

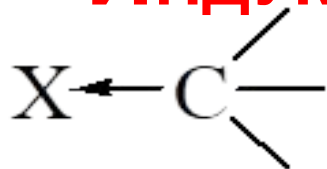
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Механизмы передачи электронной плотности.

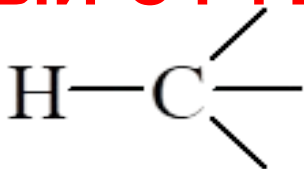
Статический и динамический факторы реакций.

Стереохимия органических соединений

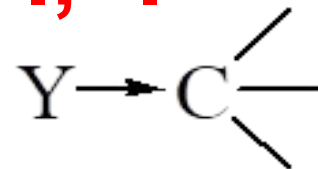
ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I



-I эффект



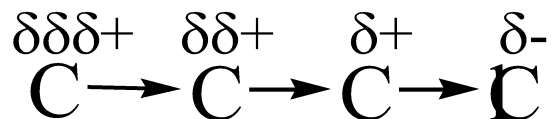
I эффект = 0



+I эффект

**знаки эффектов заместителя совпадают
с зарядом заместителя**

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



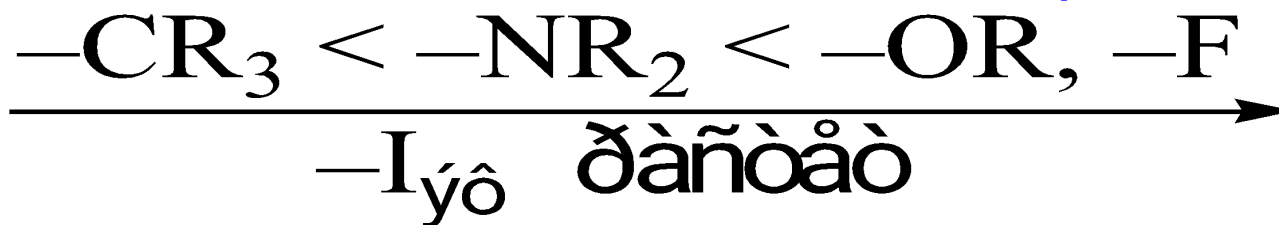
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$		1
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ $\alpha\text{-Cl}$		в 70 раз сильнее
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{COOH}$ $\beta\text{-Cl}$		в 6 раз сильнее
$\text{CH}_2(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\gamma\text{-Cl}$		в 2 раза сильнее

ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I

2. Влияние нескольких заместителей суммируется (но не аддитивно)

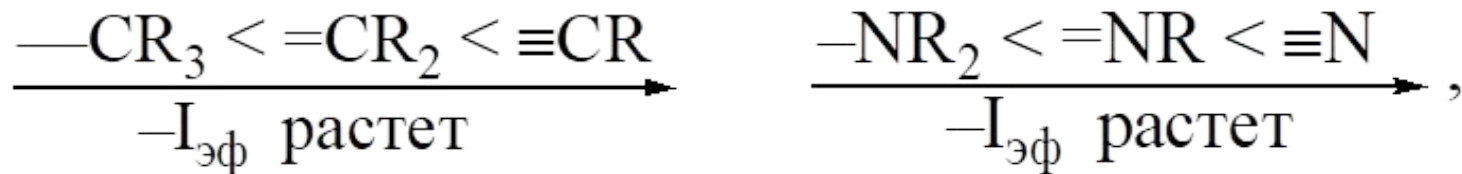
CH_3COOH	1
ClCH_2COOH	в 80 раз сильнее
Cl_2CHCOOH	в 3000 раз сильнее
Cl_3CCOOH	в 100.000 раз сильнее

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

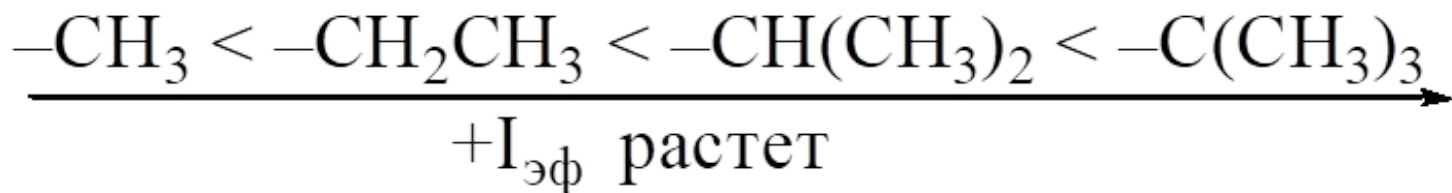


ИНДУКТИВНЫЙ ЭФФЕКТ +I, -I

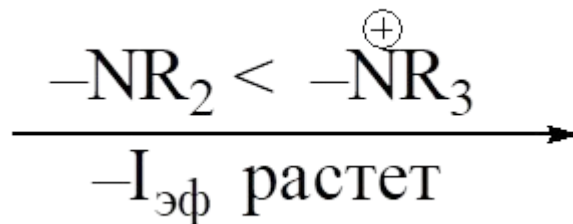
4. Чем больше кратность связи, тем сильнее $-I_{эф}$:



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



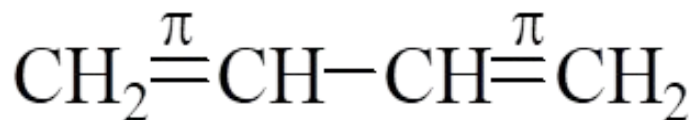
6. $\pm I$ -эффект зависит от заряда заместителя:



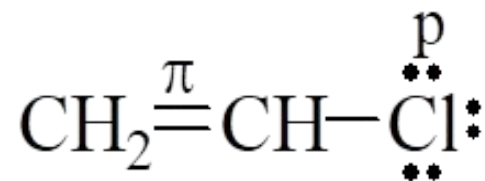
МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ +M, -M

Основные виды сопряжения

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



$\pi-\pi$ сопряжение

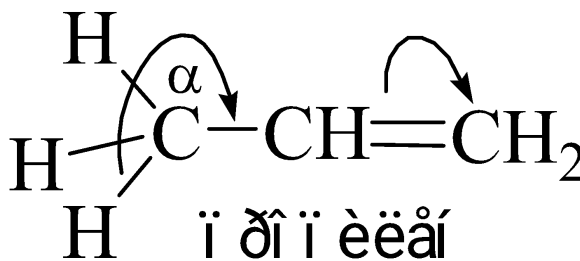


$p-\pi$ сопряжение

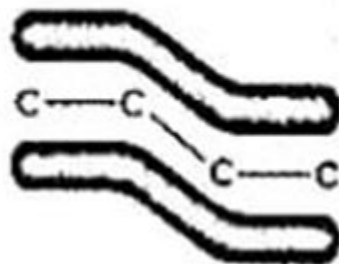
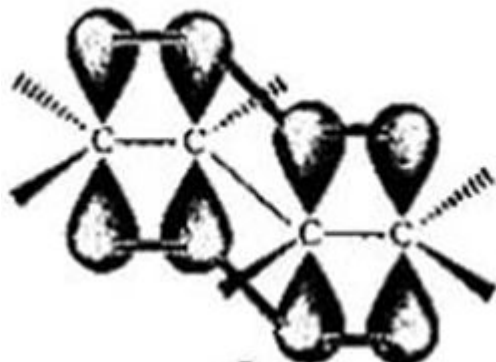
Гиперконъюгация

