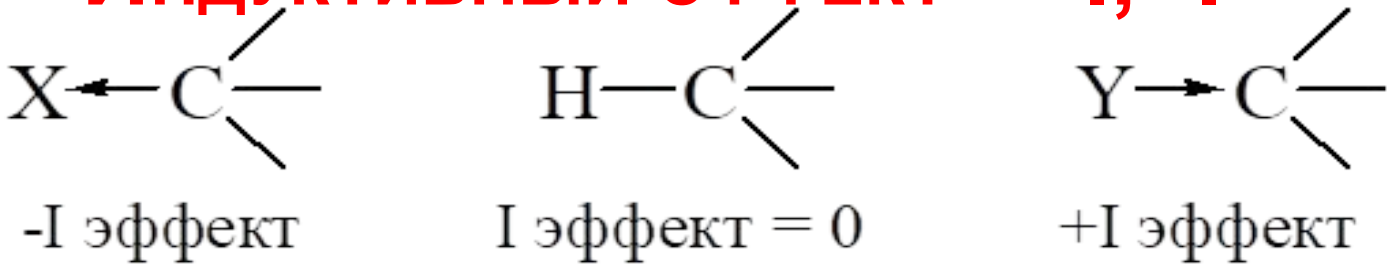
Реакционная способность органических соединений

Механизмы передачи электронной плотности.

Статический и динамический факторы реакций.

Стереохимия органических соединений

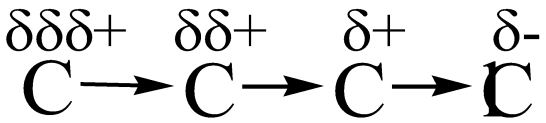
Индуктивный эффект +I, -I



знаки эффектов заместителя совпадают с зарядом заместителя

1. Индуктивный эффект быстро затухает

(на четвертый атом почти не влияет)



$CH_3CH_2CH_2COOH$	1
$CH_2CH_2CHClCOOH$ α-Cl	в 70 раз сильнее
$CH_3CHClCH_2COOH$ β-Cl	в 6 раз сильнее
$CH_2ClCH_2CH_2COOH$ γ-Cl	в 2 раза сильнее

Индуктивный эффект +I, -I

2. Влияние нескольких заместителей суммируется

(но не аддитивно)

CH_3COOH	1
$ClCH_2COOH$	в 80 раз сильнее
$Cl_2CHCOOH$	в 3000 раз сильнее
Cl_3CCOOH	в 100.000 раз сильнее

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

$$-CR_3 < -NR_2 < -OR, -F$$

$$\xrightarrow{\quad}$$

$$-I_{ýô} \quad ðàñòåò$$

Индуктивный эффект +I, -I

4. Чем больше кратность связи, тем сильнее –Iэф:

$$-CR_3 < =CR_2 < \equiv CR \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{}$$

$$-NR_2 < =NR < \equiv N \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{},$$

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

$$-CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3 \xrightarrow[+I_{эф}\ растет]{}$$

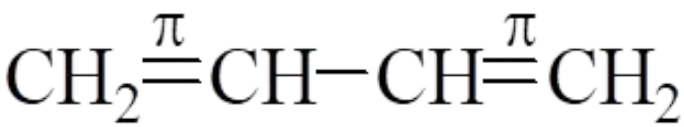
6. ±I-эффект зависит от заряда заместителя:

$$-NR_2 < -\overset{\oplus}{N}R_3 \xrightarrow[-I_{эф}\ растет]{}$$

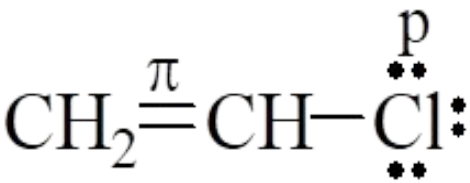
Мезомерный эффект +М, -М

Основные виды сопряжения

π,π- p,π- σ,π-

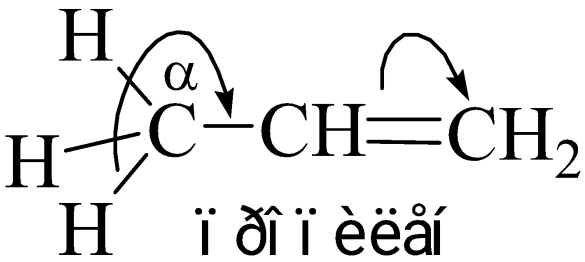


π–π сопряжение



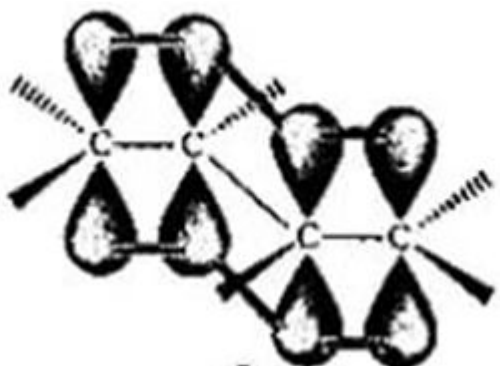
p–π сопряжение

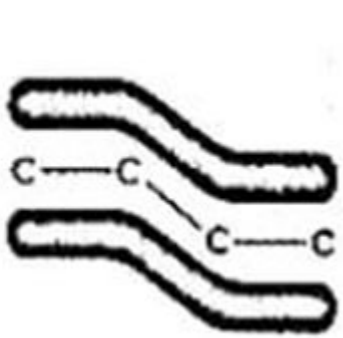
Гиперконъюгация
C_α–H связи
в сопряженных системах



