

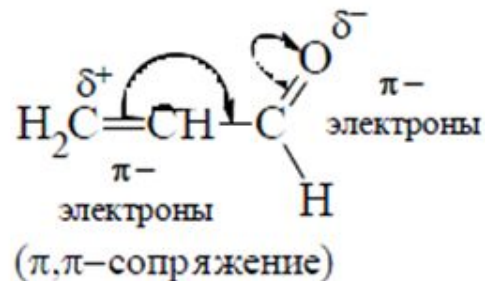


# Мезомерный эффект

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



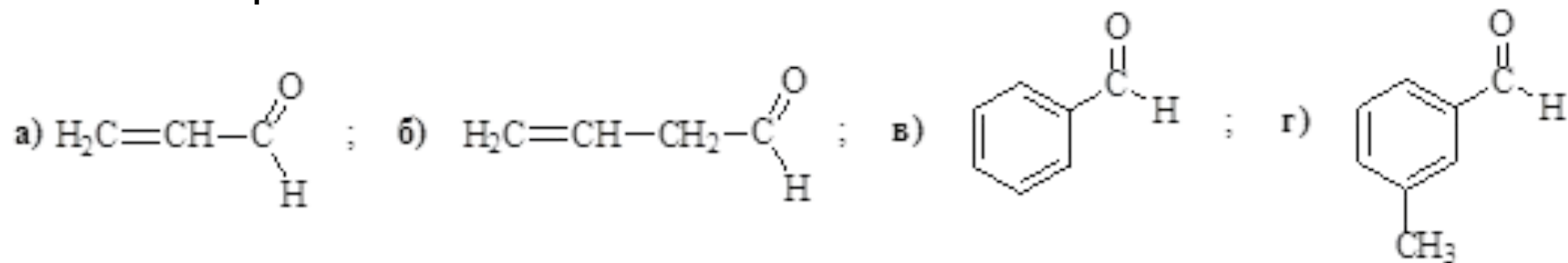
p-электроны атома кислорода группы  $\text{CH}_3\text{O}$ -  
находятся в сопряжении с π-связью углеродной цепи



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

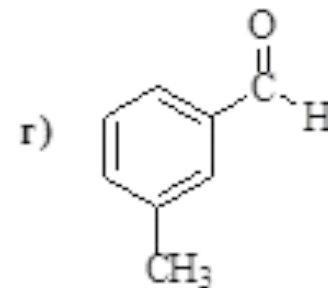
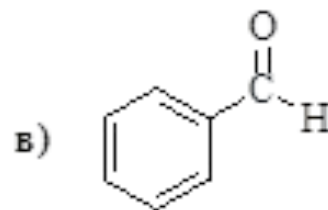
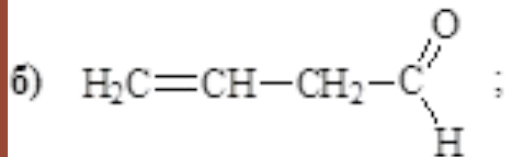
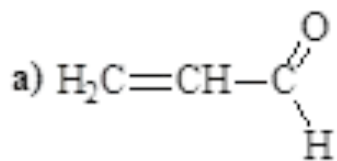
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



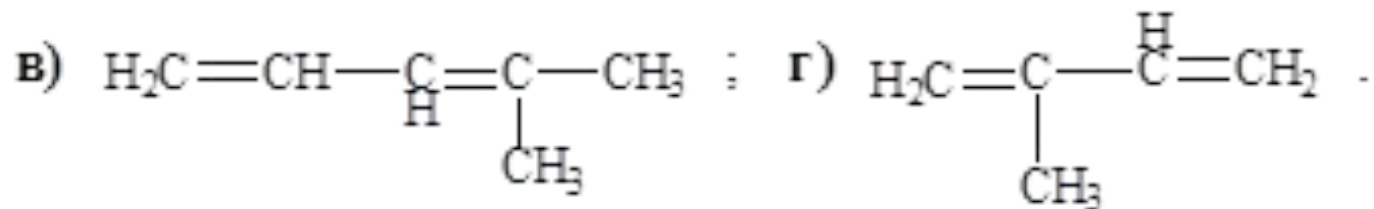
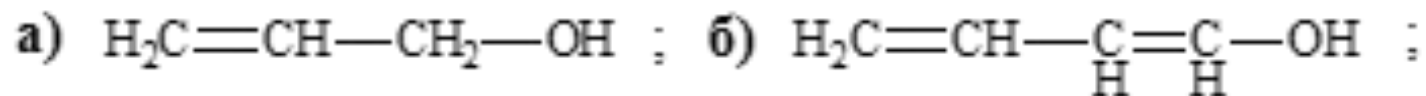
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



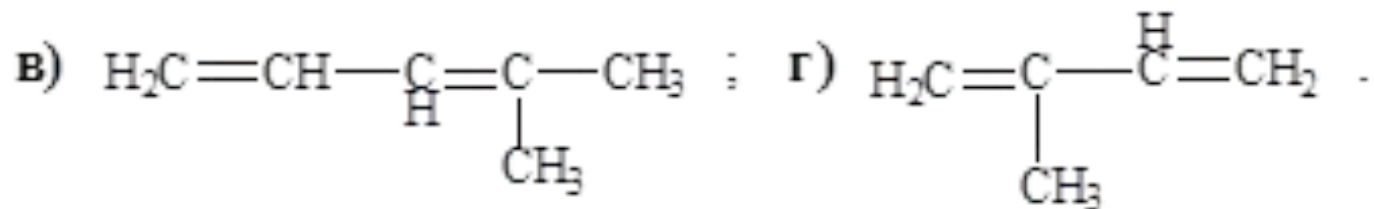
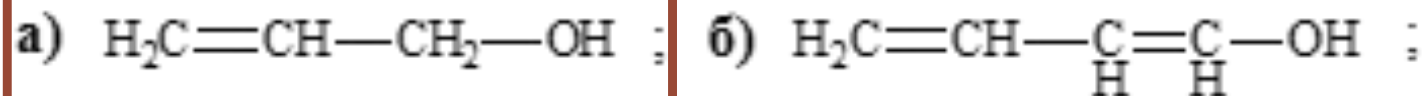
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



