

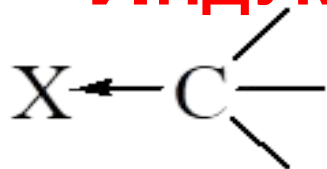
# **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Механизмы передачи электронной плотности.**

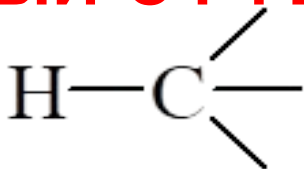
**Статический и динамический факторы реакций.**

**Стереохимия органических соединений**

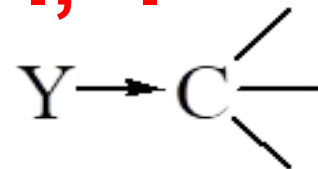
# ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I



-I эффект



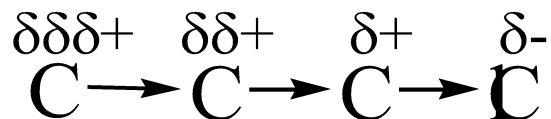
I эффект = 0



+I эффект

**знаки эффектов заместителя совпадают с зарядом заместителя**

**1. Индуктивный эффект быстро затухает**  
(на четвертый атом почти не влияет)



|                      |             |                  |
|----------------------|-------------|------------------|
| $CH_3CH_2CH_2COOH$   |             | 1                |
| $CH_2CH_2CH(Cl)COOH$ | $\alpha-Cl$ | в 70 раз сильнее |
| $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$ | $\beta-Cl$  | в 6 раз сильнее  |
| $CH_2ClCH_2CH_2COOH$ | $\gamma-Cl$ | в 2 раза сильнее |

# ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I

## 2. Влияние нескольких заместителей суммируется (но не аддитивно)

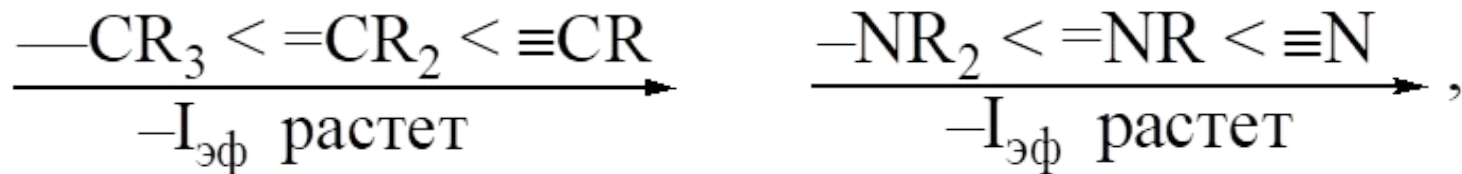
|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| $\text{CH}_3\text{COOH}$   | 1                     |
| $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ | в 80 раз сильнее      |
| $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$ | в 3000 раз сильнее    |
| $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$  | в 100.000 раз сильнее |

## 3. Чем больше ЭО, тем сильнее $-I_{\text{эф}}$ :

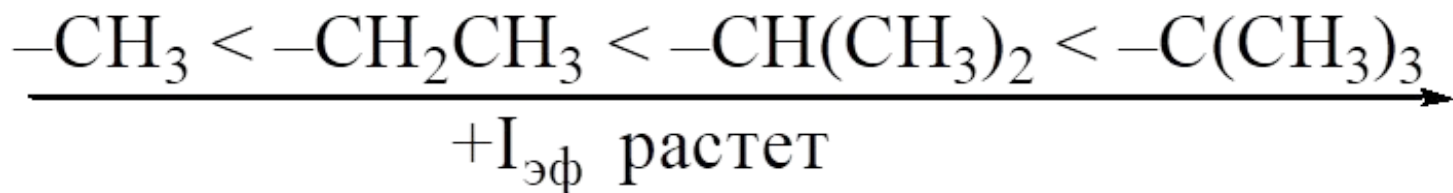


# ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I

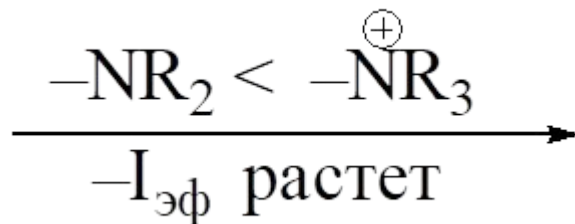
4. Чем больше кратность связи, тем сильнее  $-I_{эф}$ :



5. Выше разветвленность Alk – сильнее  $+I_{эф}$ :



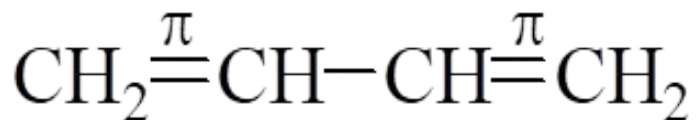
6.  $\pm I$ -эффект зависит от заряда заместителя:



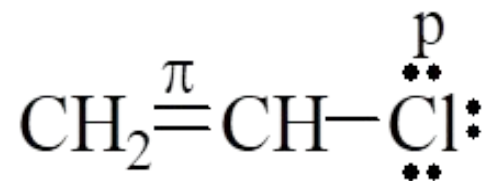
# МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ +M, -M

## Основные виды сопряжения

$\pi, \pi-$     $p, \pi-$     $\sigma, \pi-$



$\pi-\pi$  сопряжение

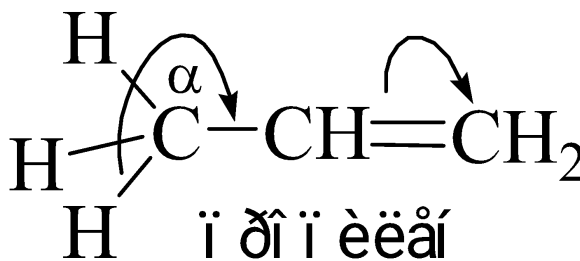


$p-\pi$  сопряжение

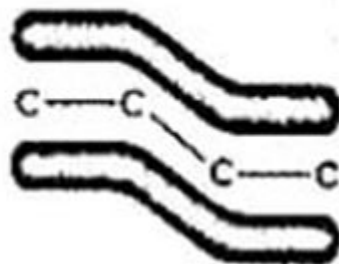
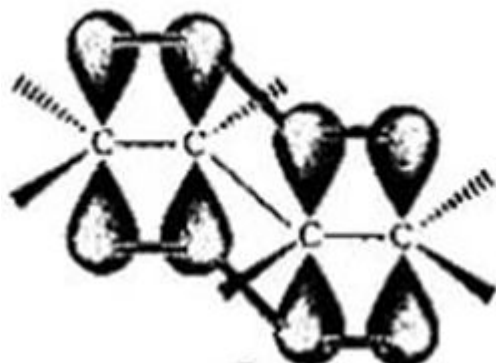
### Гиперконъюгация