ï ðî ï èëåí

σ(CH),π-

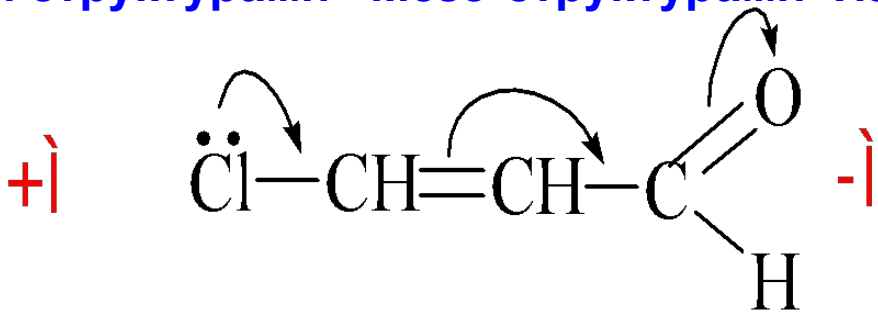




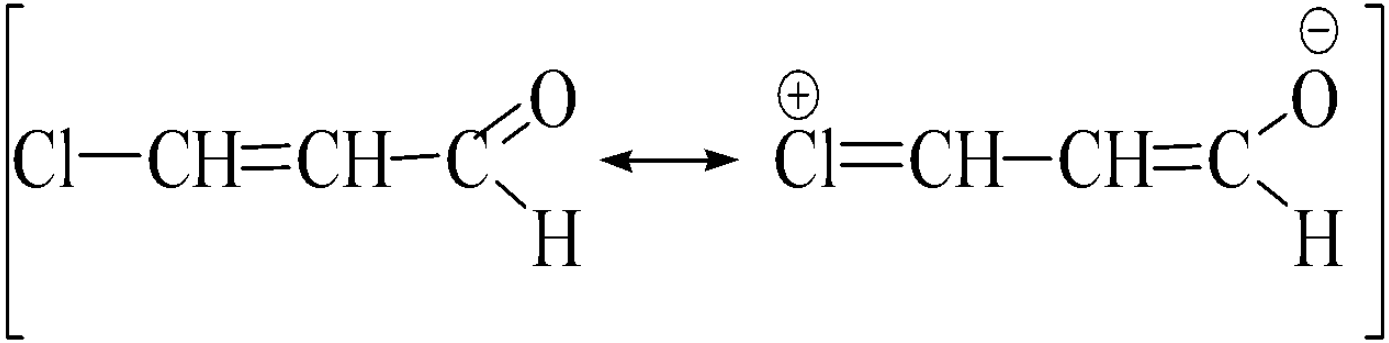
Мезомерный эффект

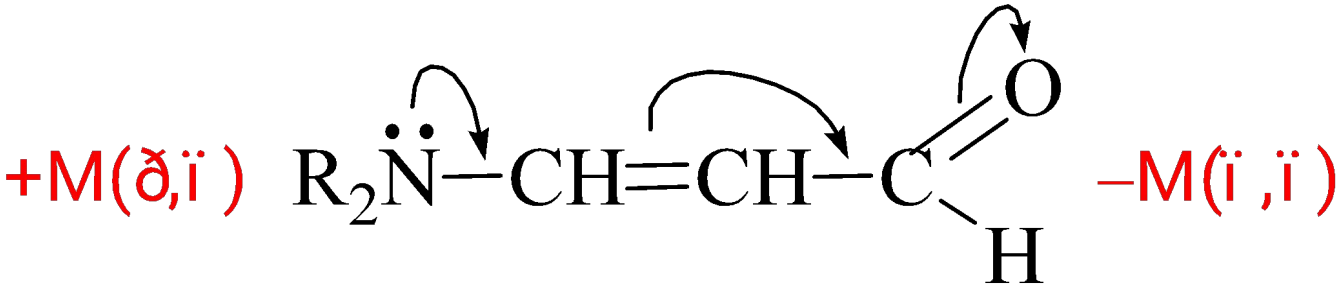
Изображение:

Предельными структурами Мезо-структурами Изогнутыми стрелками



знаки эффектов заместителя совпадают с зарядом заместителя

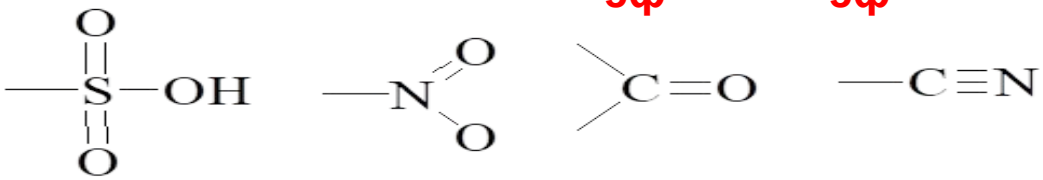




Примеры заместителей

1) Электроно*АКЦЕПТОРНЫЕ* заместители

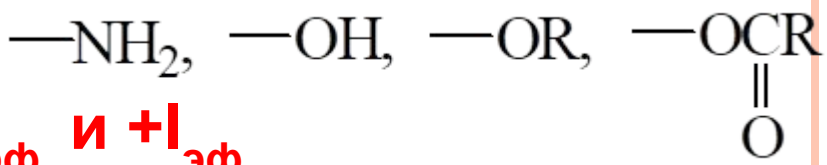
Группы с кратными связями **$-I_{эф}$ и $-M_{эф}$**



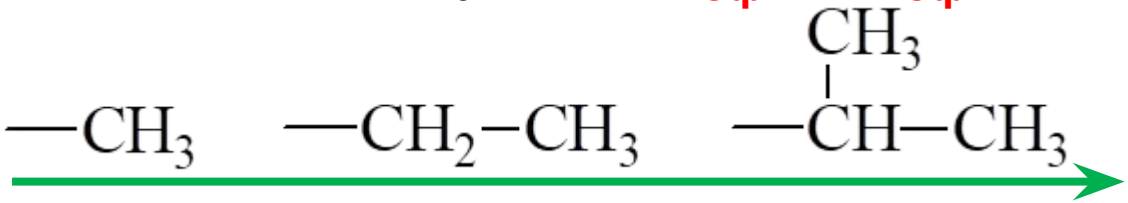
Галогены –F –Cl **$-I_{эф} >> +M_{эф}$**

2) Электроно*ДОНОРНЫЕ* заместители

Группы с НЭП **$+M_{эф} >> -I_{эф}$**



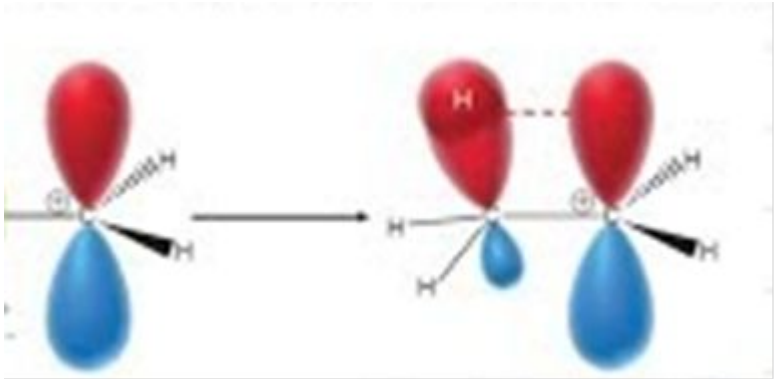
Алкильные группы с C_{α}–H **$+M_{эф}$ и $+I_{эф}$**