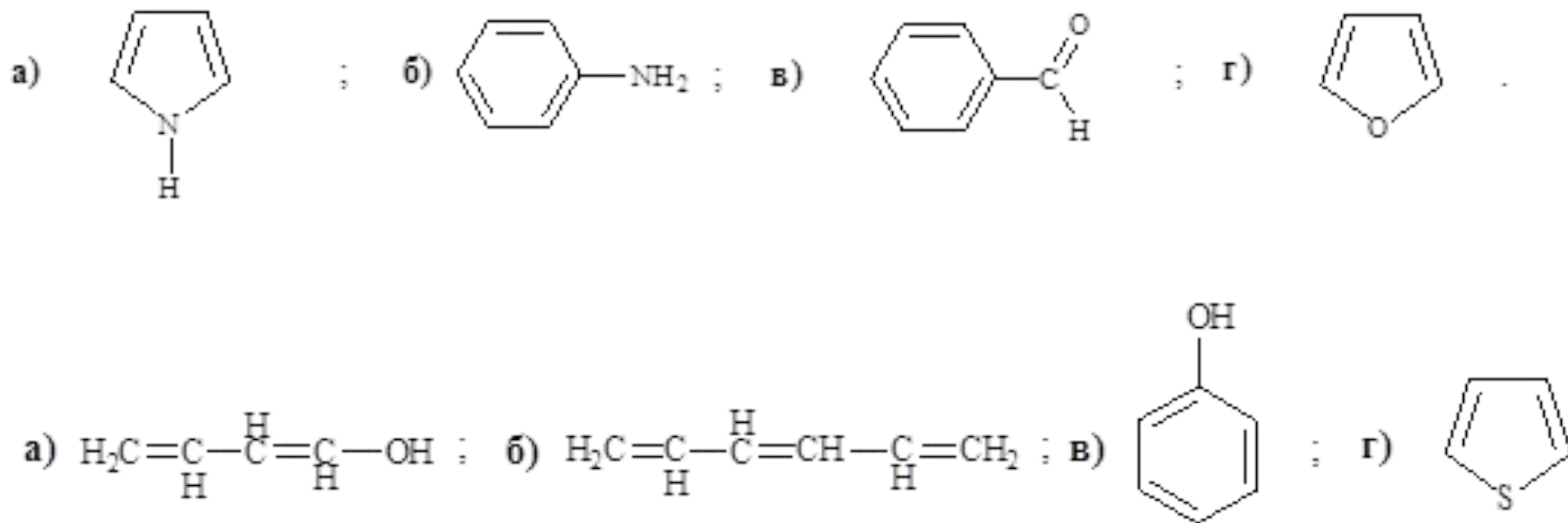
# Задание 2

Укажите соединения, в котором нет сопряжения



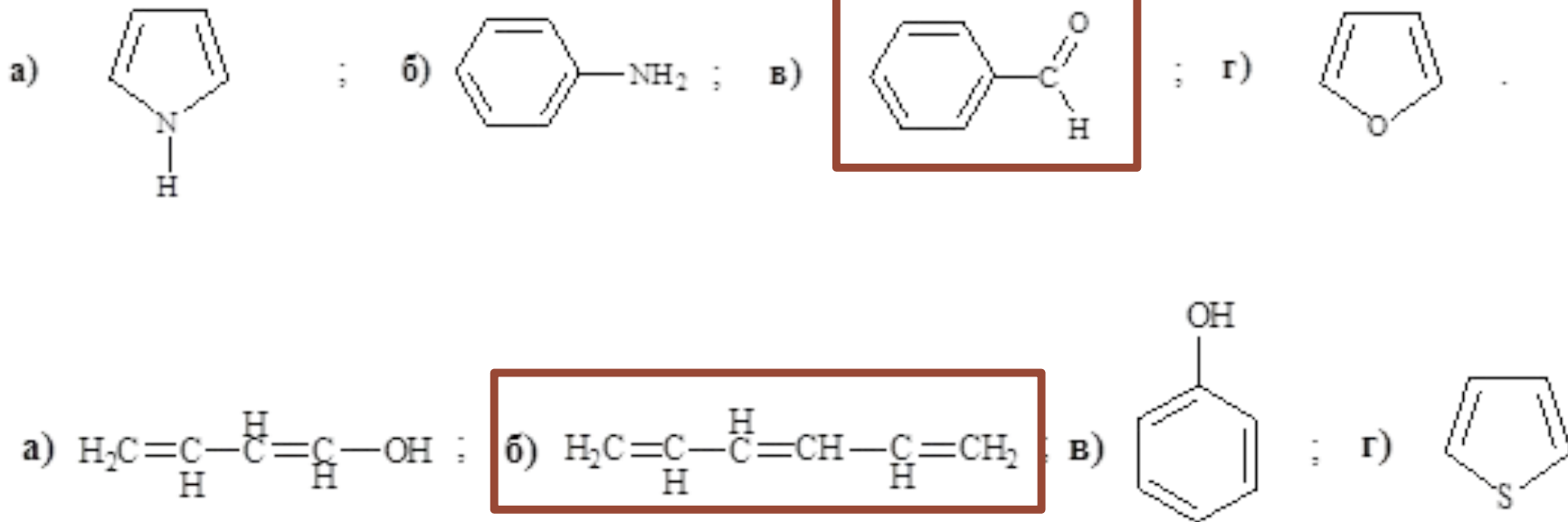
# Задание 3

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



# Задание 3

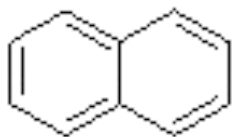
Укажите соединения, в которых имеется  $\pi, \pi$  - сопряжение



# Задание 3

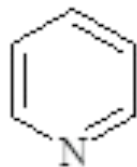
Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение

а)



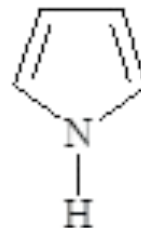
;

б)



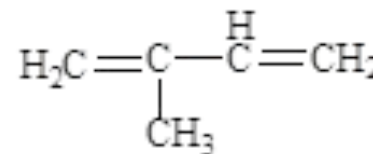
;

в)



;

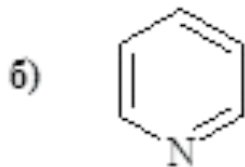
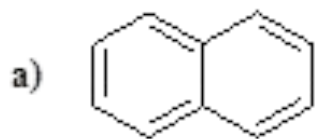
г)



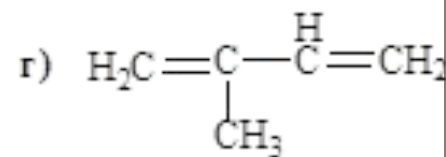
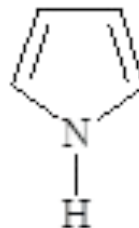


# Задание 3

Укажите соединения, в которых имеется p,π - сопряжение

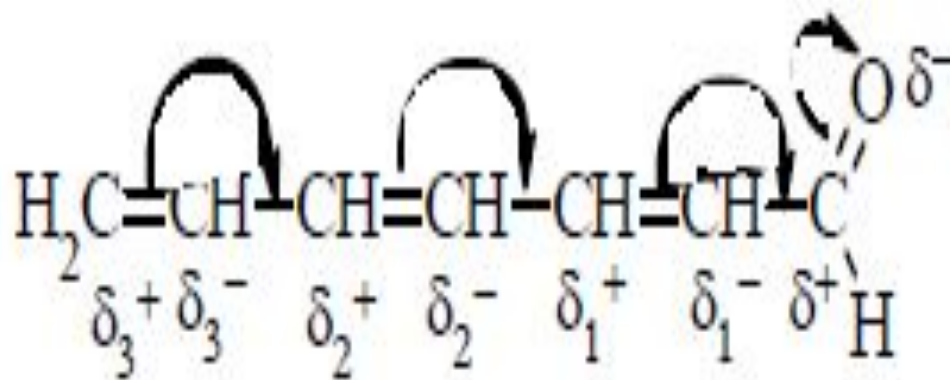


в)