$C_\alpha-H$  связи

в сопряженных  
системах



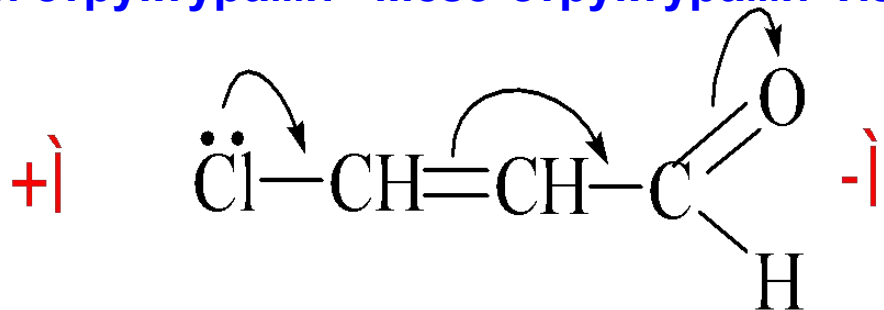
$\sigma(\text{CH}), \pi-$



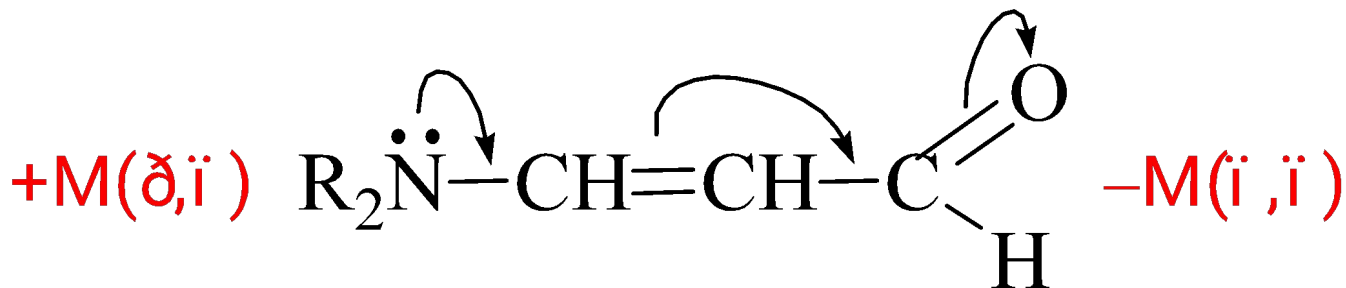
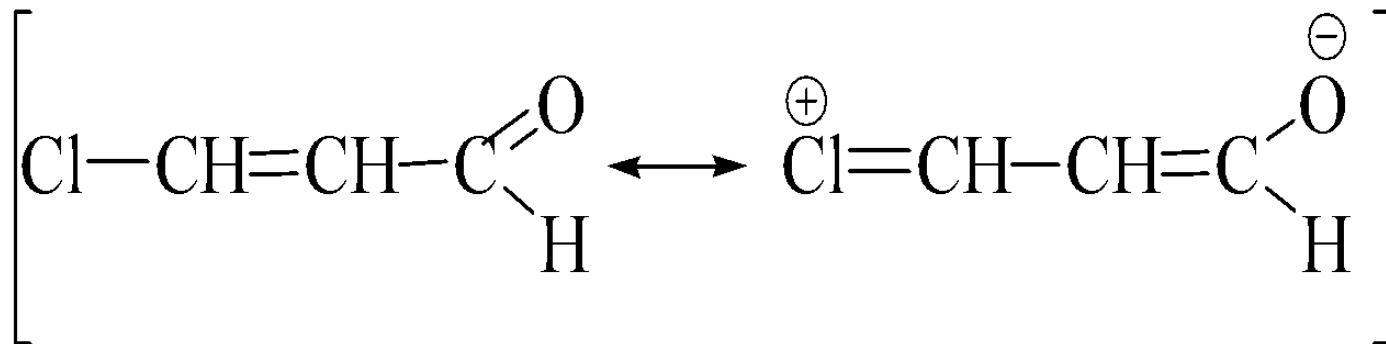
# МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Изображение:

Предельными структурами Мезо-структурами Изогнутыми стрелками



знаки эффектов заместителя совпадают с зарядом заместителя

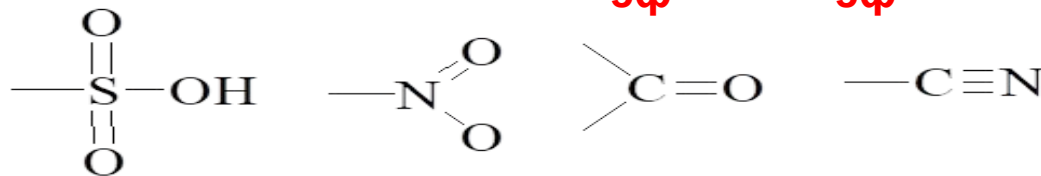


# ПРИМЕРЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

## 1) ЭлектроноАКЦЕПТОРНЫЕ заместители

Группы с кратными связями

$-I_{\text{эф}}$  и  $-M_{\text{эф}}$



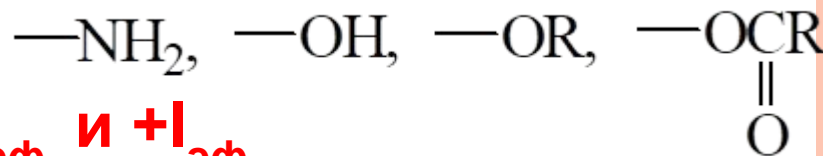
Галогены  $-\text{F}$   $-\text{Cl}$

$-I_{\text{эф}} \gg +M_{\text{эф}}$

## 2) ЭлектроноДОНОРНЫЕ заместители

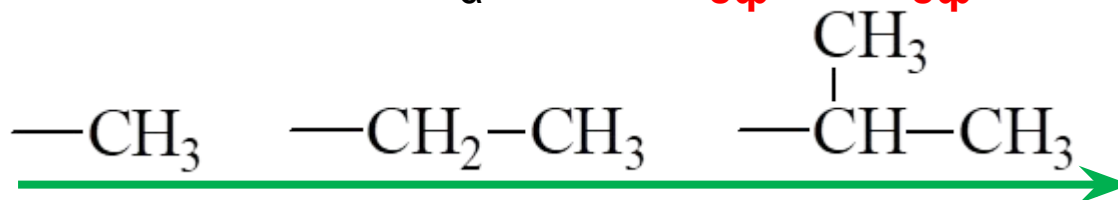
Группы с НЭП

$+M_{\text{эф}} \gg -I_{\text{эф}}$



Алкильные группы с  $\text{C}_\alpha\text{---H}$

$+M_{\text{эф}}$  и  $+I_{\text{эф}}$

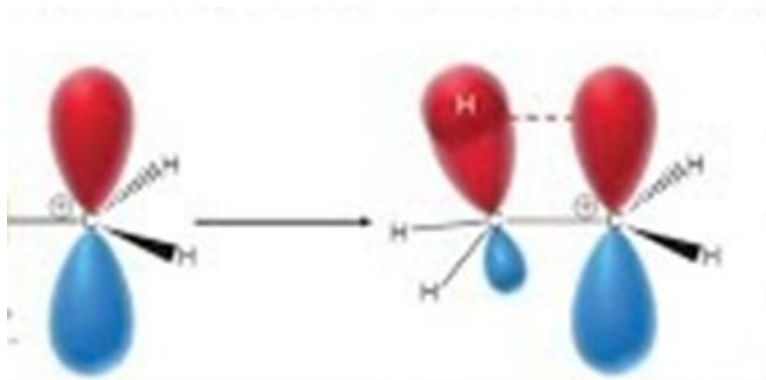


$+I_{\text{эф}}$  увеличивается

$+M_{\text{эф}}$  уменьшается

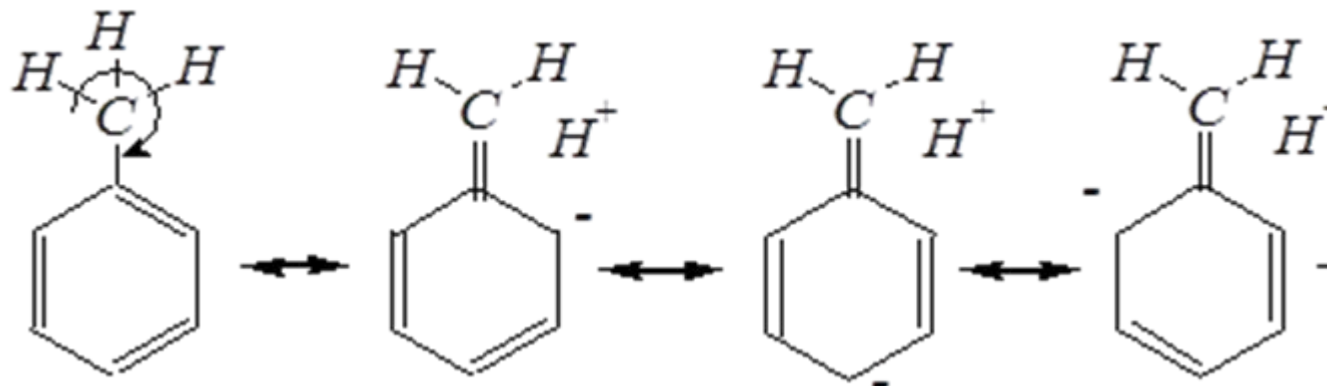


# ЭФФЕКТ НАТАНА-БЕЙКЕРА



Наибольшее влияние при активировании кольца в  $S_E$  реакциях имеет **+M( $\sigma, \pi$ )-эффект**, а не +I-эффект

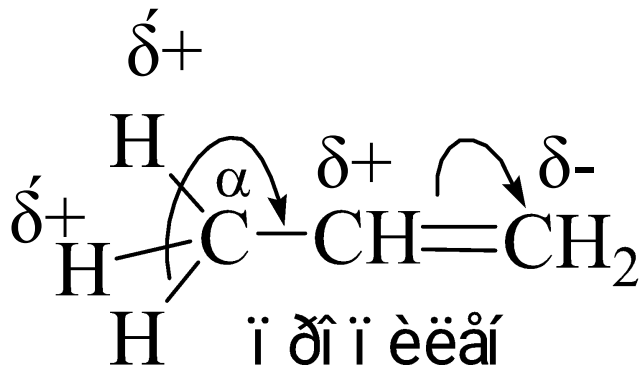
## Мезомерный ( $\sigma, \pi$ )





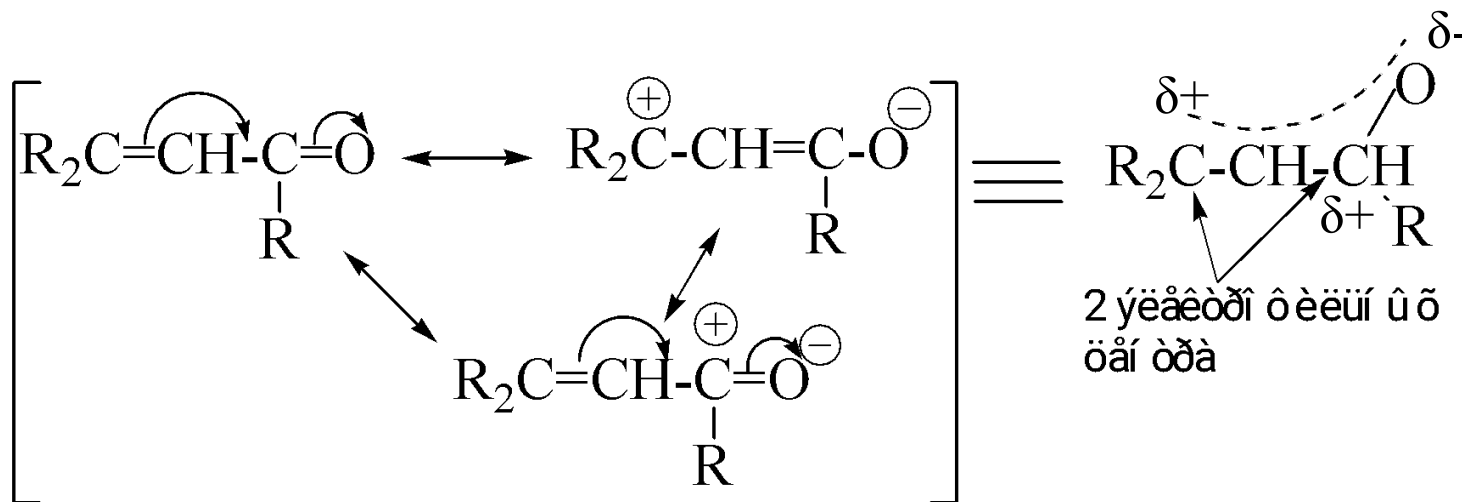
# СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

## Правило Марковникова – статический фактор



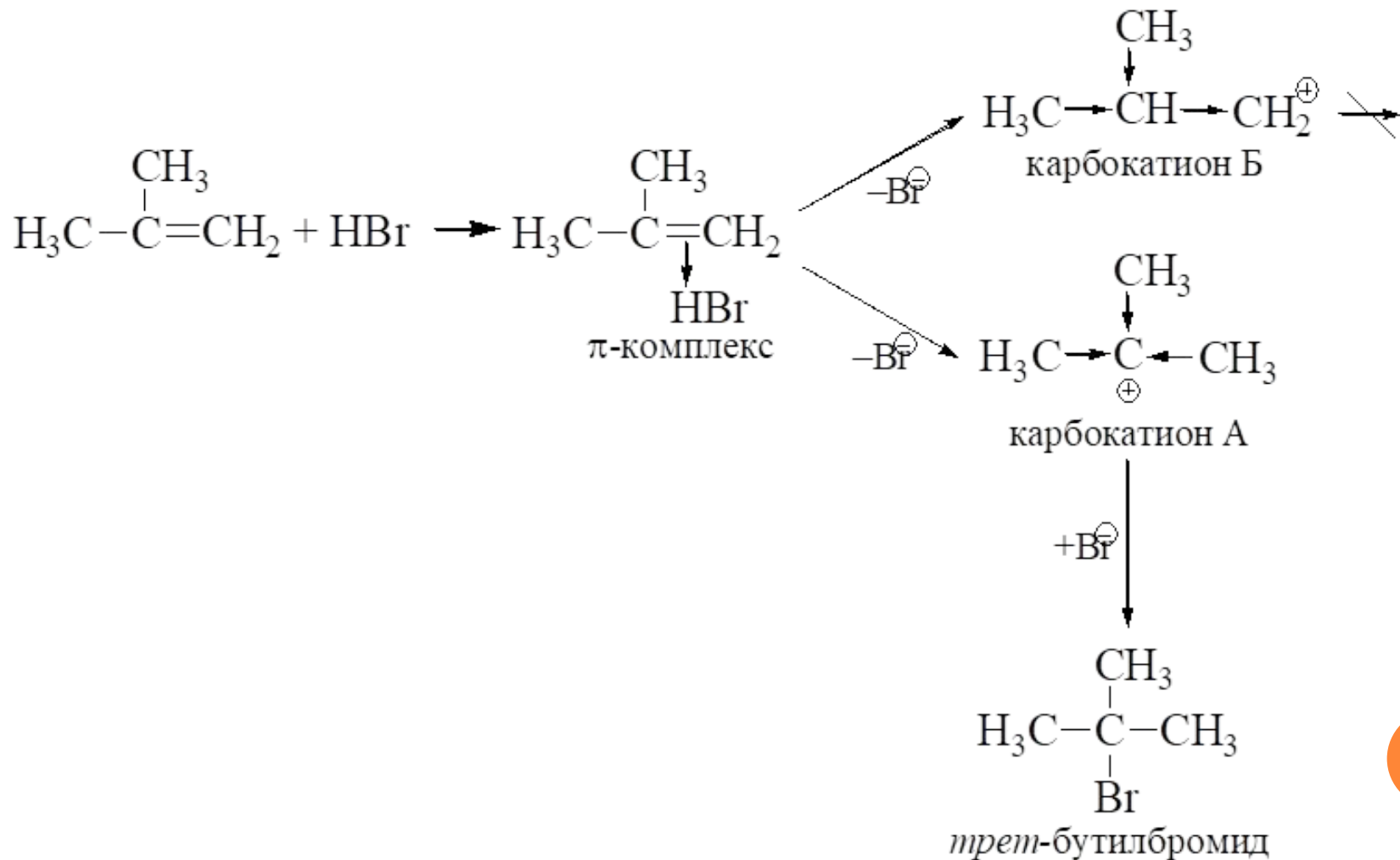
Статический фактор –  
объяснение реакционной  
способности до реакции,  
т.е. в статике