$+I_{эф}$ увеличивается

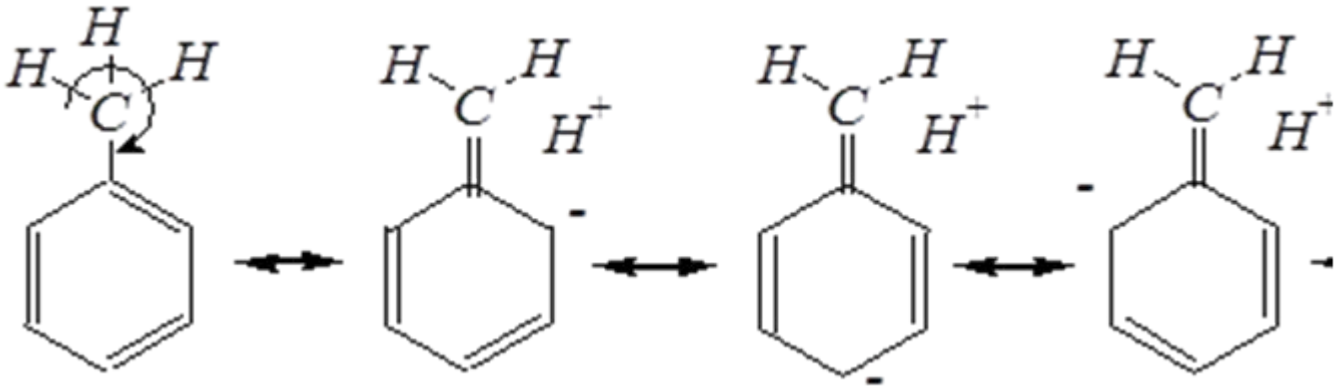
$+M_{эф}$ уменьшается

Эффект Натана-Бейкера



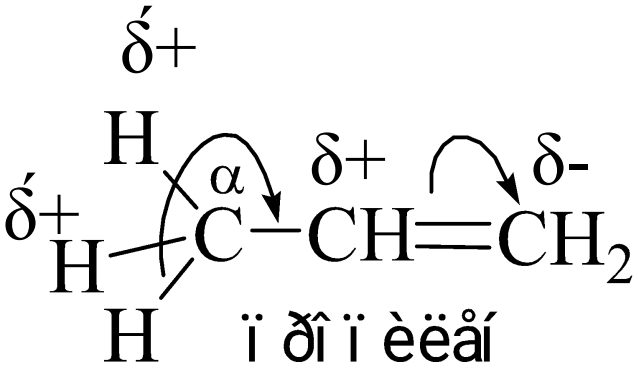
Наибольшее влияние при активировании кольца в S_E реакциях имеет **+M(σ,π)-эффект**, а **не +I-эффект**

Мезомерный (б,π)



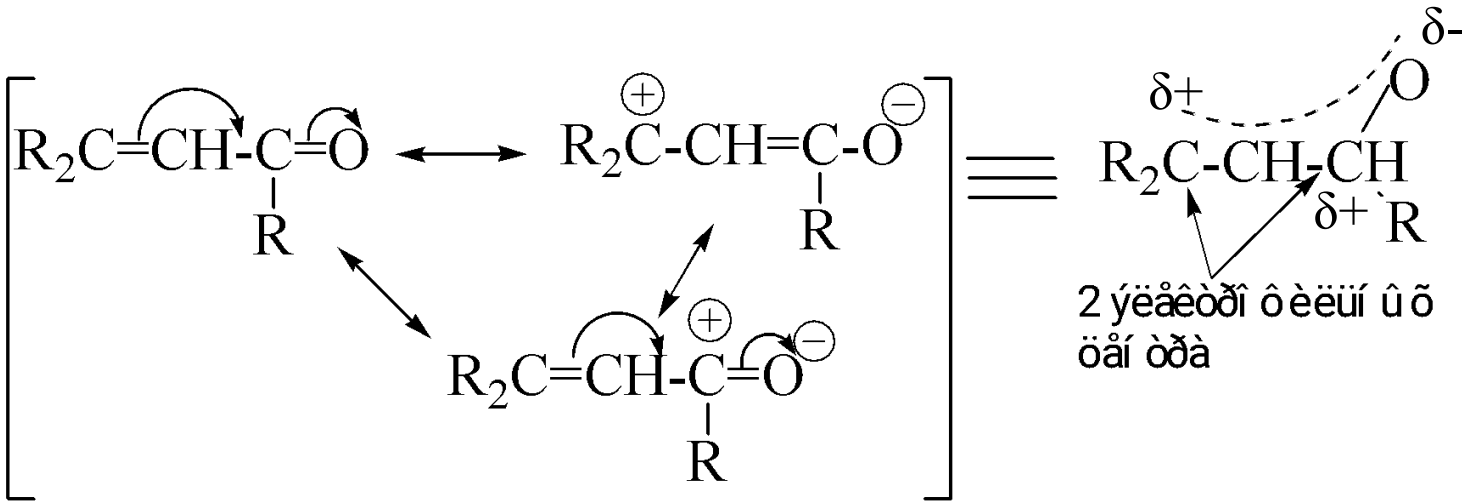
Статический и динамический факторы реакционной способности

Правило Марковникова – статический фактор



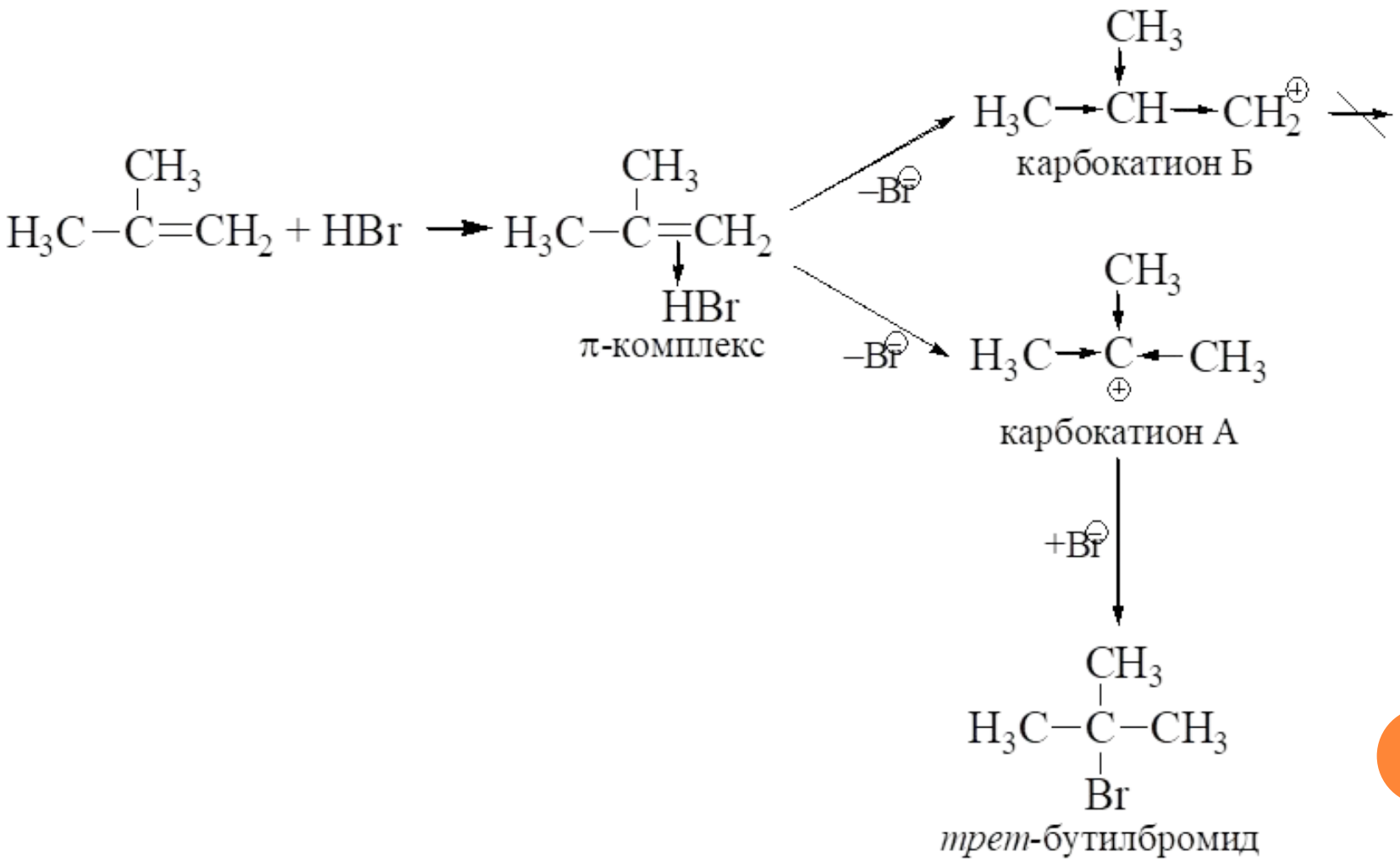
Статический фактор – объяснение реакционной способности до реакции, т.е. в статике