# 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  $\delta^-$ .

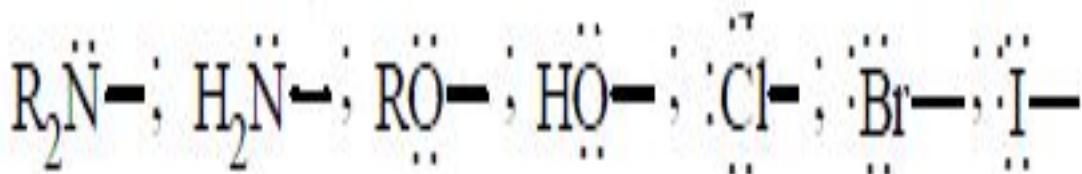


# Мезомерный эффект

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

а) атомы с неподелёнными

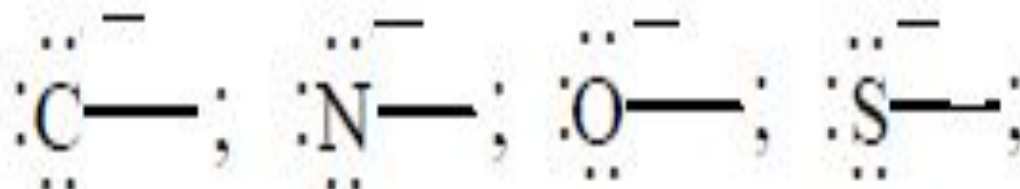
эл.



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

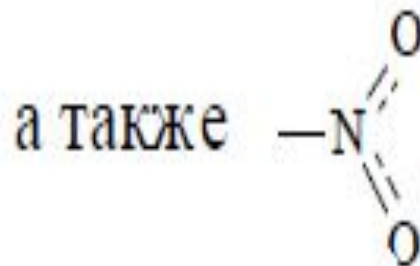
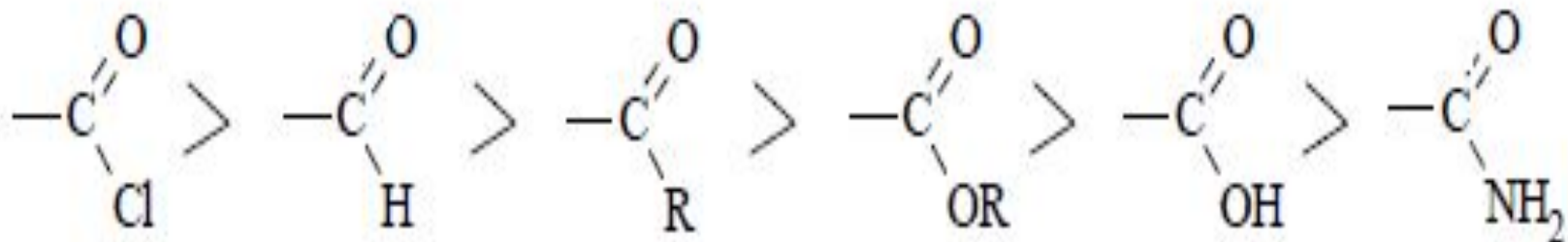
б) отрицательно заряженные

ε



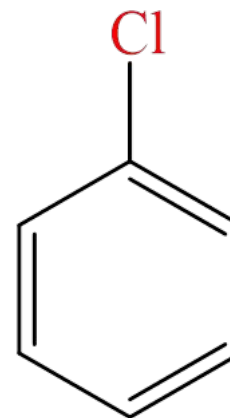
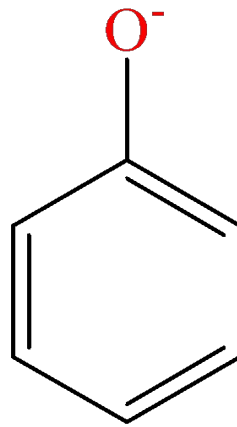
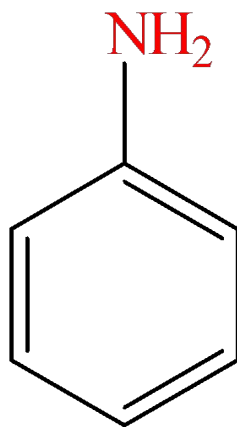
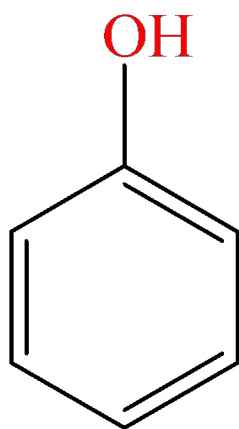
# Мезомерный эффект

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



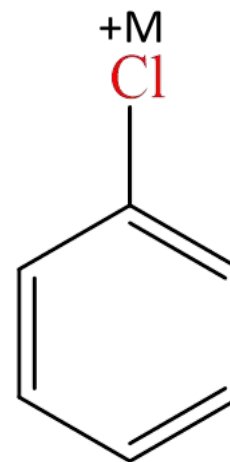
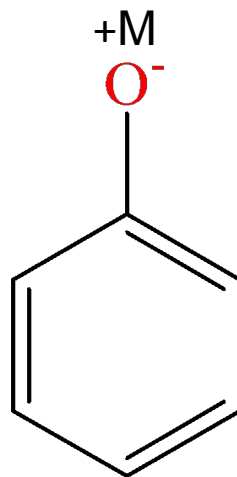
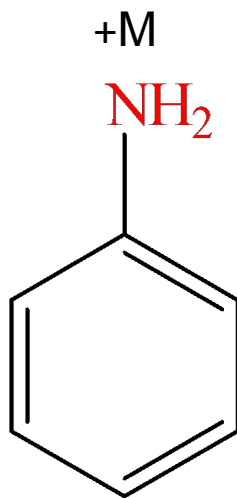
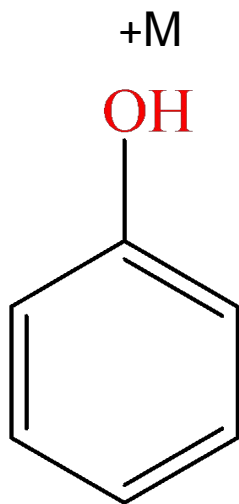
# Задание 4