**Реакции присоединения  
должны идти по правилу Марковникова**



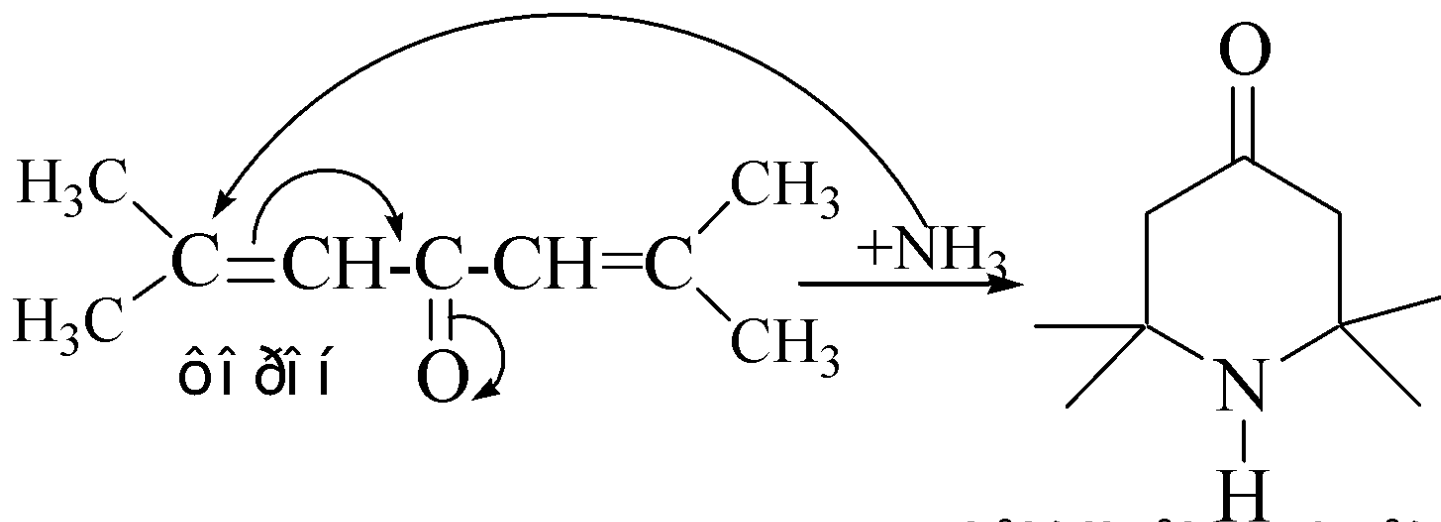
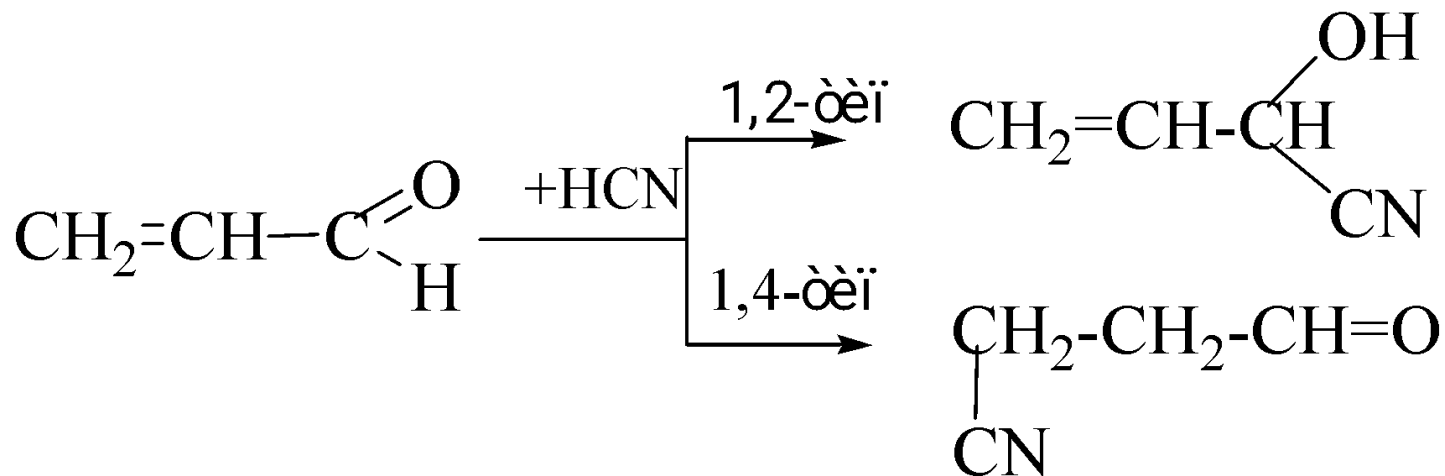
# СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