Реакции присоединения должны идти по правилу Марковникова



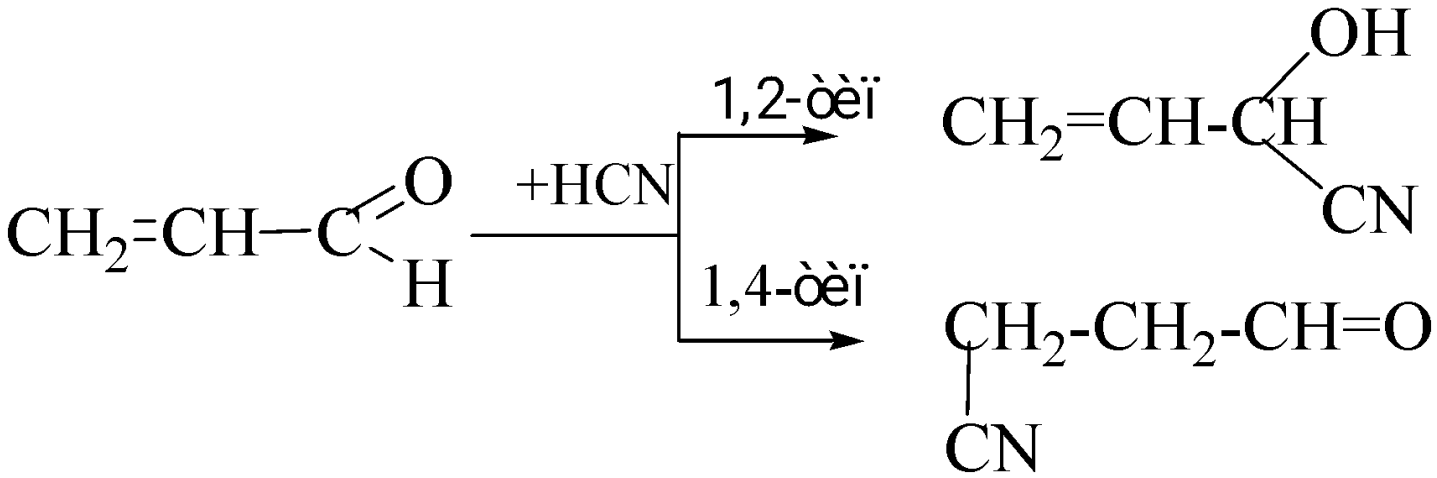
Статический и динамический факторы реакционной способности

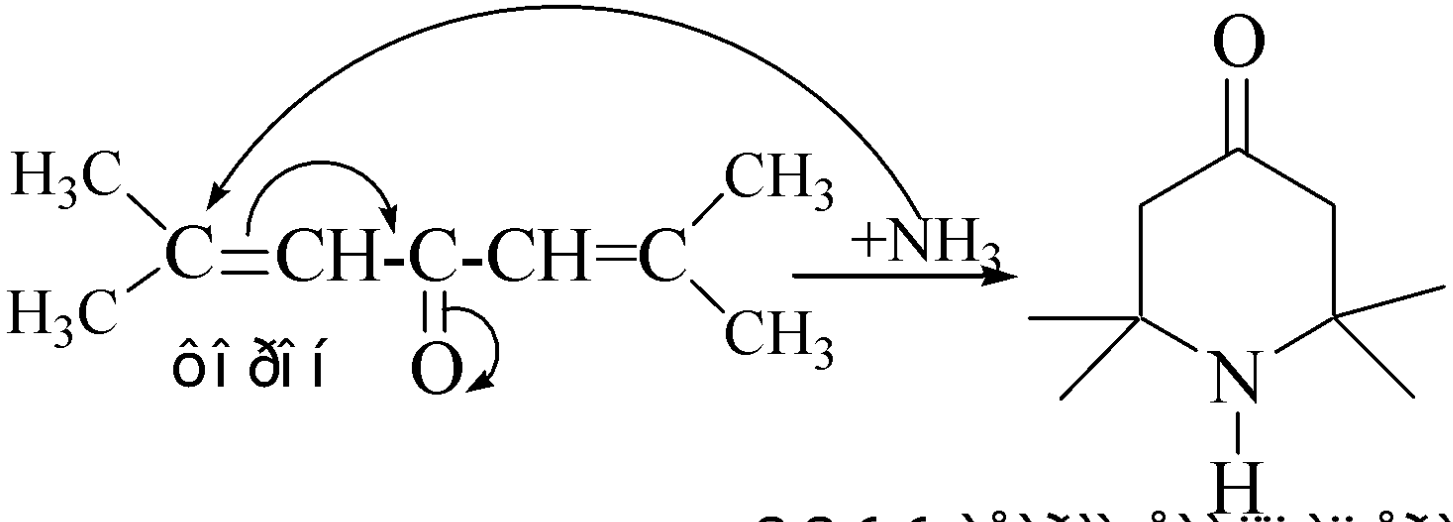
Правило Марковникова – динамический фактор