Укажите, какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом



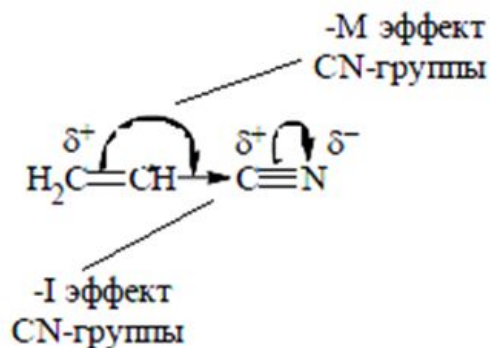
# Задание 4

Укажите какой мезомерный эффект оказывают заместители, выделенные красным цветом

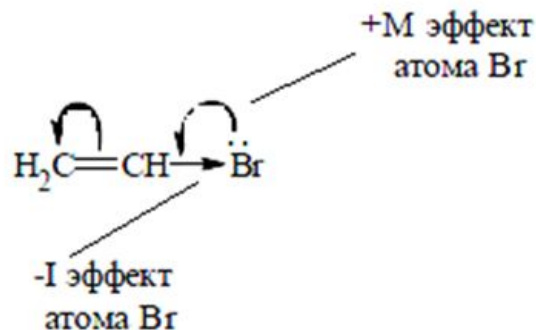


# Мезомерный эффект

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



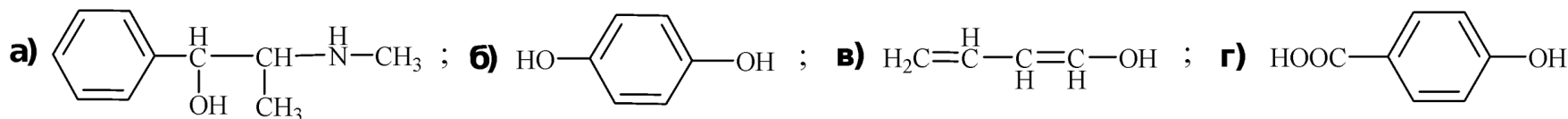
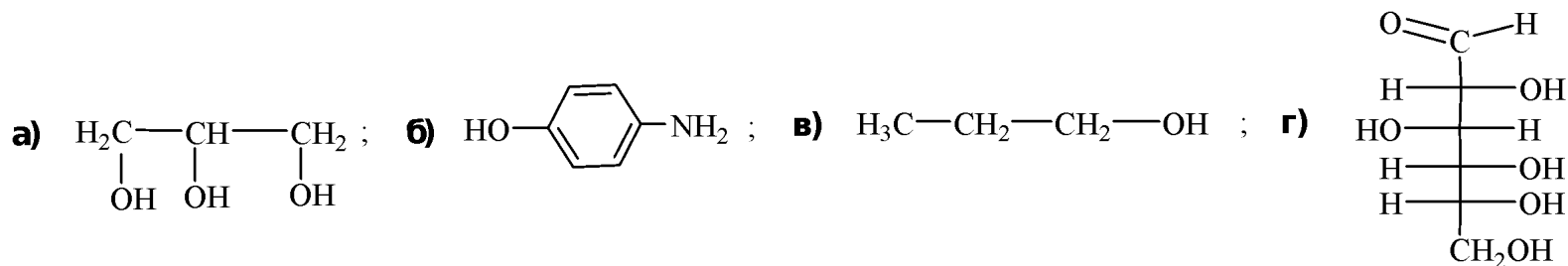
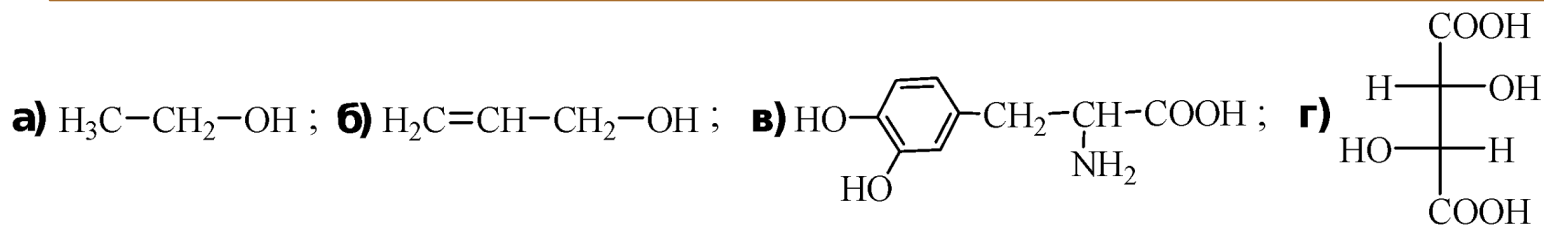
# Мезомерный эффект

**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

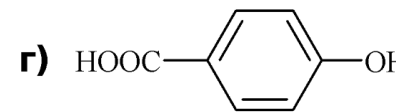
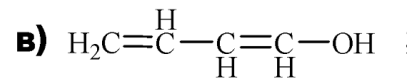
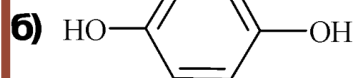
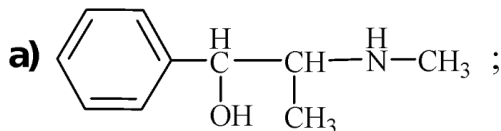
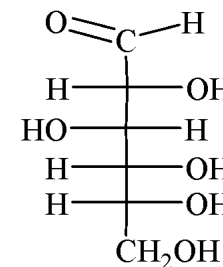
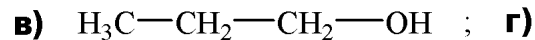
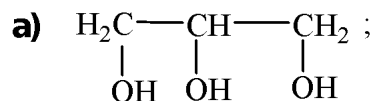
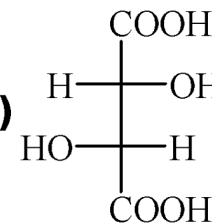
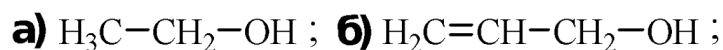
# Задание 5

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



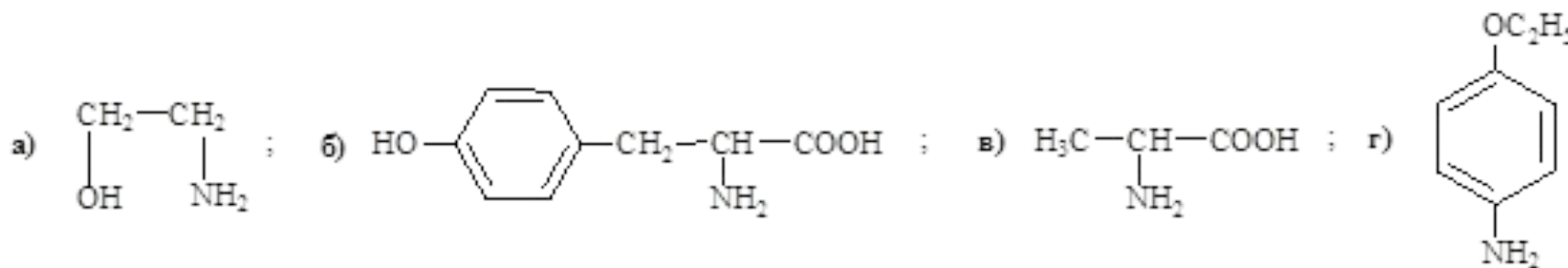
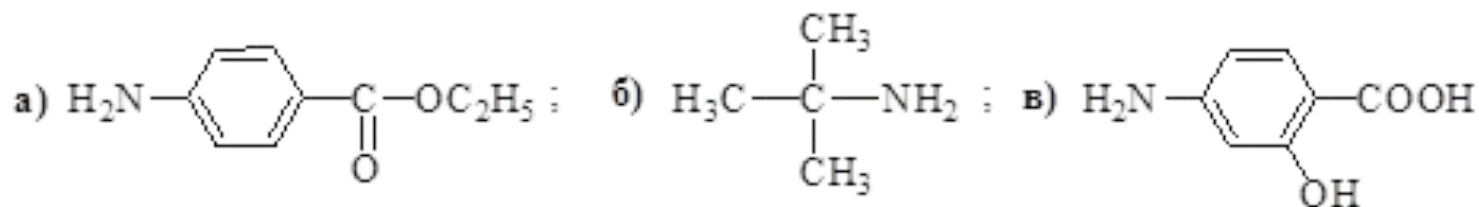
# Задание 5