## Правило Марковникова – динамический фактор



# ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

## Присоединение по 1,2- и 1,4-типу



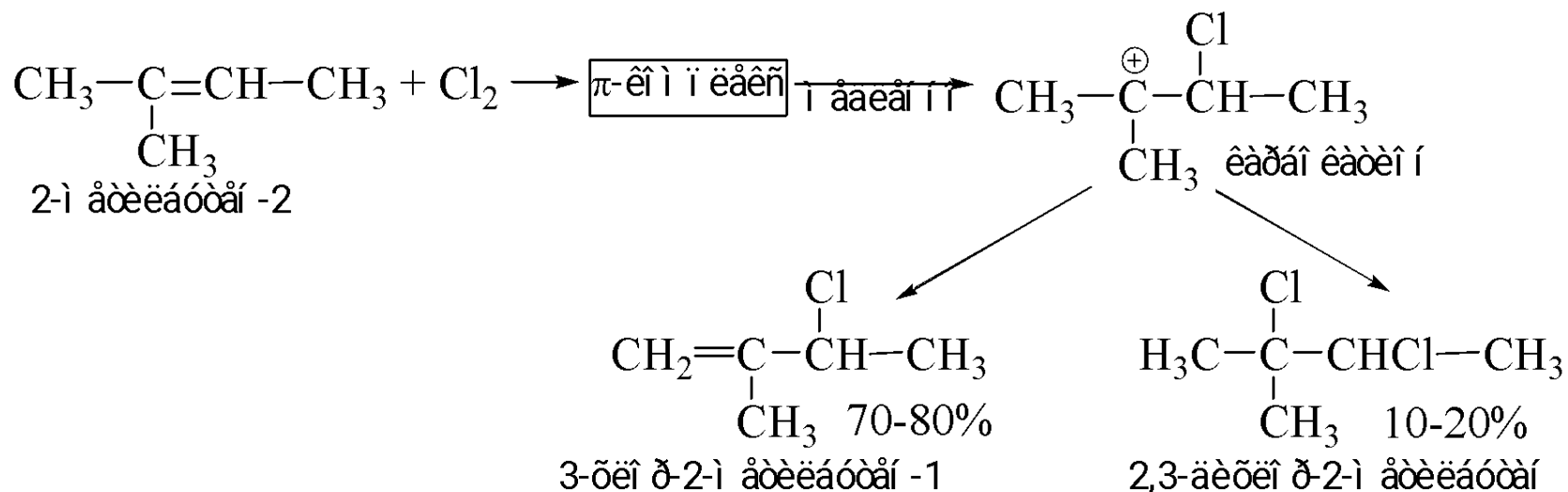
2,2,6,6-тетраметилпиперидин-2-он -4



# КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ

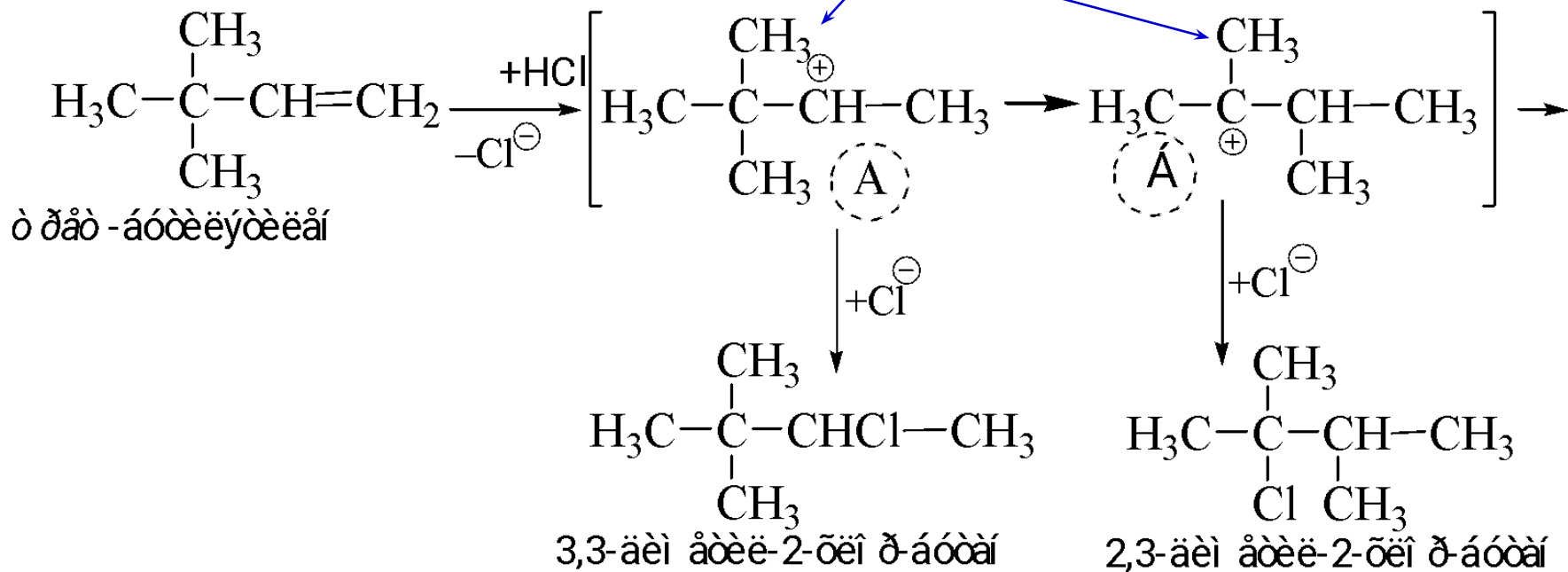
Для карбокатиона м. б. конкурирующие процессы:

**E и S<sub>N</sub>**



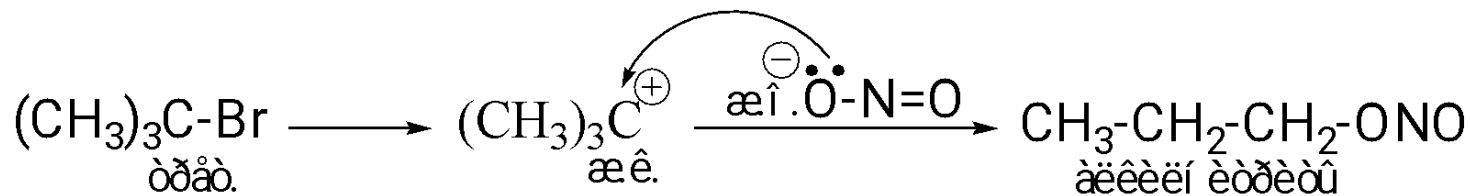
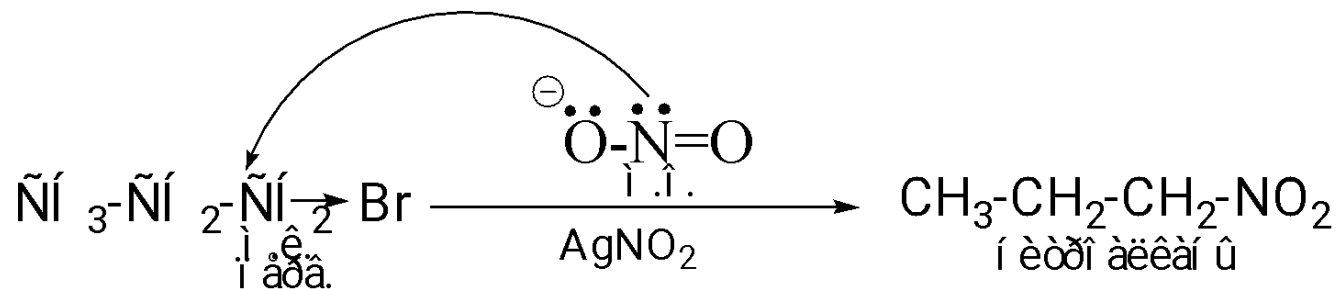
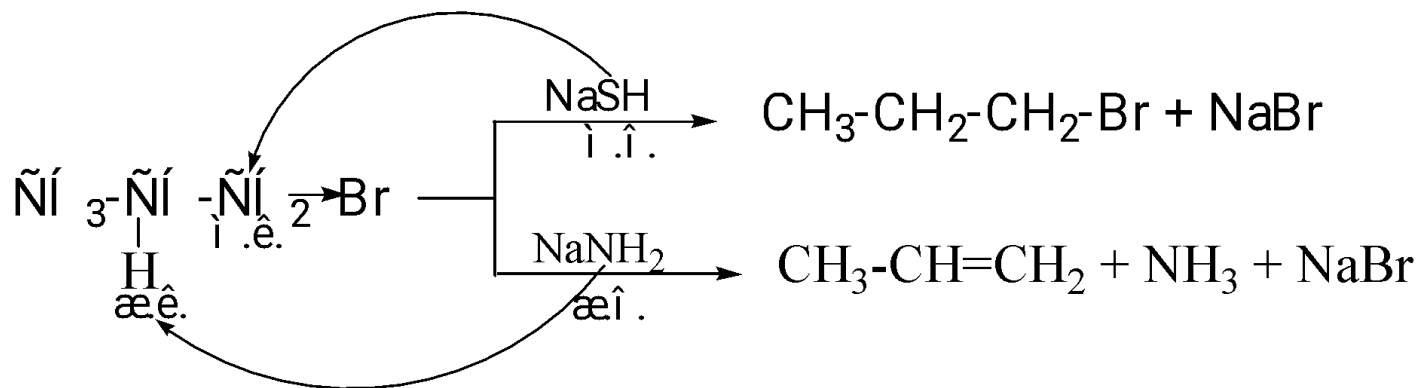
# КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ КАРБОКАТИОНА