$C_\alpha-H$ связи

в сопряженных
системах



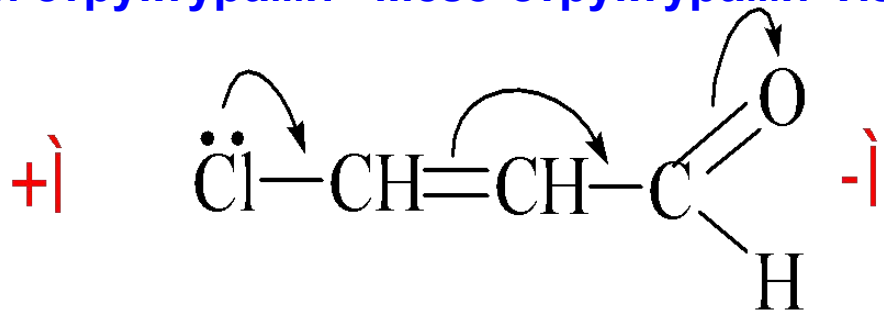
$\sigma(\text{CH}), \pi-$



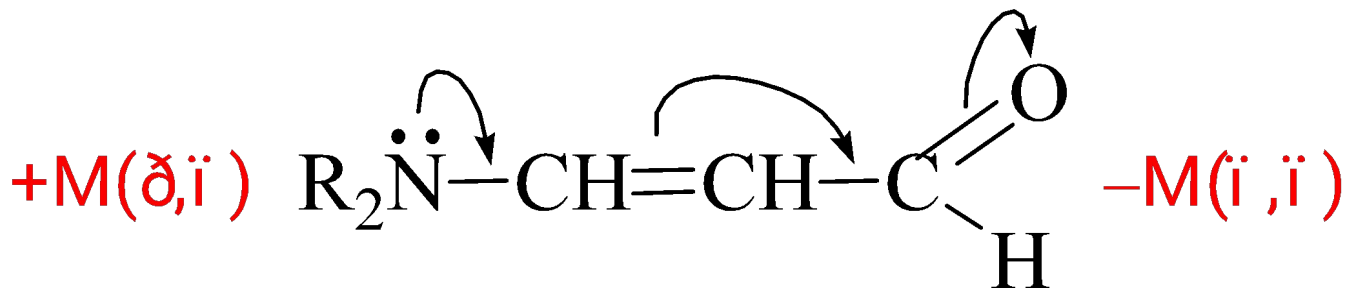
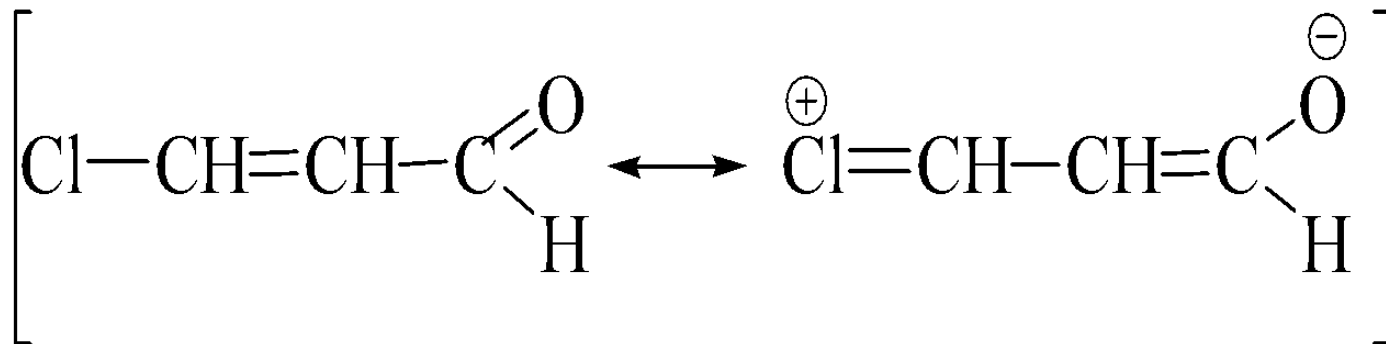
МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Изображение:

Предельными структурами Мезо-структурами Изогнутыми стрелками



знаки эффектов заместителя совпадают с зарядом заместителя

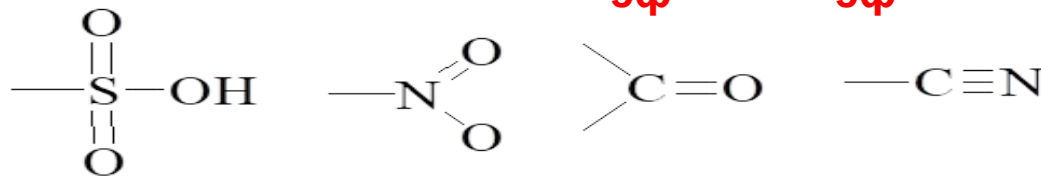


ПРИМЕРЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

1) ЭлектроноАКЦЕПТОРНЫЕ заместители

Группы с кратными связями

$-I_{\text{эф}}$ и $-M_{\text{эф}}$



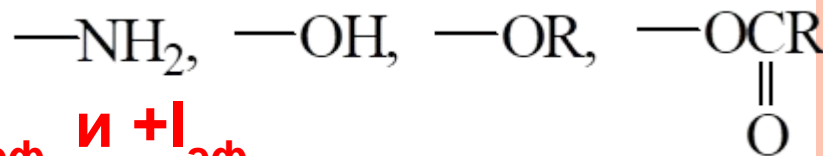
Галогены $-\text{F}$ $-\text{Cl}$

$-I_{\text{эф}} \gg +M_{\text{эф}}$

2) ЭлектроноДОНОРНЫЕ заместители

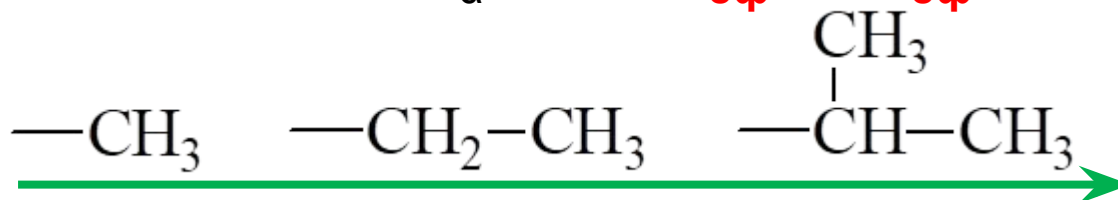
Группы с НЭП

$+M_{\text{эф}} \gg -I_{\text{эф}}$



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

$+M_{\text{эф}}$ и $+I_{\text{эф}}$

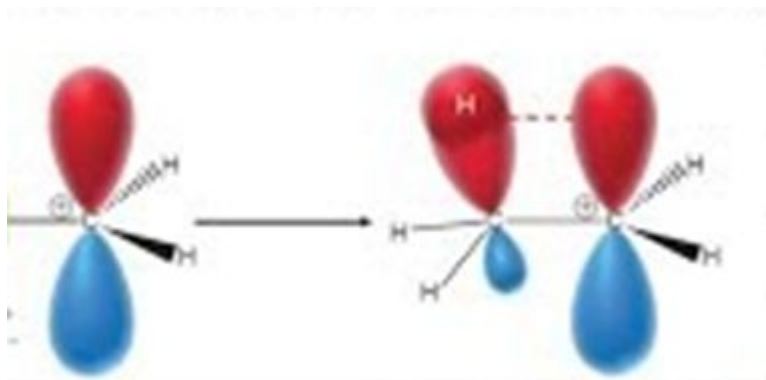


$+I_{\text{эф}}$ увеличивается

$+M_{\text{эф}}$ уменьшается

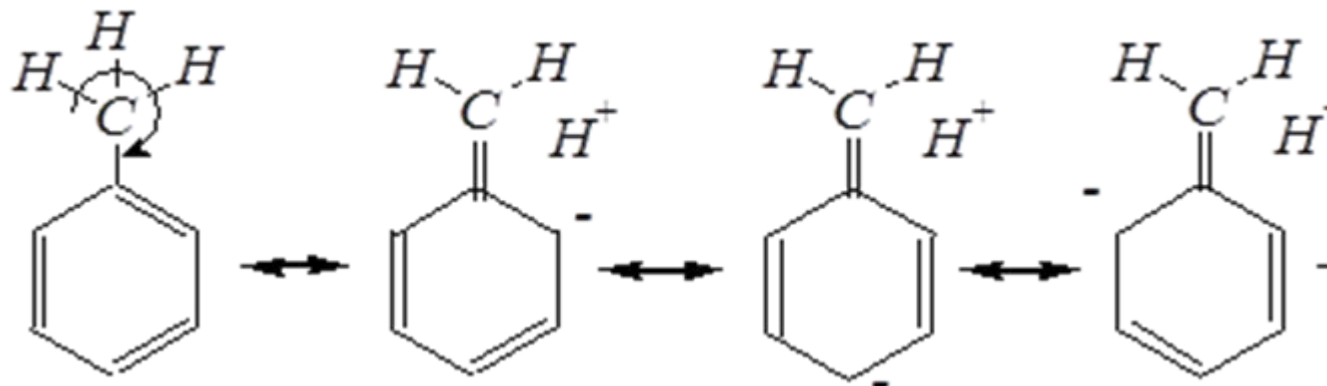


ЭФФЕКТ НАТАНА-БЕЙКЕРА



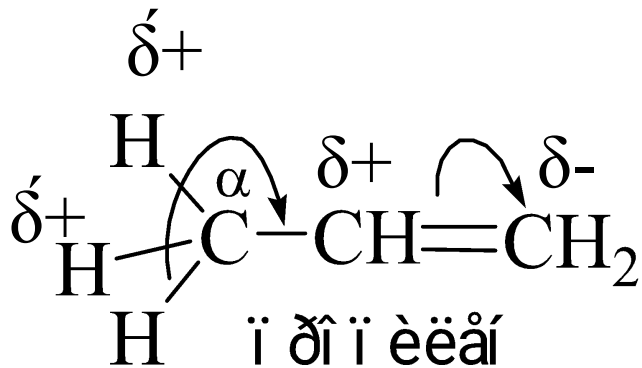
Наибольшее влияние при активировании кольца в S_E реакциях имеет **+M(σ, π)-эффект**, а не +I-эффект

Мезомерный (σ, π)



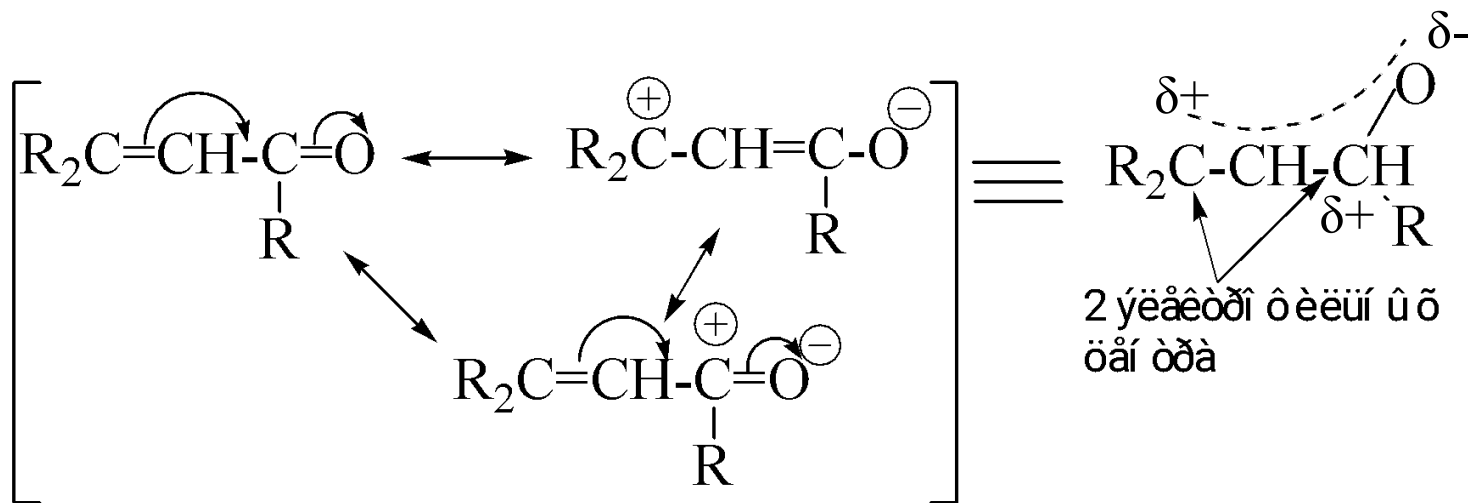
СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Правило Марковникова – статический фактор