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



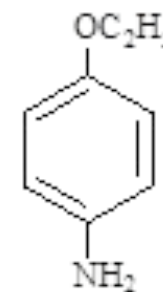
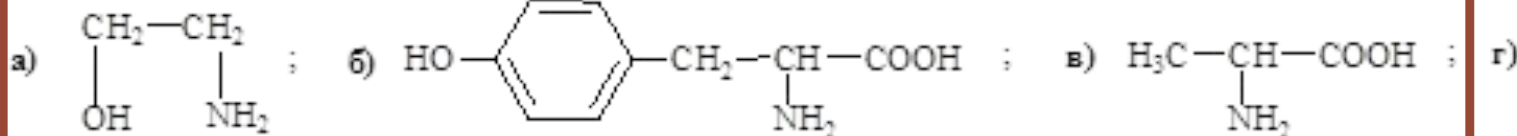
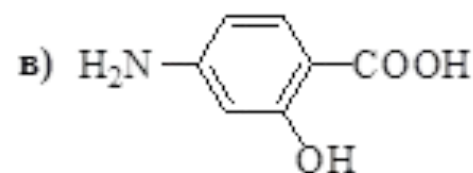
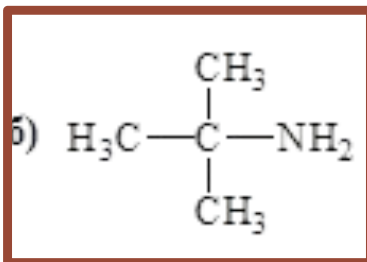
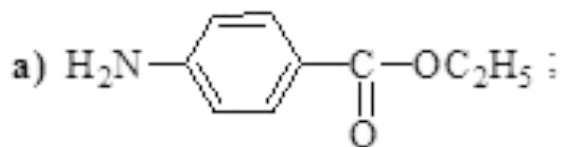
# Задание 6

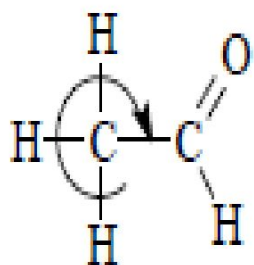
Укажите соединения, в которых  $\text{NH}_2$ -группа является электроноакцепторным заместителем



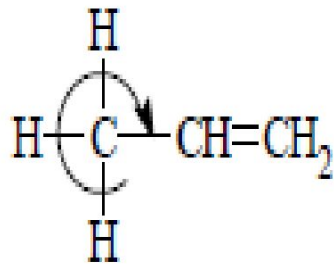
# Задание 6

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

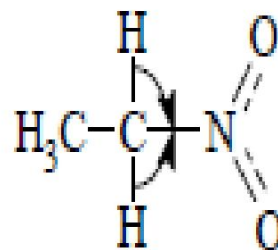




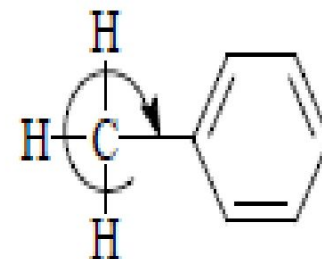
+M ( $\sigma, \pi$ )



+M ( $\sigma, \pi$ )

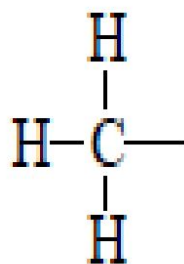


+M ( $\sigma, \pi$ )

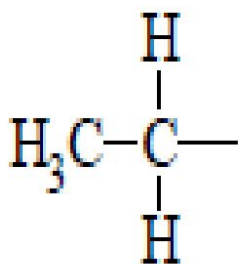


+M ( $\sigma, \pi$ )

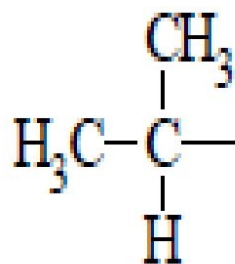
Наибольший эффект  $\sigma, \pi$ -сопряжения проявляют метильные группы