## перегруппировки



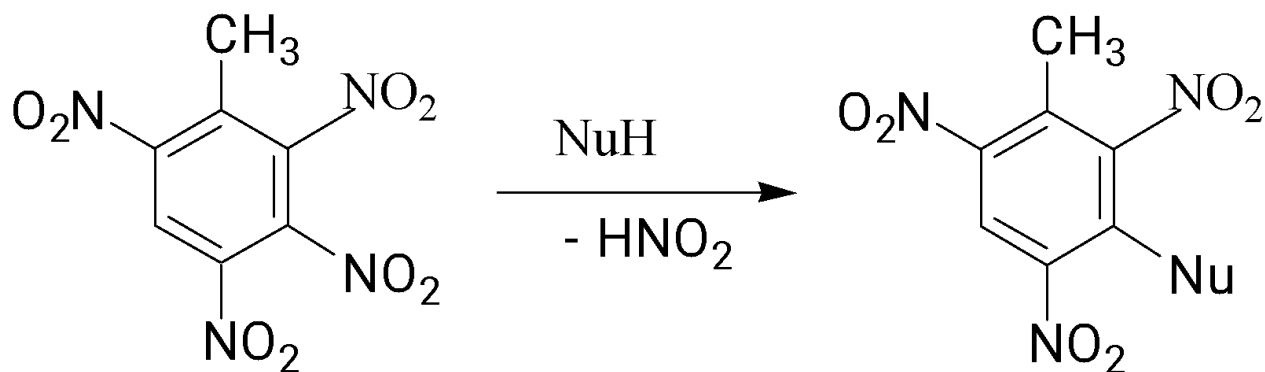
# АМБИДЕНТНЫЕ ИОНЫ

## Принцип ЖМКО Пирсона



# ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

## Нуклеофильное замещение активированной O<sub>2</sub>N-группы

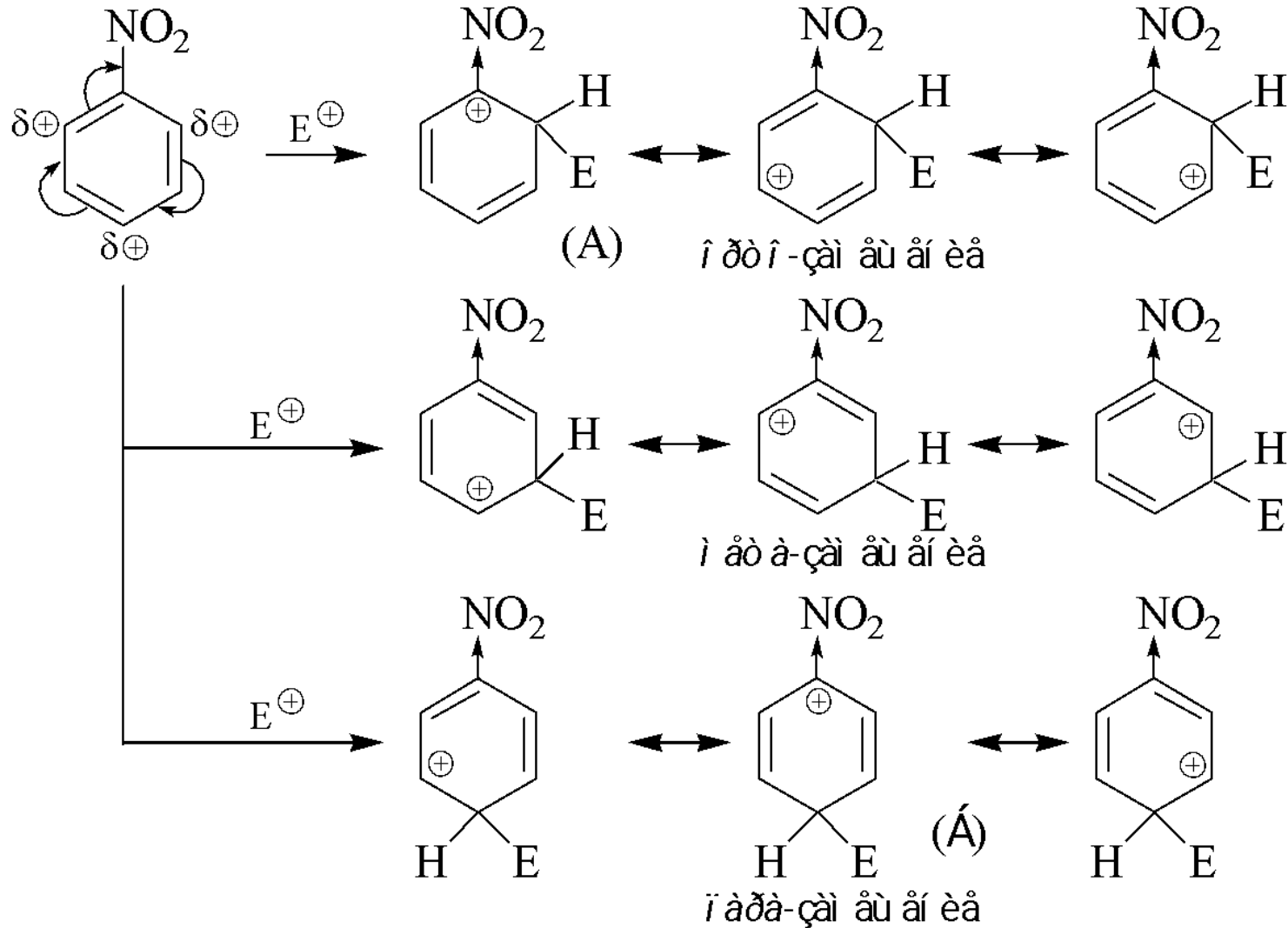


2,3,4,6-тетранитротолуол -  
эоі ө

-  
NuH = NaOH, ROH, RNH<sub>2</sub>



# СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ H-Ar





# СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ $Ar-X$

Для 2,3,4,6-тетранитротолуола: *(доска)*

## **ВЫВОД:**

**При планировании незнакомой реакции  
нужно обязательно оценивать:**

- а) статический фактор реакции**
- б) динамический фактор реакции**
- в) стерические факторы**