Примеры реакций

Присоединение по 1,2- и 1,4-типу



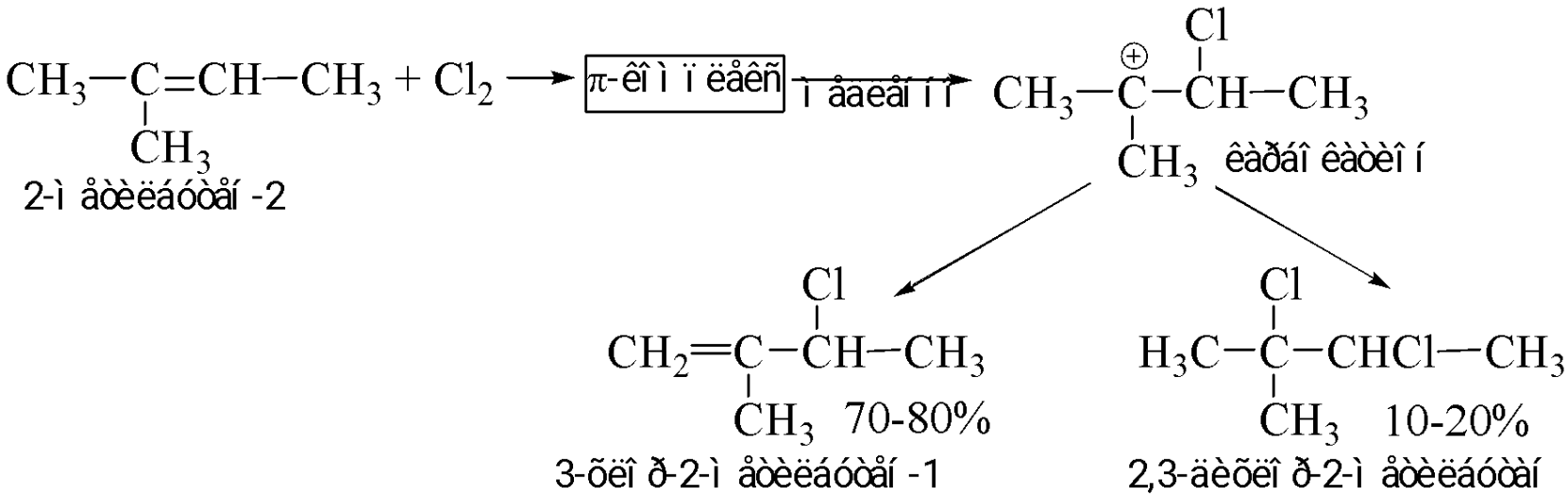


2,2,6,6-òåòðàì åòèëï èï åðèäî í -4

Конкурирующие реакции

Для карбокатиона м. б. конкурирующие процессы:

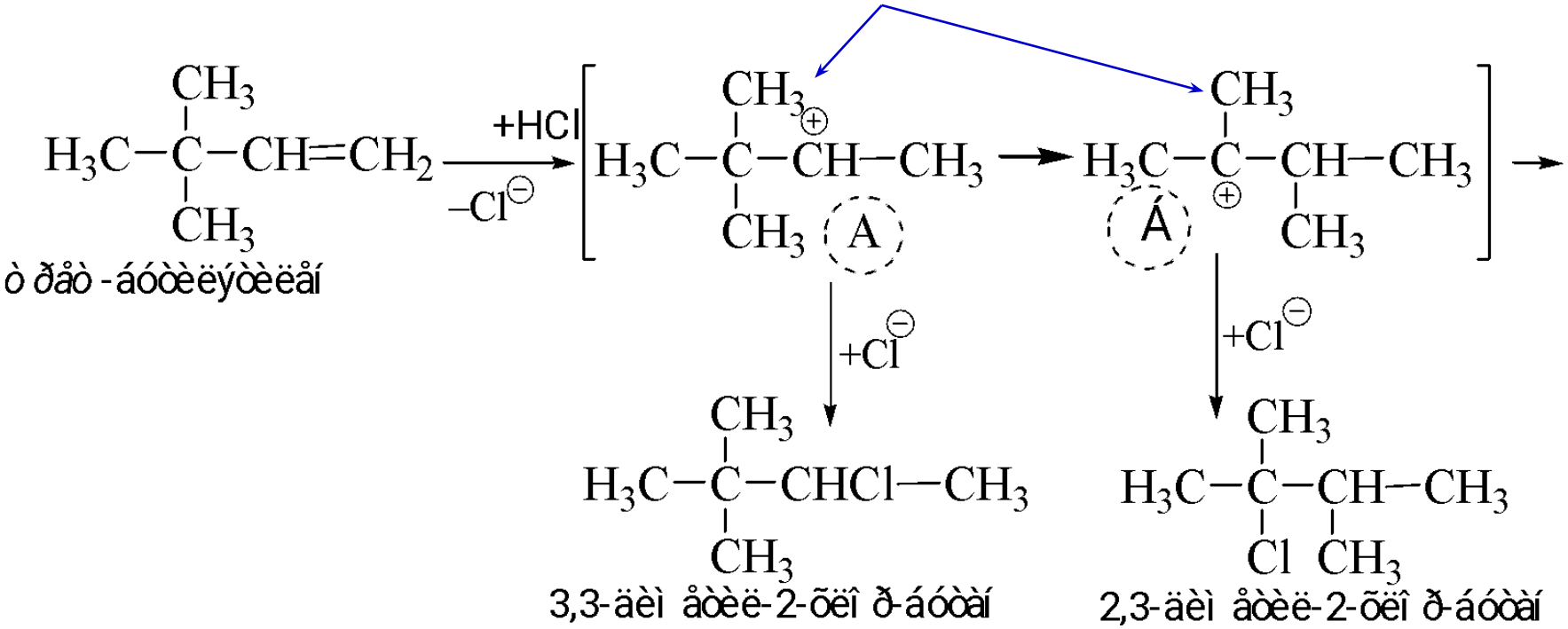
E и S_N



Конкурирующие реакции

для карбокатиона

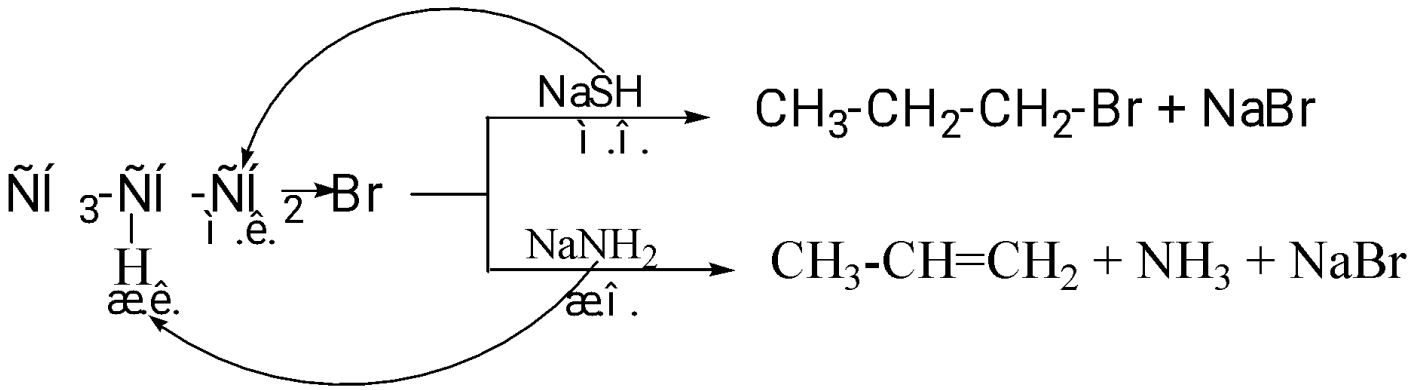
перегруппировки

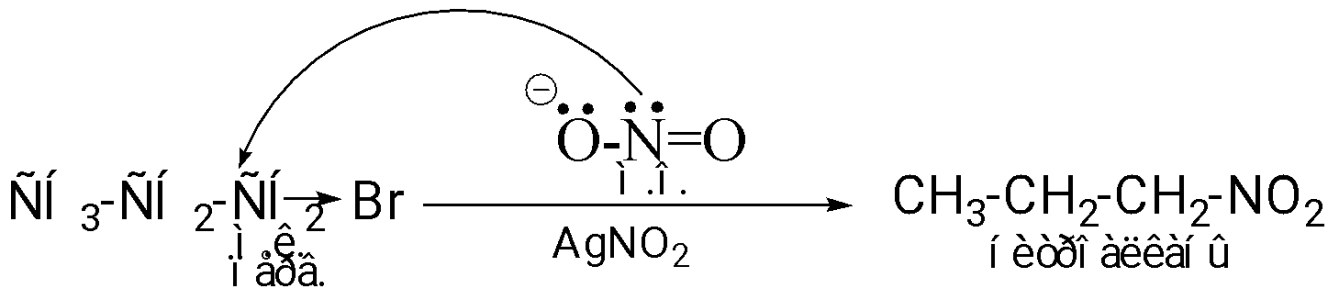


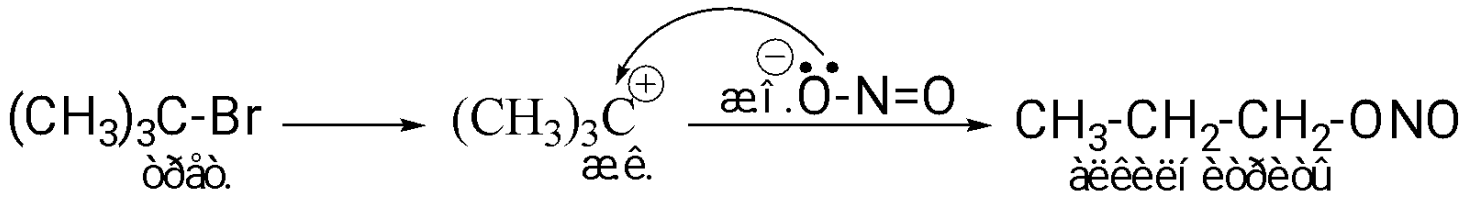
ò ðåò -áóòèëýòèëåí

Амбидентные ионы

Принцип ЖМКО Пирсона

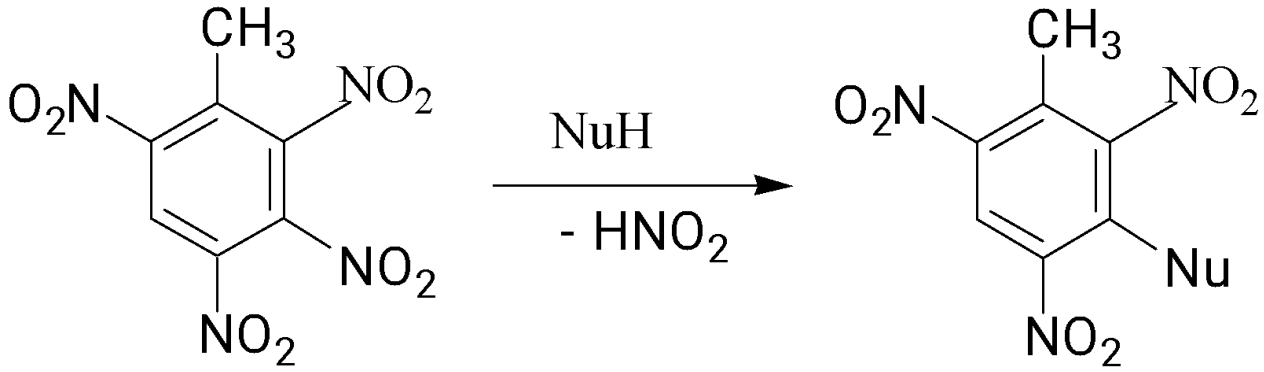






Примеры реакций

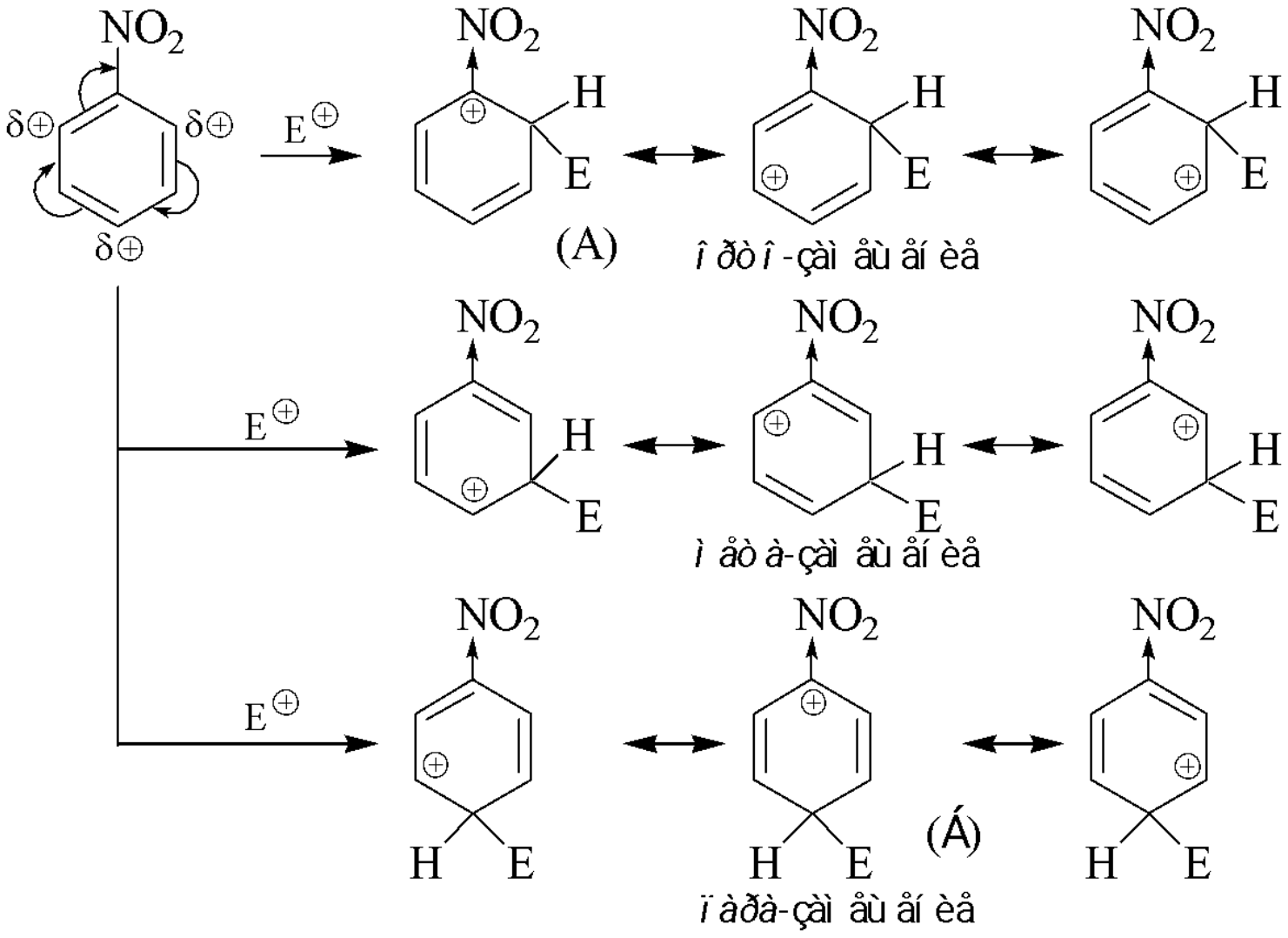
Нуклеофильное замещение активированной O_2N-группы



2,3,4,6-òåòðàí èòðî - òî ëóî ë

NuH = NaOH, ROH, RNH_2

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

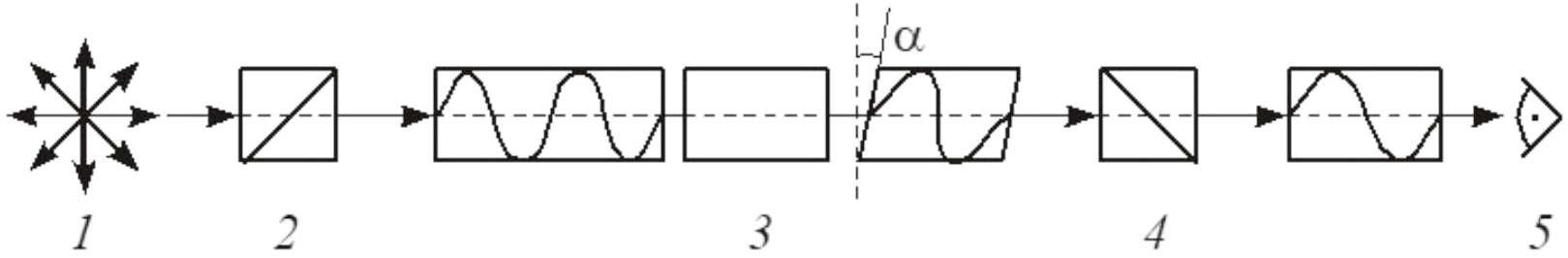
Стереохимия

Поляриметры:

1 - монохроматический свет

2, 4 - призма Николя из исландского шпата

3 – раствор, 5 – измерение=шкала



Измеряют удельное вращение:

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