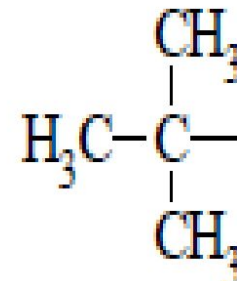
>



>

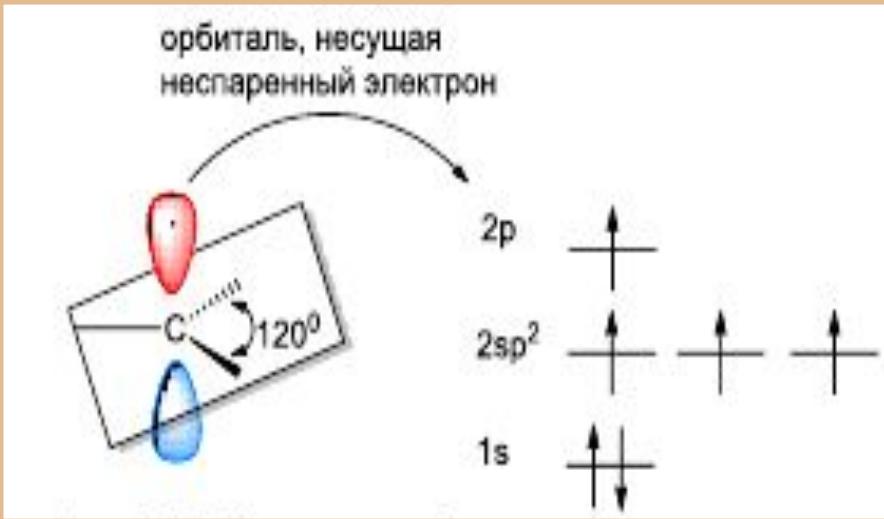


>



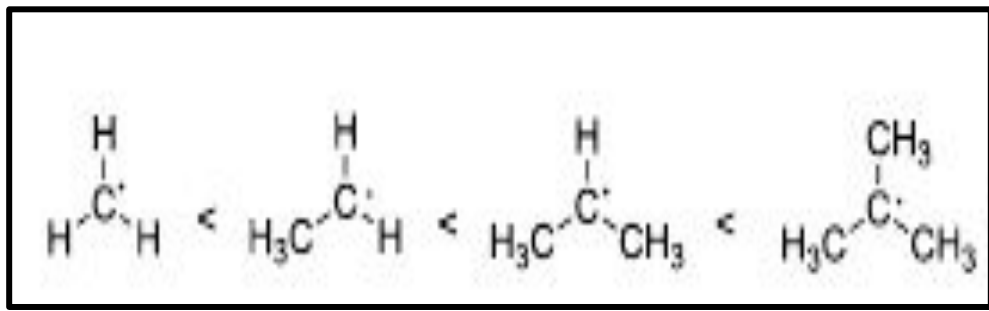
+M ( $\sigma, \pi$ ) –

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



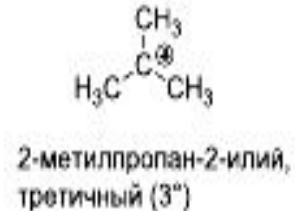
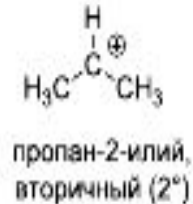
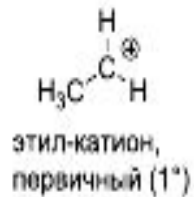
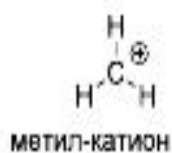
Увеличение относительной стабильности алкильных радикалов



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  $H^+$ .

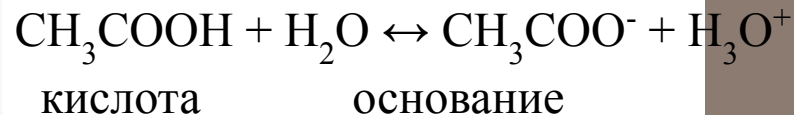
**Кислотами** являются вещества, которые способны **отдавать**  $H^+$  (нейтральные молекулы, заряженные ионы, содержащие  $H^+$ ) – *доноры  $H^+$*

**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 **К 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.

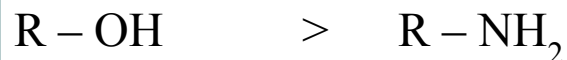
## Делокализация заряда зависит:

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).

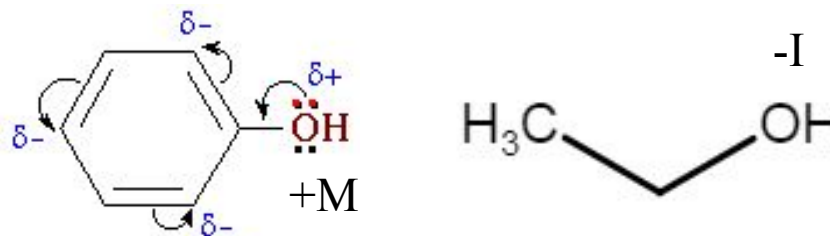


Кислотность убывает, т.к. увеличивается длина радикала

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  $-\text{OH}$ .

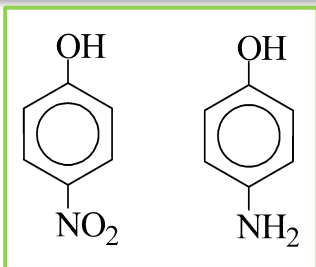
Связь  $\text{O}-\text{H}$  сильнее поляризуется в фенолах. Фенолы могут взаимодействовать даже с солями ( $\text{FeCl}_3$  – качественная реакция на фенолы).



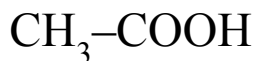
Кислотность убывает

## Делокализация заряда зависит:

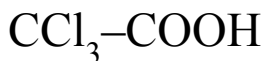
От введения заместителей в радикал. ЭА заместители увеличивают кислотность, ЭД заместители уменьшают кислотность.



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

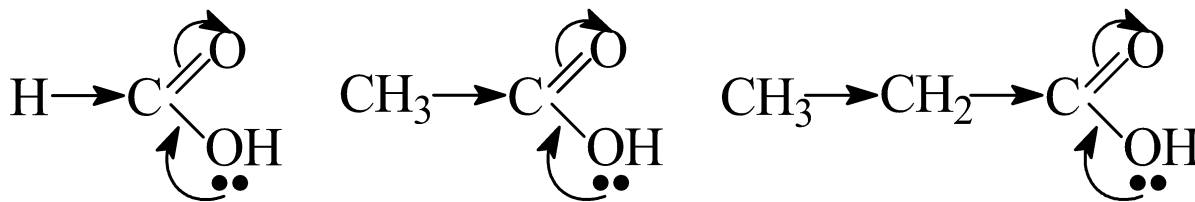


pK 4,7



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  $\text{CH}_3$ .

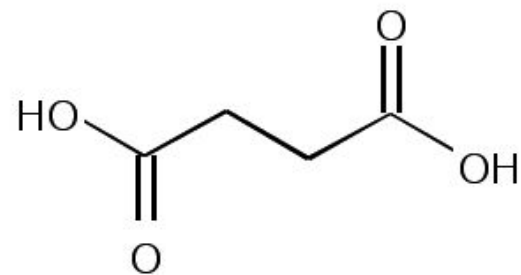
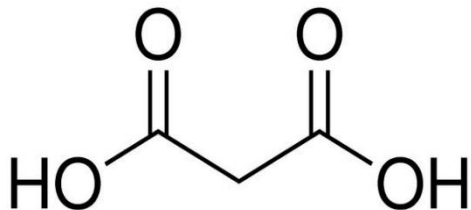
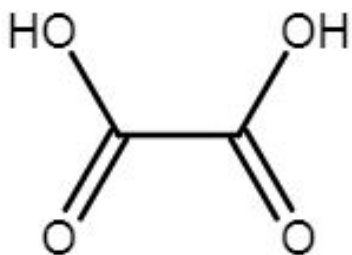
На силу кислот большое влияние оказывает природа радикала, связанного с карбоксильной группой: с увеличением электроноакцепторности последнего протонизация облегчается и сила кислоты возрастает, а с увеличением электронодонорности она падает.

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.



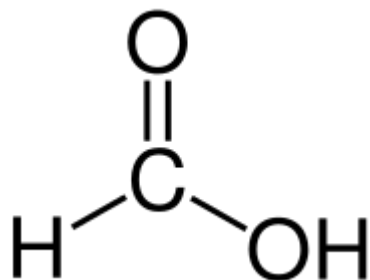
Сила кислоты убывает



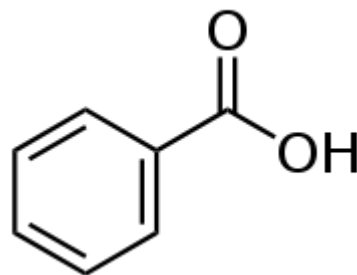


Бензойная кислота является более слабой кислотой, чем муравьиная, но более сильной, чем уксусная кислота.