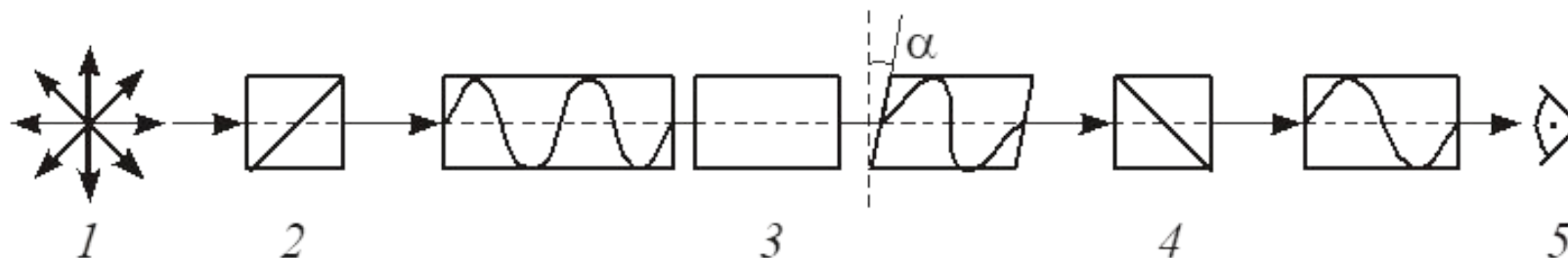
# СТЕРЕОХИМИЯ

## Поляриметры:

1 - монохроматический свет

2, 4 - призма Николя из исландского шпата

3 - раствор, 5 - измерение=шкала



Измеряют **удельное вращение**:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$

$[\alpha]$  – удельное вращение,  **$\alpha$  – угол вращения**,  
 $l$  – длина кюветы (дм),  $t$  – температура в  $^{\circ}\text{C}$   
 $c$  – конц., г/100 мл раствора,  $\lambda$  – длина волны



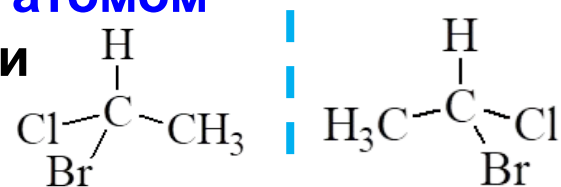
# СТЕРЕОХИМИЯ

- **Хиральность** - способность соединений существовать в виде пары несовместимых зеркальных изображений - **стереоизомеров**.
- **Хиральный центр** – чаще атом с четырьмя разными заместителями (**ассиметрический атом**).
- **Энантиомеры** – стереоизомеры несовместимые друг с другом.
- **Рацемат, рацемическая форма** – эквимолекулярная смесь энантиомеров, оптически неактивна.
- **Диастереомеры** – стереоизомеры, не являющиеся энантиомерами.

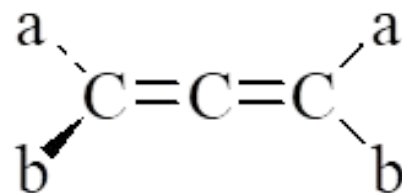


# ПРИМЕРЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

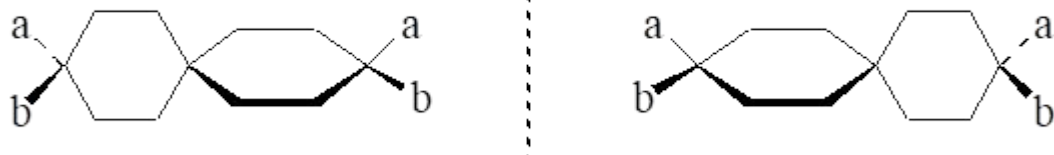
1) Молекула с  $sp^3$ -гибридизованным атомом с четырьмя разными заместителями



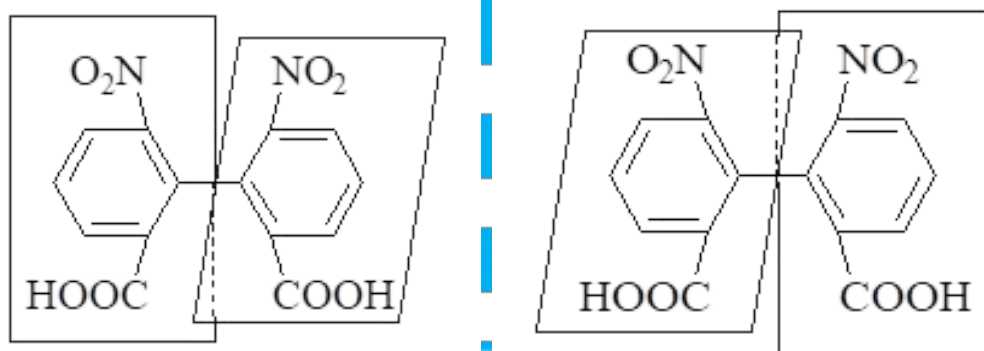
2) несимметрично замещенные аллены



3) спираны – бициклические соединения с заместителями



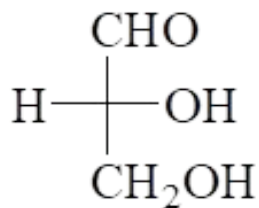
4) бифенилы с четырьмя объемными орто-заместителями



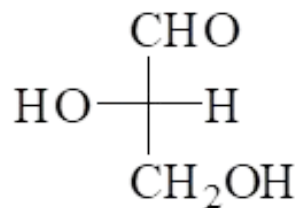
атропо-изомерия

# ПРАВИЛА

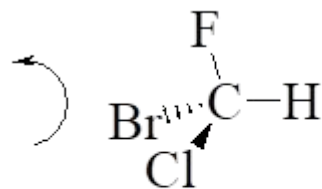
- ▣ Проекция Фишера:
- ▣ Перспективные формулы:
- ▣ Относительная и абсолютная конфигурация
- ▣ D, L- и R, S- номенклатура