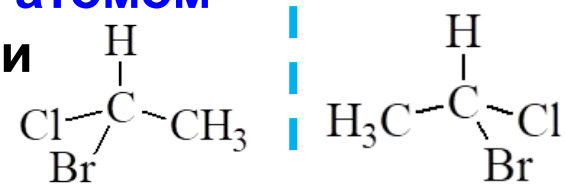
[α] – удельное вращение, α – угол вращения,
***l* – длина кюветы (дм), t – температура в °C**
c – конц., г/100 мл раствора, λ – длина волны

СТЕРЕОХИМИЯ

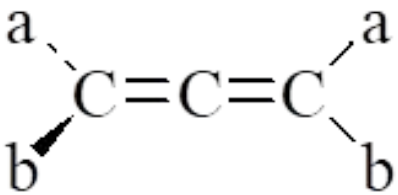
- **Хиральность - способность соединений существовать в виде пары несовместимых зеркальных изображений - стереоизомеров.**
- **Хиральный центр – *чаще* атом с четырьмя разными заместителями (ассиметрический атом).**
- **Энантиомеры – стереоизомеры несовместимые друг с другом.**
- **Рацемат, рацемическая 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

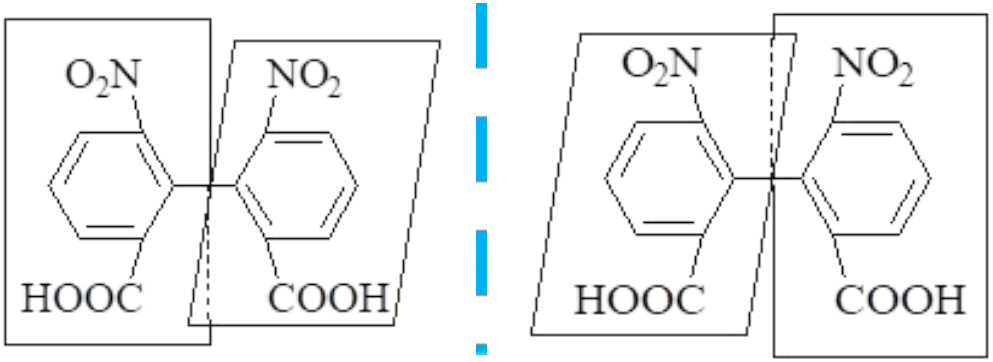


2) несимметрично замещенные аллены



3) спираны – бициклические соединения с заместителями

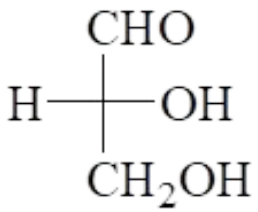
4) бифенилы с четырьмя объемными *орто*-заместителями