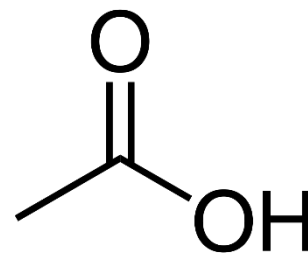
$pK = 3,75$



$pK = 4,21$

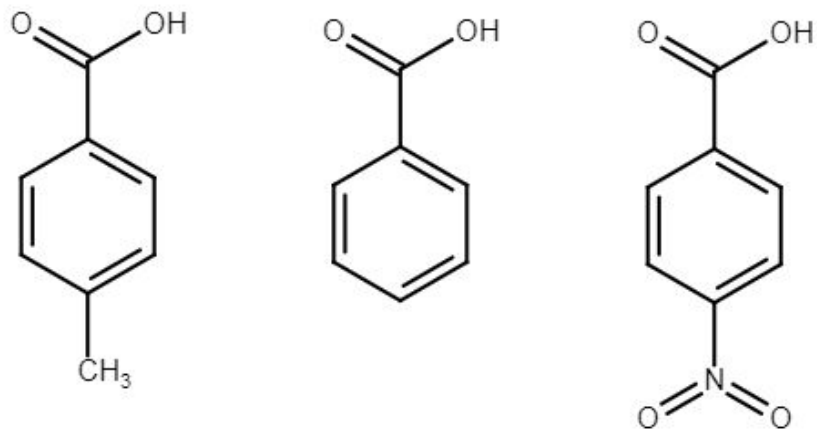


$pK = 4,76$

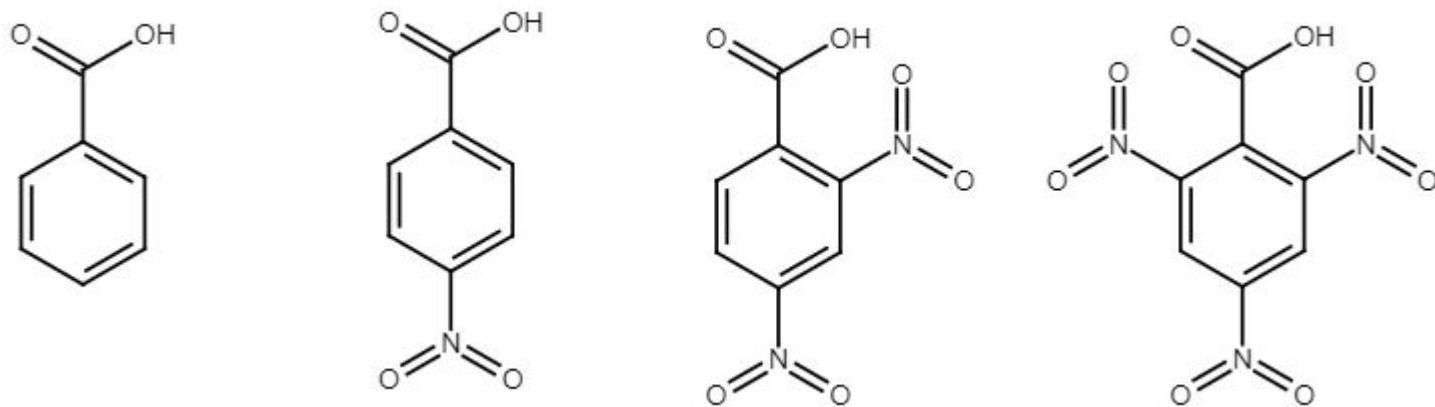


Сила кислоты убывает





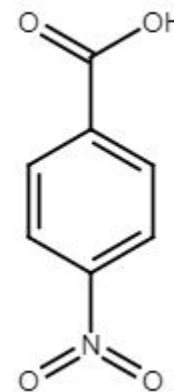
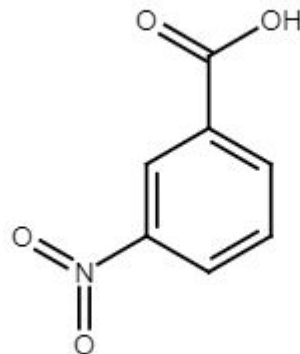
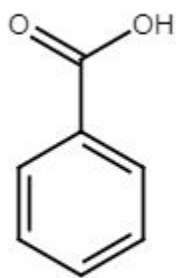
Сила кислоты возрастает



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.

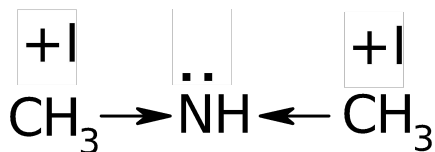
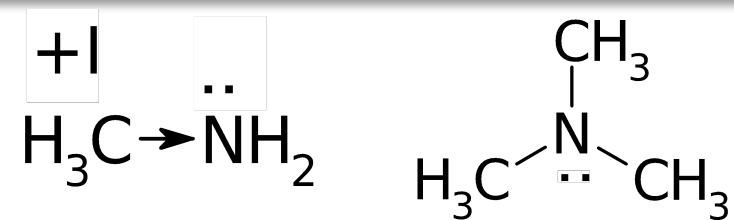


Кислотность возрастает

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.

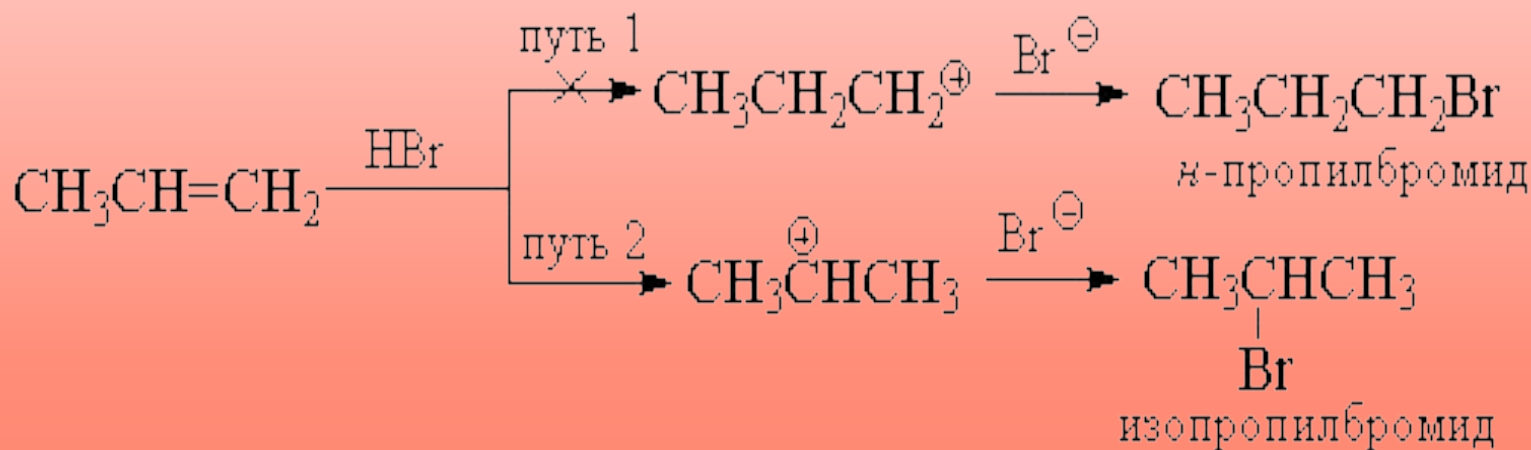
Самыми сильными основаниями являются амины, т.к. атом азота имеет меньшую ЭО по сравнению с O. При этом вторичные амины более сильные основания, чем первичные, третичные амины слабее вторичных за счет стерического фактора, затрудняющего доступ протона к N.