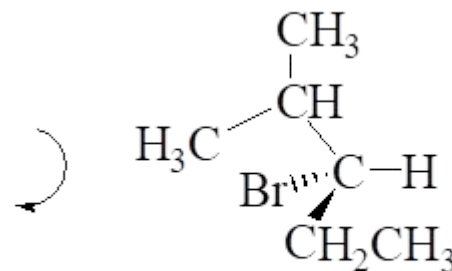
D(+)-глицериновый  
альдегид



L(-)-глицериновый  
альдегид



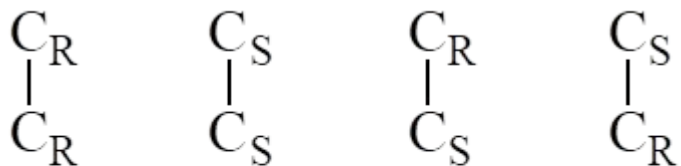
(S)-бромхлорфторметан



(R)-бромэтилизопропилметан



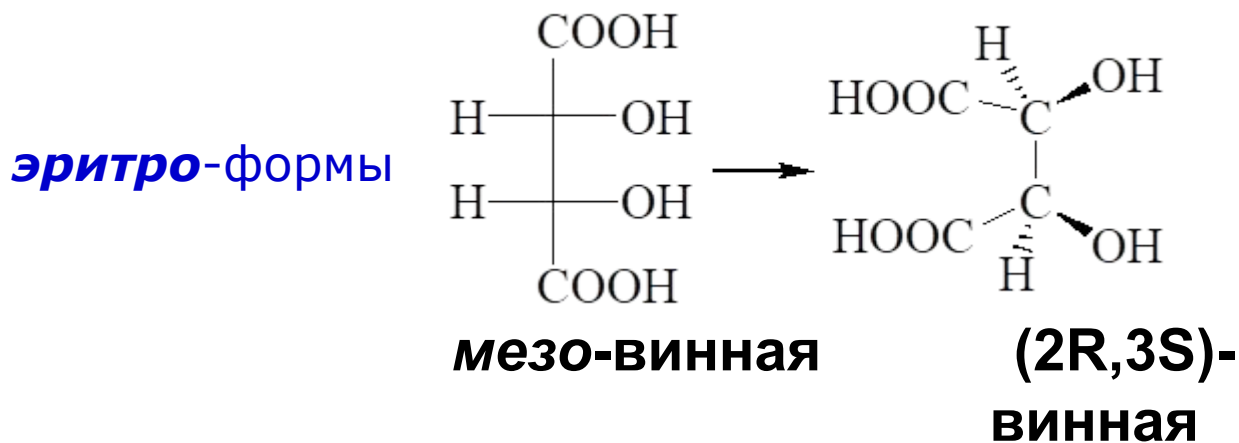
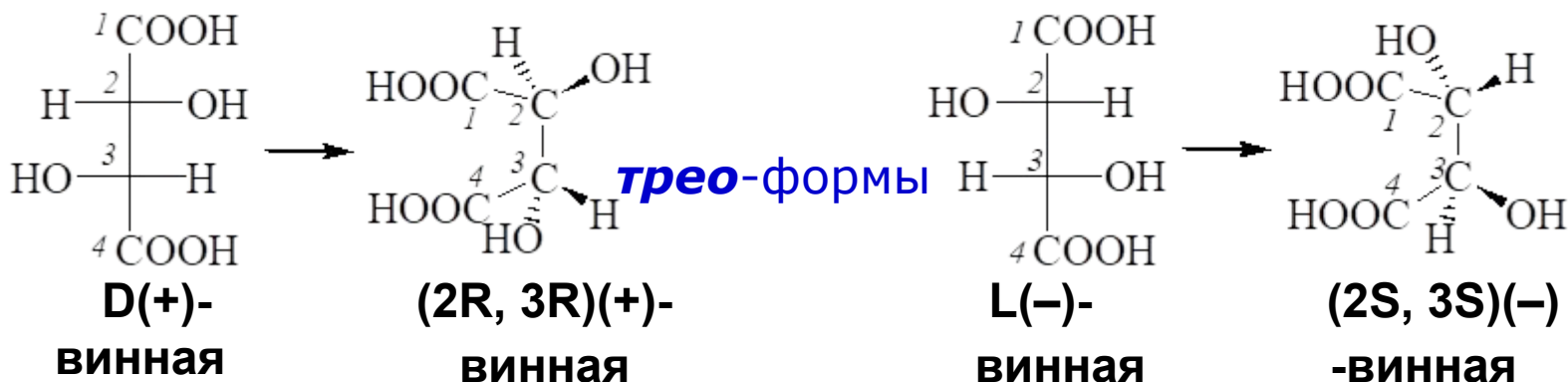
# Соединения с несколькими хиральными центрами



1            2            3            4

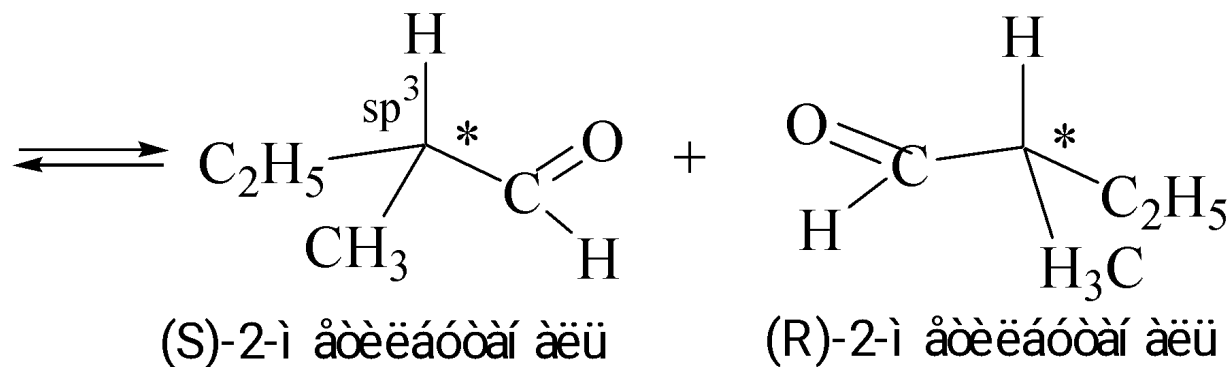
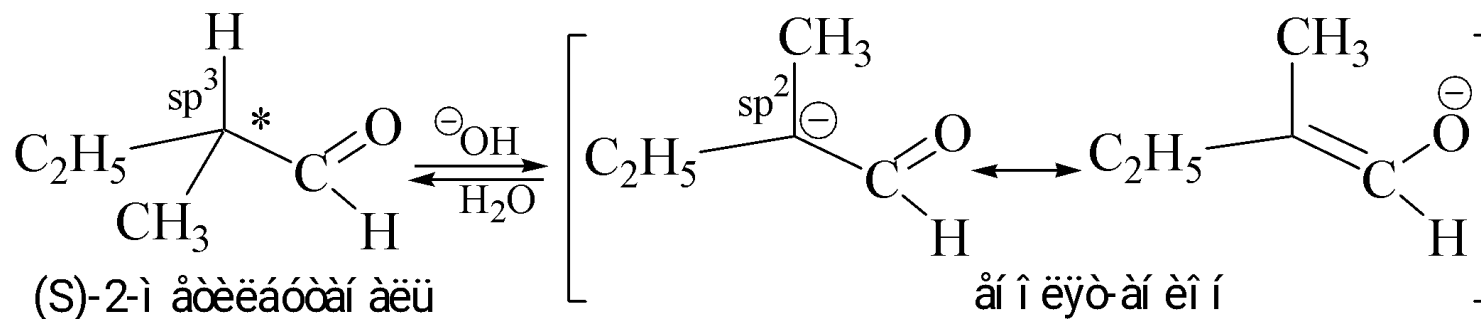
1,2 – энантиомеры  
3,4 – идентичны  
1,3 и 2,3 – диастереомеры

## Винные кислоты



# РАЦЕМИЗАЦИЯ

оптически активных альдегидов и кетонов с  
асимметрическим  $\alpha$ -углеродом



## Задача 1, 2

- Из ацетилена, этилбромидом и других необходимых реагентов получите *мезо*-гександиол-3,4. Приведите формулы Фишера, Ньюмена и клиновидные проекции, определите R,S-конфигурации асимметрических атомов углерода.
- Из *транс*-бутена-2 других необходимых реагентов получите *мезо*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>D<sub>2</sub>. Приведите формулы Фишера, Ньюмена и клиновидные проекции, определите R,S-конфигурации асимметрических атомов углерода.
- Чем отличается продукт бромирования от дейтерирования?





## Задача 3

- Дикарбоновая кислота **A** ( $C_9H_{14}O_4$ ), в молекуле которой карбоксильные группы максимально удалены друг от друга, обесцвечивает бромную воду.
- Обработка **A** хромовой смесью приводит к двум кислотам - **B**, **C**.
- Соль кислоты **B** не способна присоединять HCN в присутствии основания.
- При нагревании кислота **B** легко теряет воду и превращается в вещество **D** ( $C_4H_4O_3$ ), сходное по строению с продуктом окисления бензола кислородом в присутствии  $V_2O_5$  при  $500^\circ C$ .
- Соль кислоты **C** в присутствии основания может присоединять HCN с образованием **E**, но не дает реакции серебряного зеркала с реактивом Толленса.
- а) Установите строение веществ **A-E** и напишите уравнения всех упомянутых реакций,
- б) Напишите формулы изомеров продукта, образующегося в реакции между **A** и бромом,
- в) Какое пространственное строение может иметь кислота **A**, дайте названия этим изомерам по Z,E-номенклатуре.
- г) Предложите простейшую модификацию структуры этого продукта, приводящую к уменьшению числа изомеров.