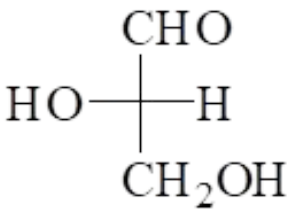
атропо-изомерия

ПРАВИЛА

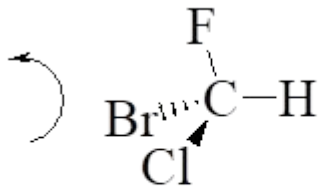
- Проекции Фишера:
- Перспективные формулы:
- Относительная и абсолютная конфигурация
- D, L- и R, S- номенклатура



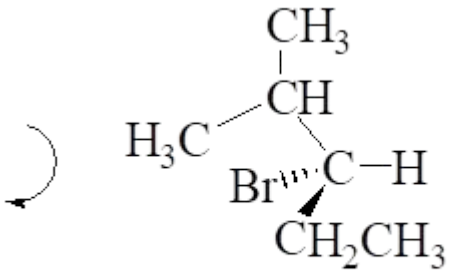
D(+)-глицериновый альдегид



L(–)-глицериновый альдегид

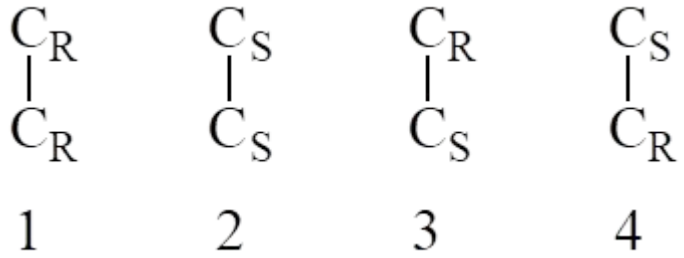


(S)-бромхлорфторметан



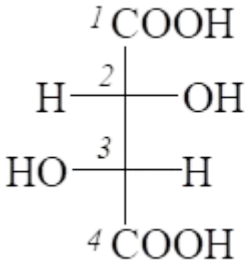
(R)-бромэтилизопропилметан

Соединения с несколькими хиральными центрами

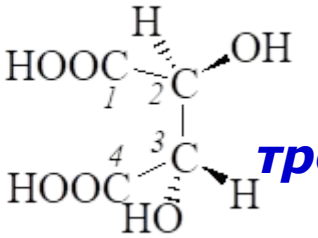


1,2 – энантиомеры
3,4 - идентичны
1,3 и 2,3 - диастереомеры

Винные кислоты

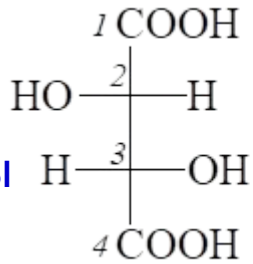


D(+)-винная

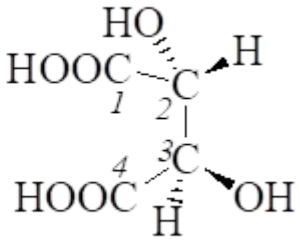


(2R, 3R)(+)-винная

трео-формы

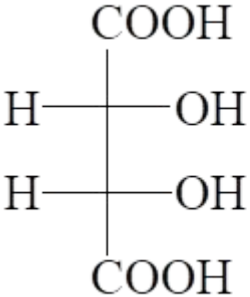


L(–)-винная

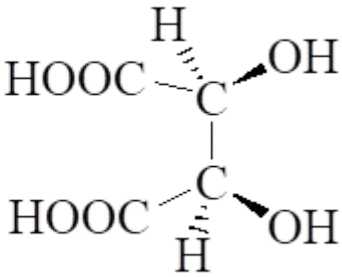


(2S, 3S)(–) -винная

эритро-формы



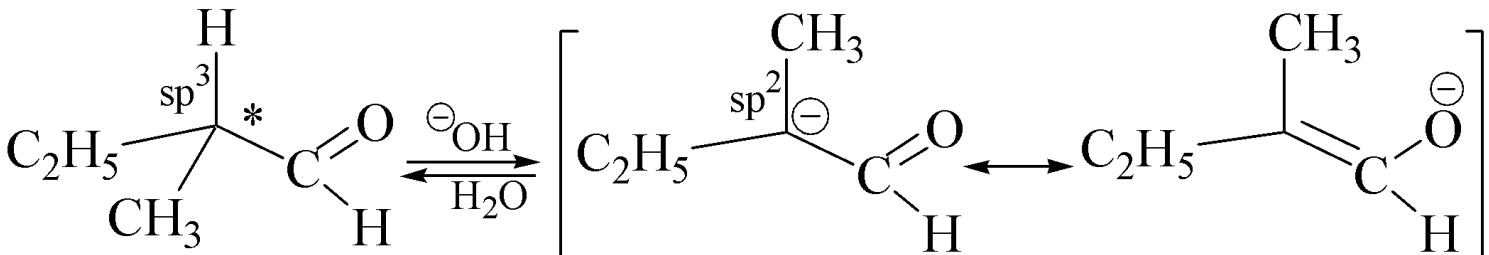
***мезо*-винная**



(2R,3S)-винная

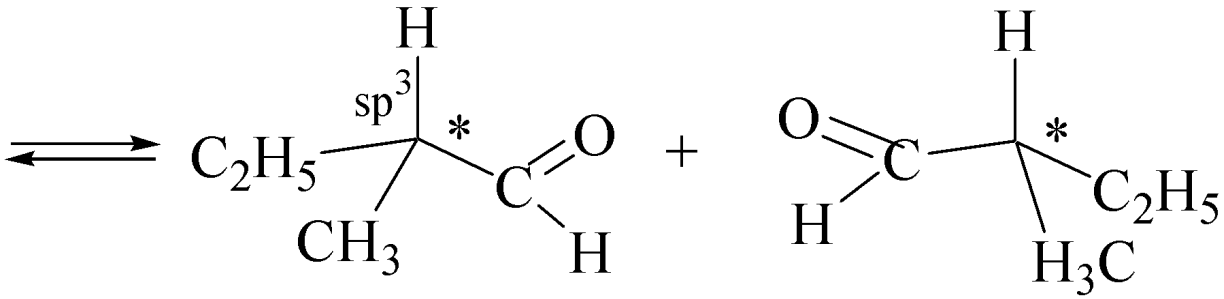
Рацемизация

оптически активных альдегидов и кетонов с ассиметрическим α-углеродом



(S)-2-ì åòèëáóòàí àëü

åí î ëÿò-àí èî í



(S)-2-ì åòèëáóòàí àëü

(R)-2-ì åòèëáóòàí àëü

Задача 1, 2

- Из ацетилена, этилбромида 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*-$C_4H_8D_2$. 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** ($C_9H_{14}0_4$), 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** ($C_4H_40_3$), сходное по строению с продуктом окисления бензола кислородом в присутствии V_20_5 при 500°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.