Ароматические амины более слабые основания, чем алифатические, что объясняется +M группы  $-NH_2$ . Электронная пара азота, участвуя в сопряжении, становится малоподвижной.

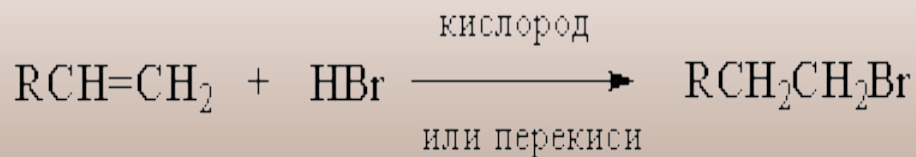
В отличие от симметричных электрофилов ( $\text{Hal}_2$ ), галогеноводороды представляют собой несимметричные электрофильные реагенты. Присоединение любого несимметричного электрофила ( $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.д.) к несимметричному алкену в принципе могло бы дать смесь двух альтернативных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

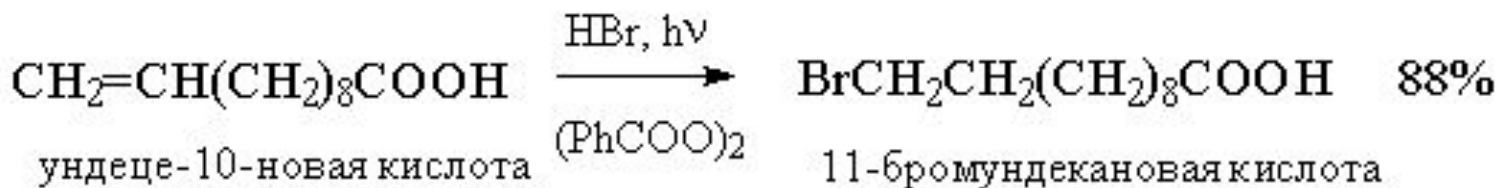
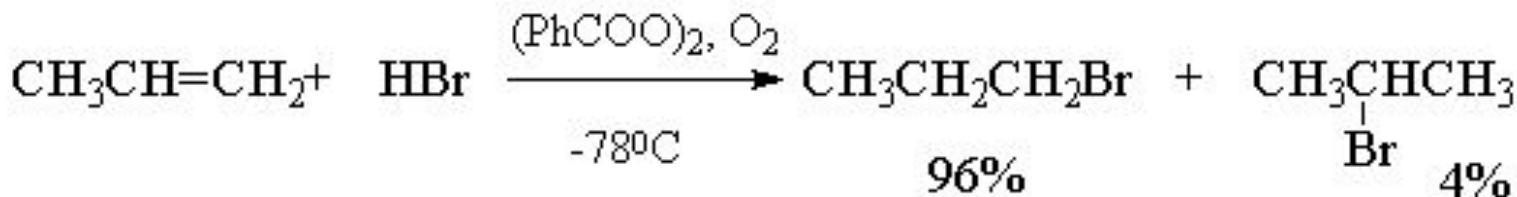
Еще в 1870 г. В.В. Марковников сформулировал эмпирическое правило, согласно которому несимметричные алкены присоединяют  $\text{HX}$  таким путем, что преимущественно образуется продукт, в котором водород присоединяется к наименее замещенному концу двойной связи.



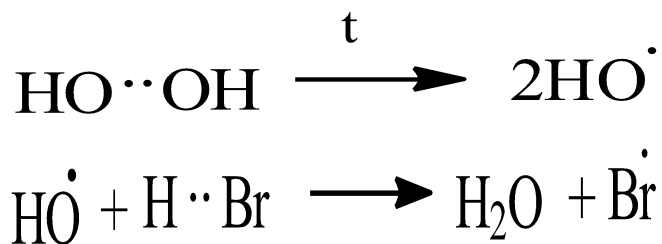
## Радикальное гидробромирование алкенов

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.

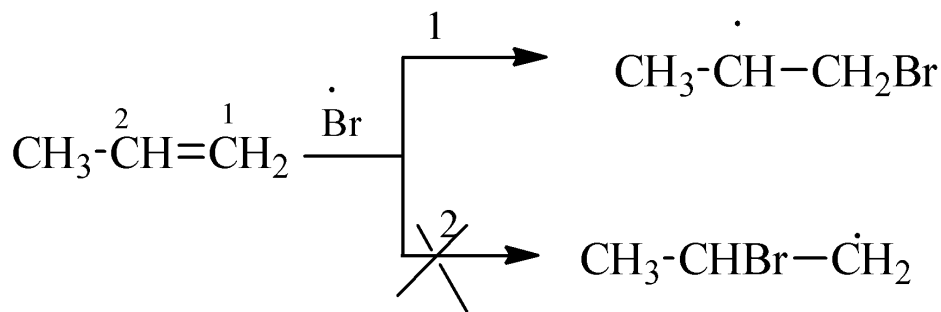




### Зарождение цепи

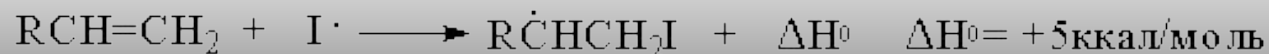


### Развитие цепи



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

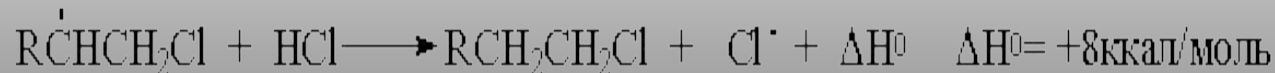
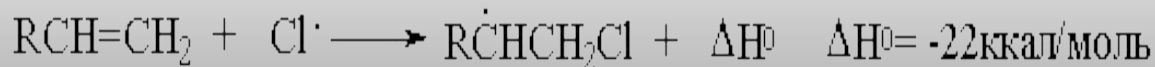
Аномальное гидрогалогенирование, инициируемое перекисями, характерно для присоединения HBr, но не HCl, HI или HF. Энергия связи C-I настолько мала, что присоединение радикала I· к двойной связи в первой стадии развития цепи эндотермично и требует высокой энергии активации:



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.