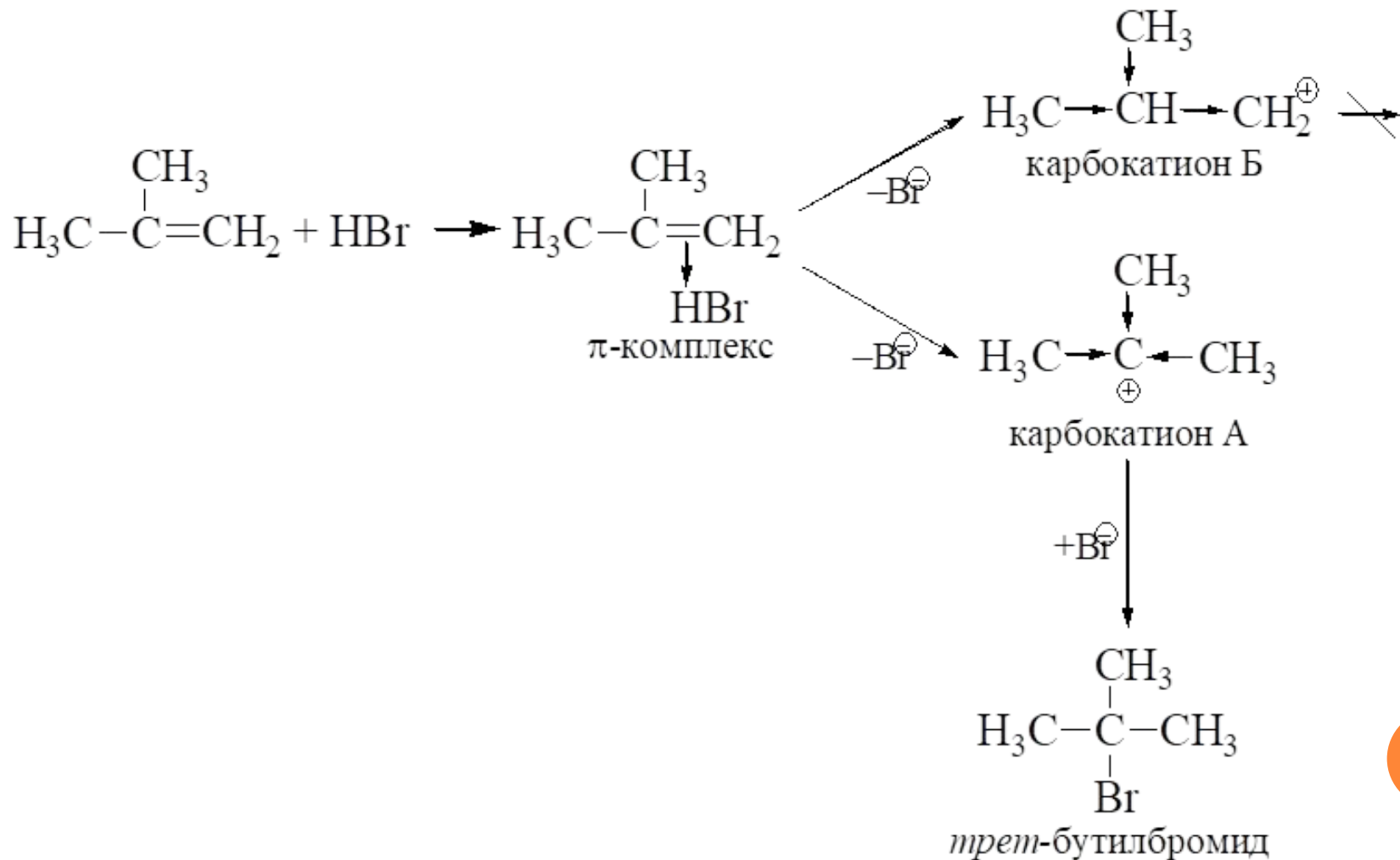
Статический фактор –
объяснение реакционной
способности до реакции,
т.е. в статике

**Реакции присоединения
должны идти по правилу Марковникова**



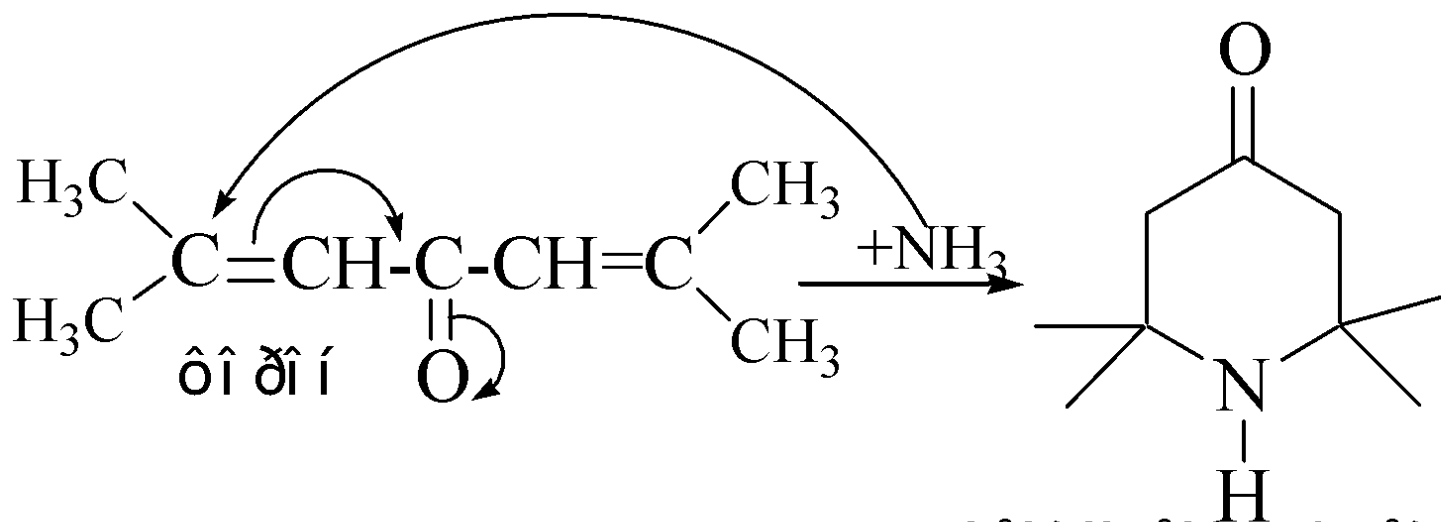
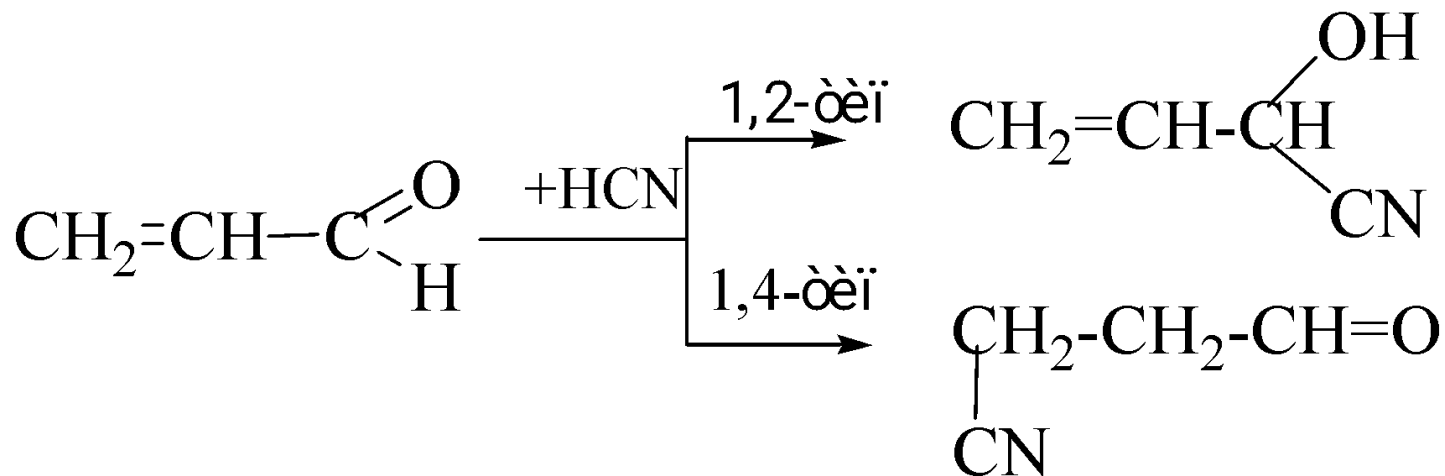
СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОРЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Правило Марковникова – динамический фактор



ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

Присоединение по 1,2- и 1,4-типу



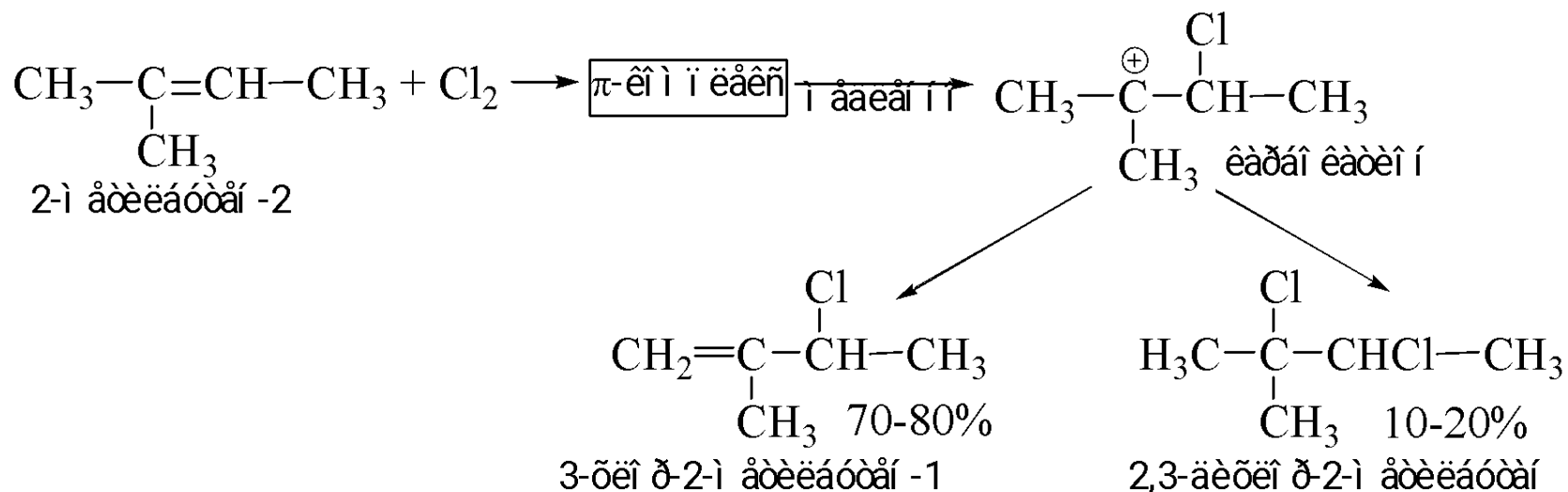
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-2-one - 4



КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ

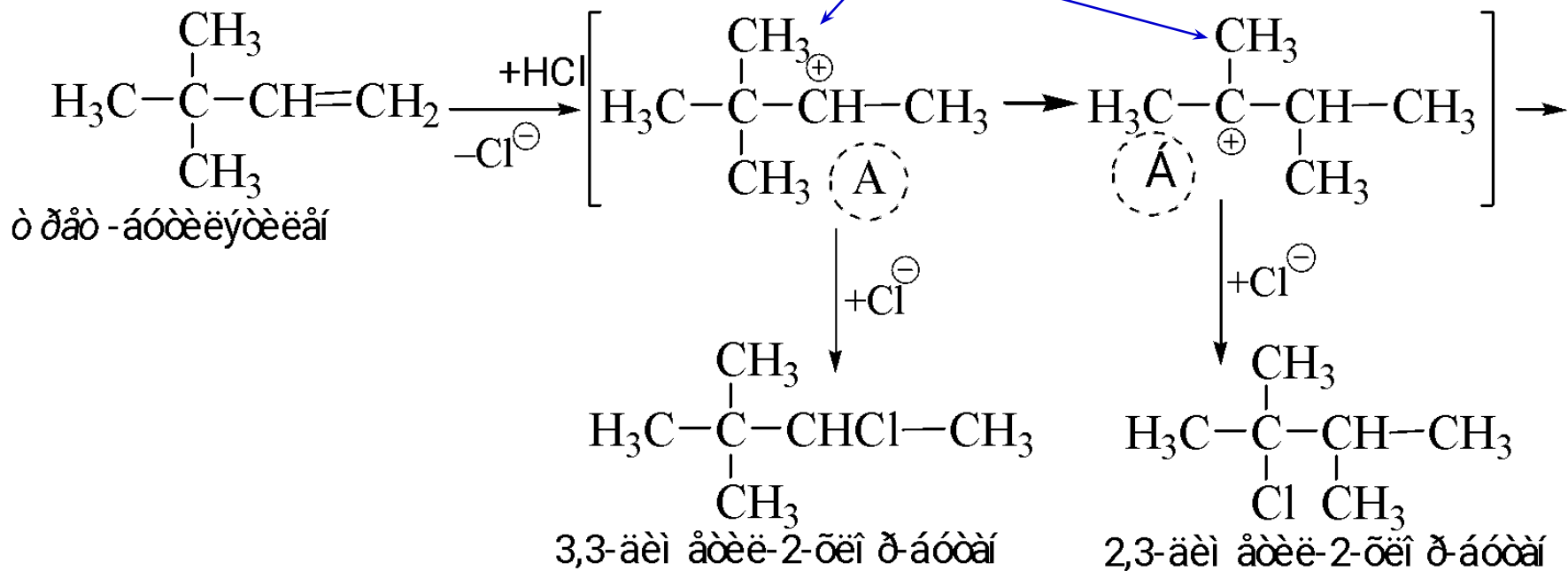
Для карбокатиона м. б. конкурирующие процессы:

E и S_N



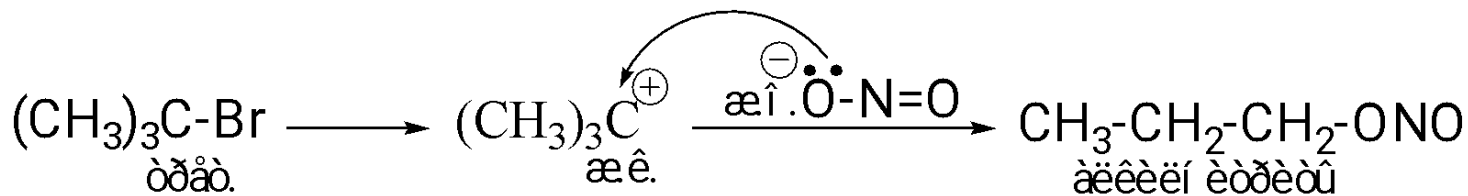
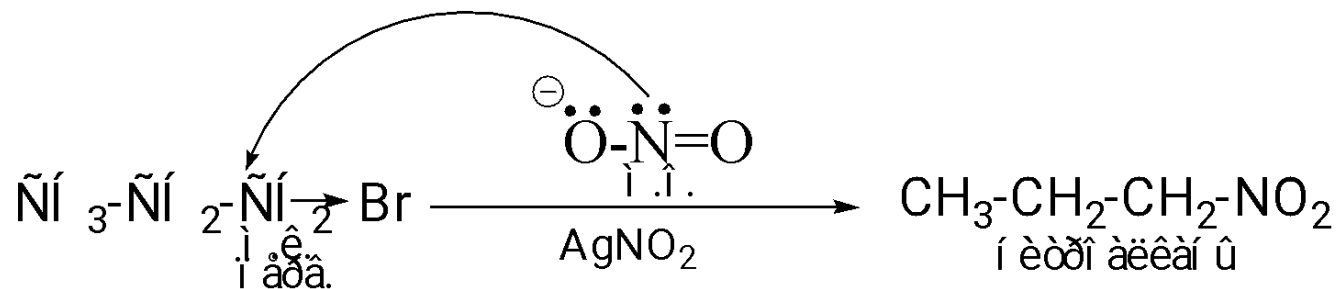
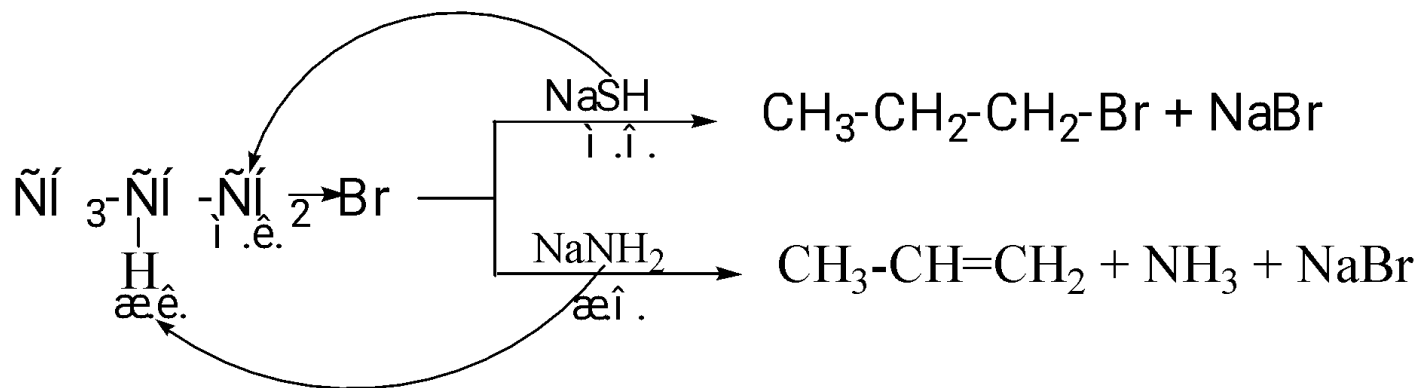
КОНКУРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ КАРБОКАТИОНА

перегруппировки



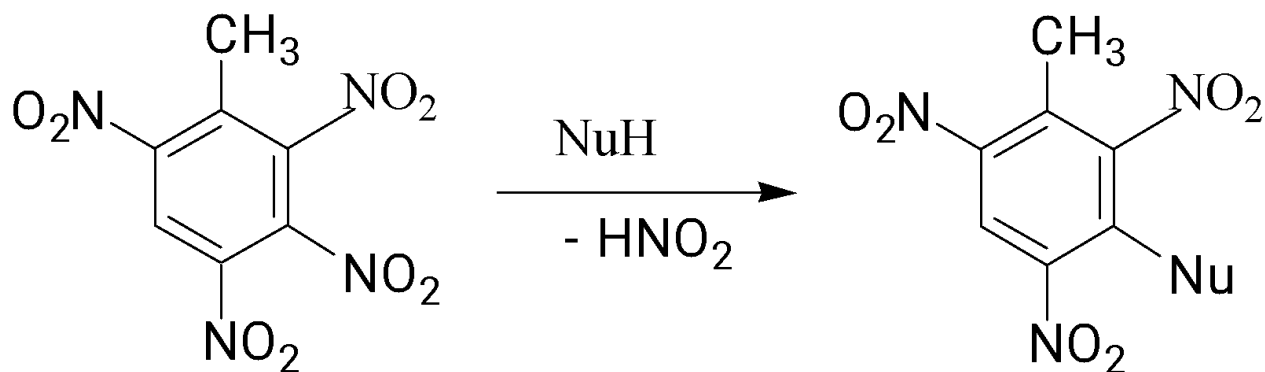
АМБИДЕНТНЫЕ ИОНЫ

Принцип ЖМКО Пирсона



ПРИМЕРЫ РЕАКЦИЙ

Нуклеофильное замещение активированной O₂N-группы

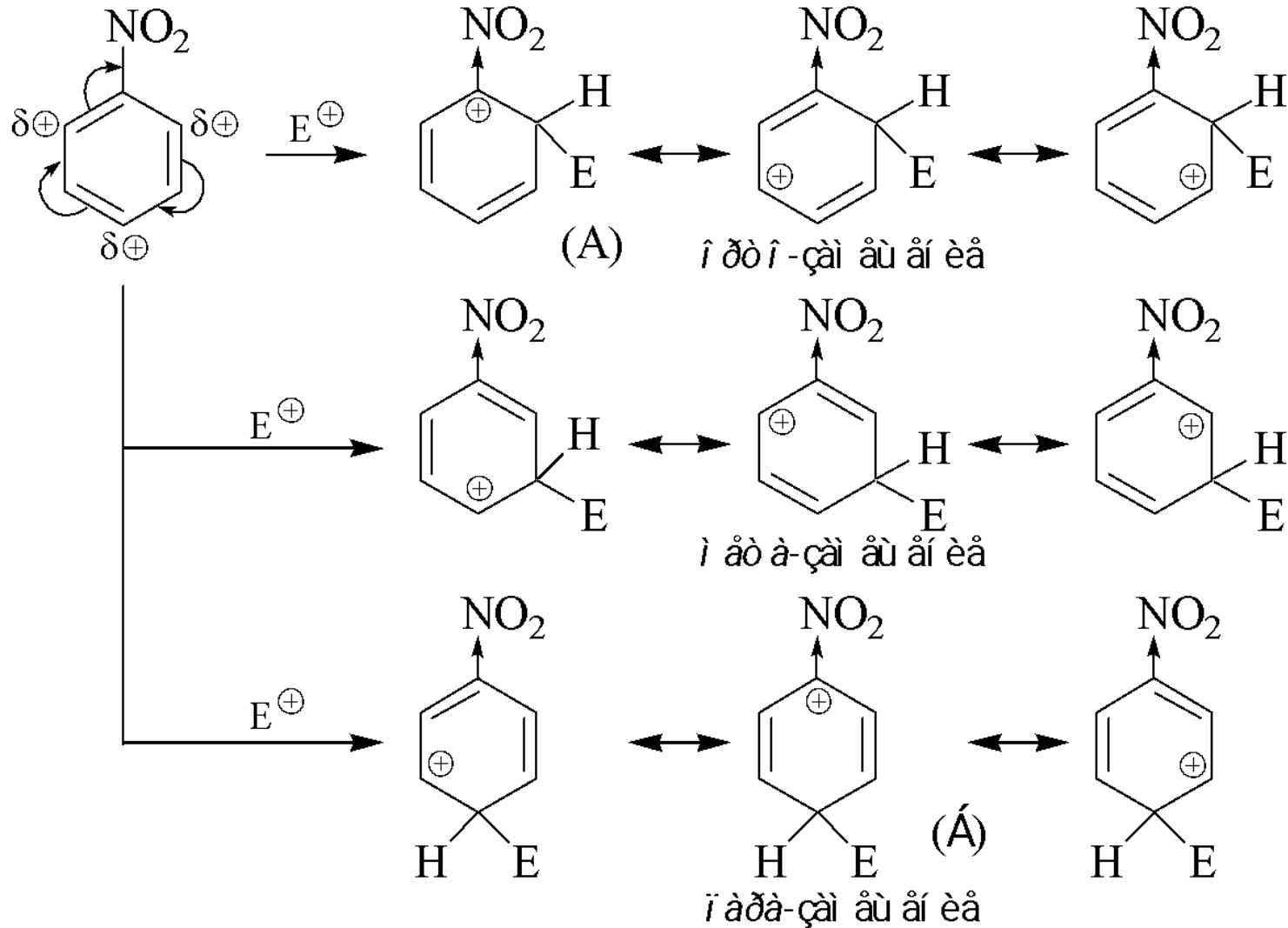


2,3,4,6-тетранитротолуол -
электронно-дефицитный

-
NuH = NaOH, ROH, RNH₂



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**



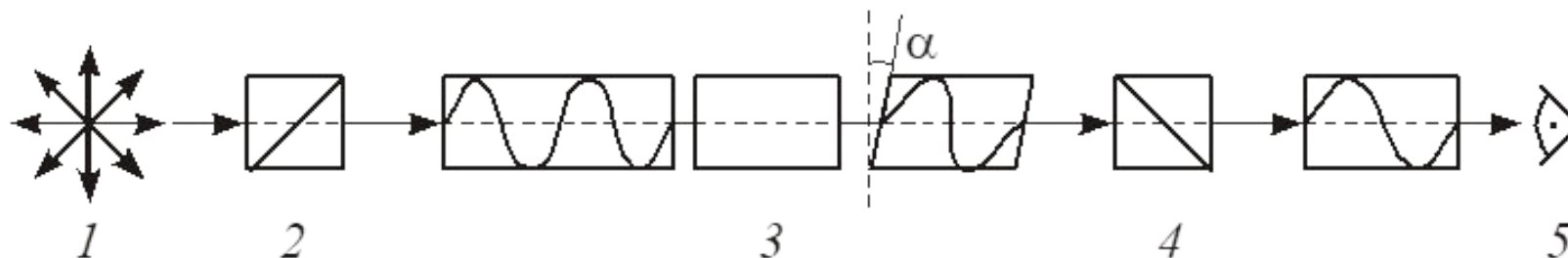
СТЕРЕОХИМИЯ

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



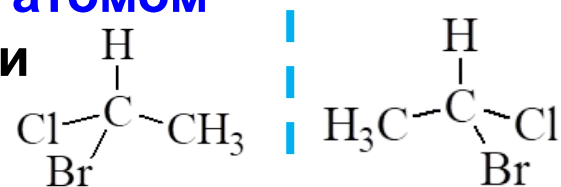
СТЕРЕОХИМИЯ

- **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.

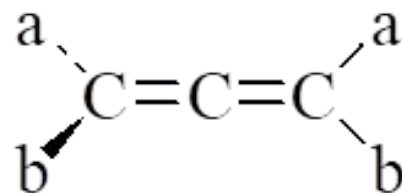


ПРИМЕРЫ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

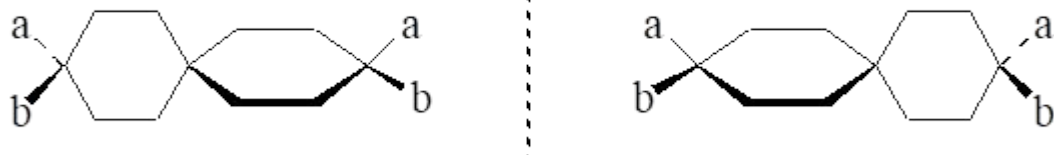
1) Молекула с sp^3 -гибридизованным атомом с четырьмя разными заместителями



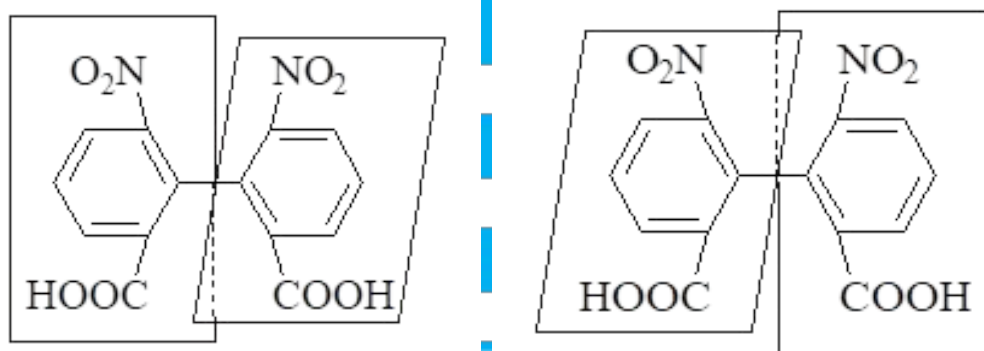
2) несимметрично замещенные аллены



3) спираны – бициклические соединения с заместителями



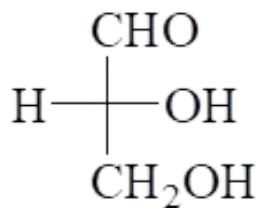
4) бифенилы с четырьмя объемными орто-заместителями



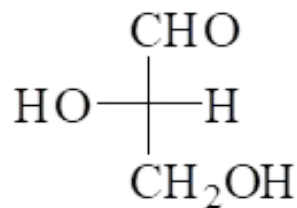
атропо-изомерия

ПРАВИЛА

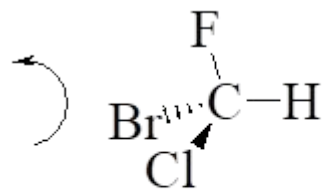
- ▣ Проекция Фишера:
- ▣ Перспективные формулы:
- ▣ Относительная и абсолютная конфигурация
- ▣ D, L- и R, S- номенклатура



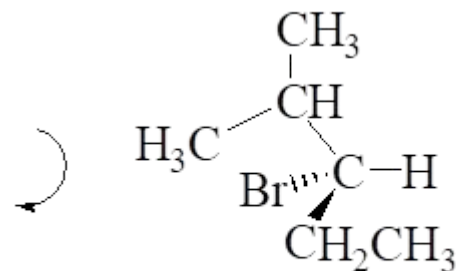
D(+)-глицериновый альдегид



L(-)-глицериновый альдегид



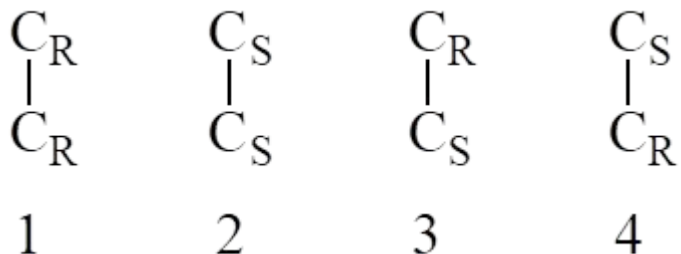
(S)-бромхлорфторметан



(R)-бромэтилизопропилметан

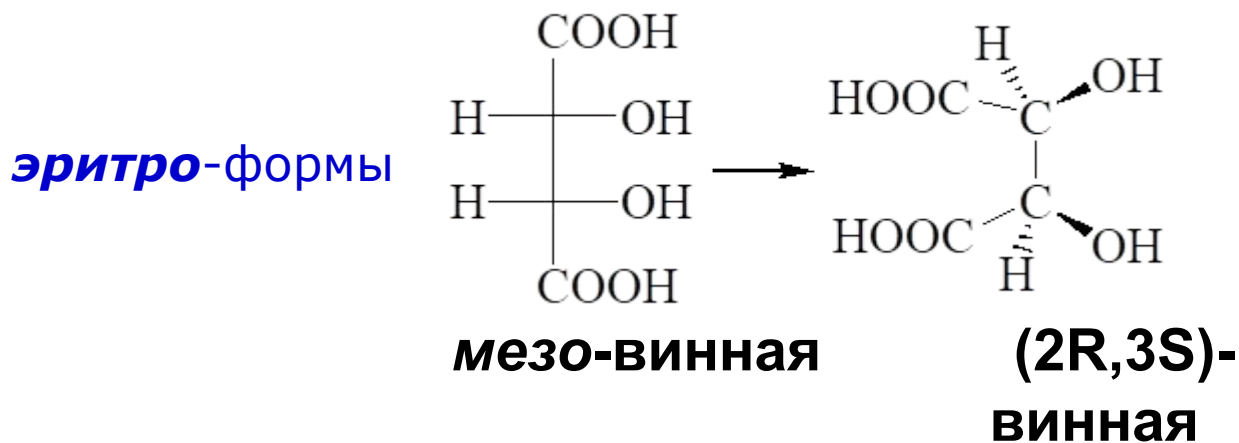
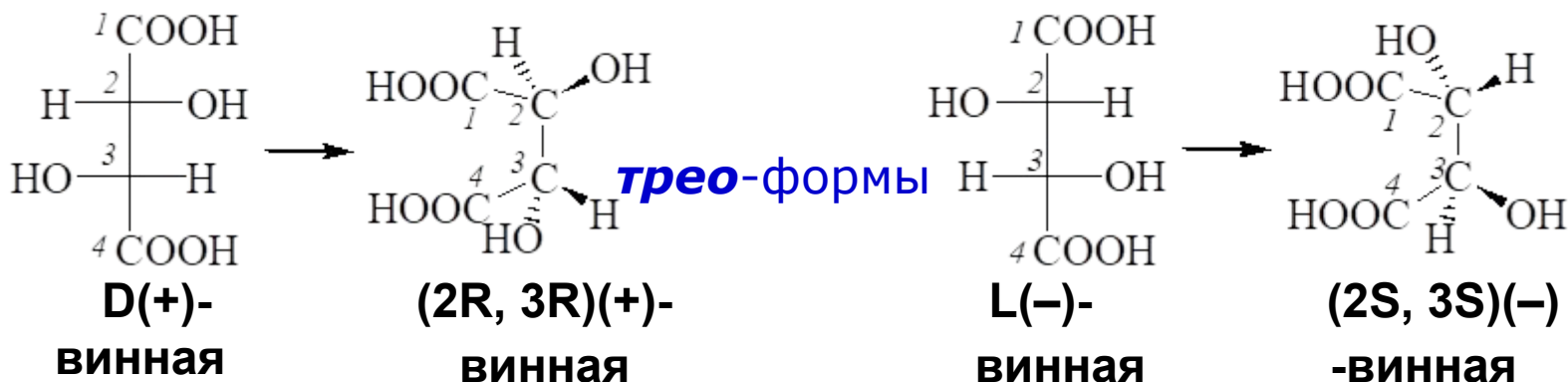


Соединения с несколькими хиральными центрами



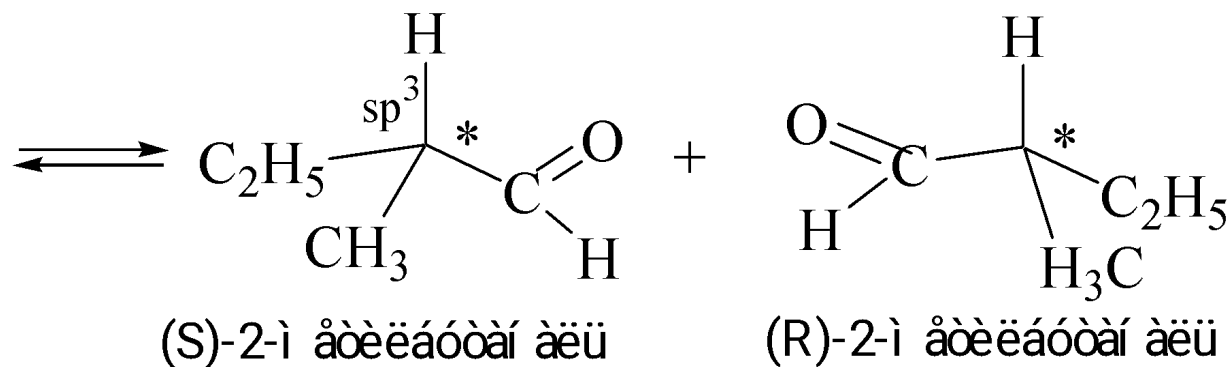
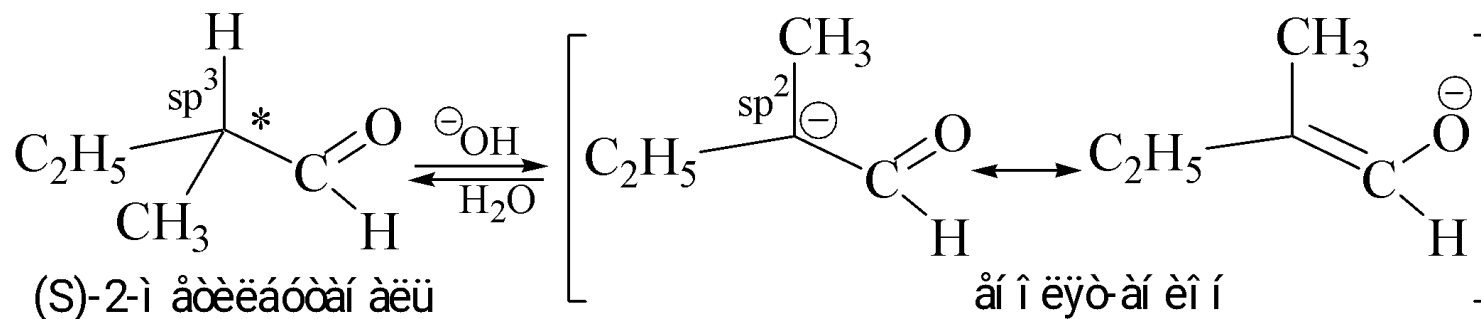
1,2 – энантиомеры
 3,4 – идентичны
 1,3 и 2,3 – диастереомеры

Винные кислоты



РАЦЕМИЗАЦИЯ

оптически активных альдегидов и кетонов с
асимметрическим α -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- $C_4H_8D_2$. 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** ($C_9H_{14}O_4$), 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.