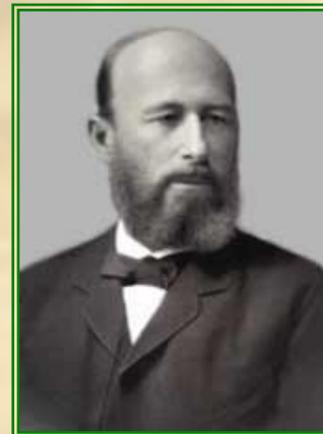


# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ

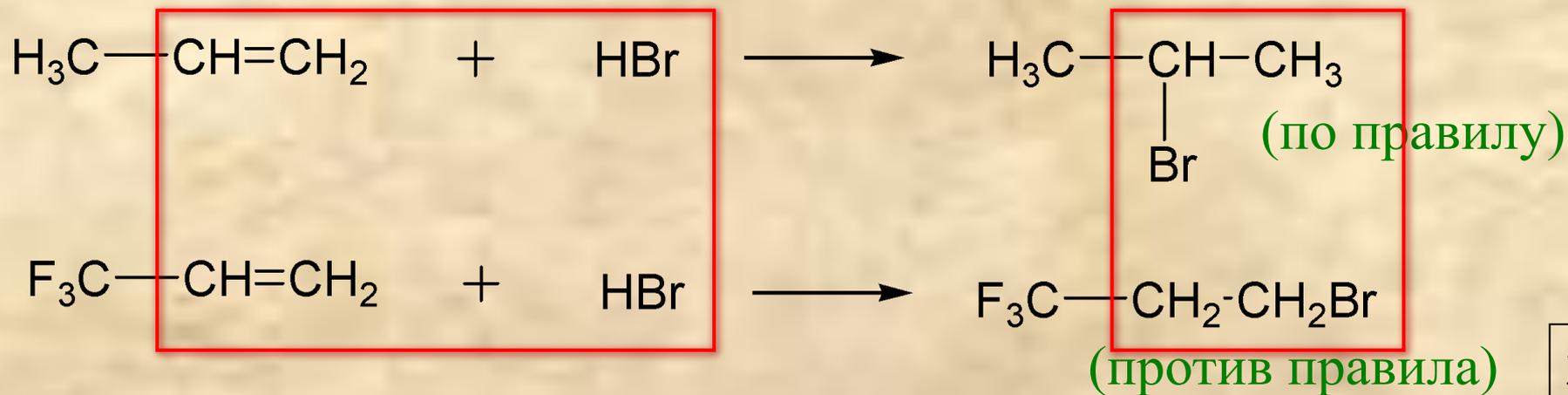
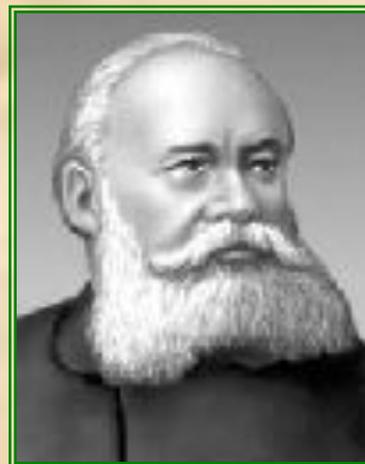
д.х.н., проф. СПбГУ  
Карцова Анна Алексеевна

2010

1861 г. А.М. Бутлеров



1869 г. В.В. Марковников



# ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ (ДОНОРНЫЕ, АКЦЕПТОРНЫЕ)

3

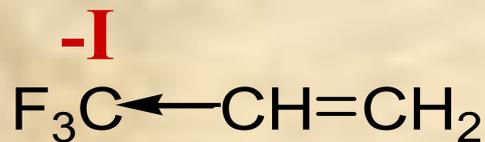


## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛЕ



## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

### I. Индуктивный эффект



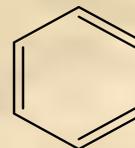
	$\text{Csp}^3$	$\text{Csp}^2$	$\text{Csp}$
ЭО	2,5	2,8	3,2

## II. Эффект сопряжения (мезомерный эффект, $\pm M$ )

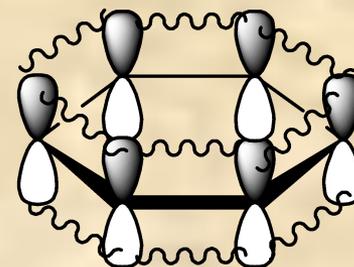
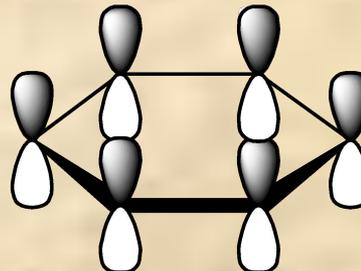
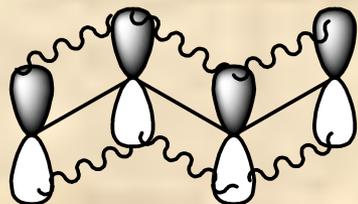
а)  $\pi$ - $\pi$ -сопряжение



Бутадиен-1,3

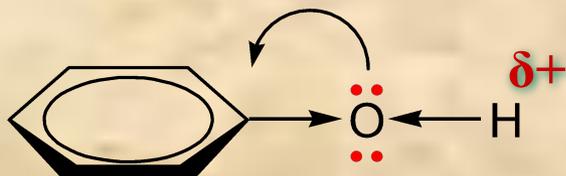


бензол



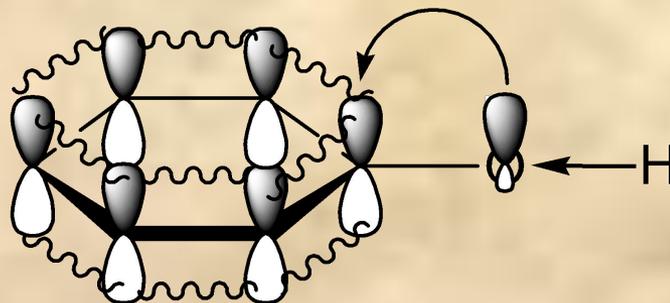
б)  $p$ - $\pi$ -сопряжение

+M



фенол

+M

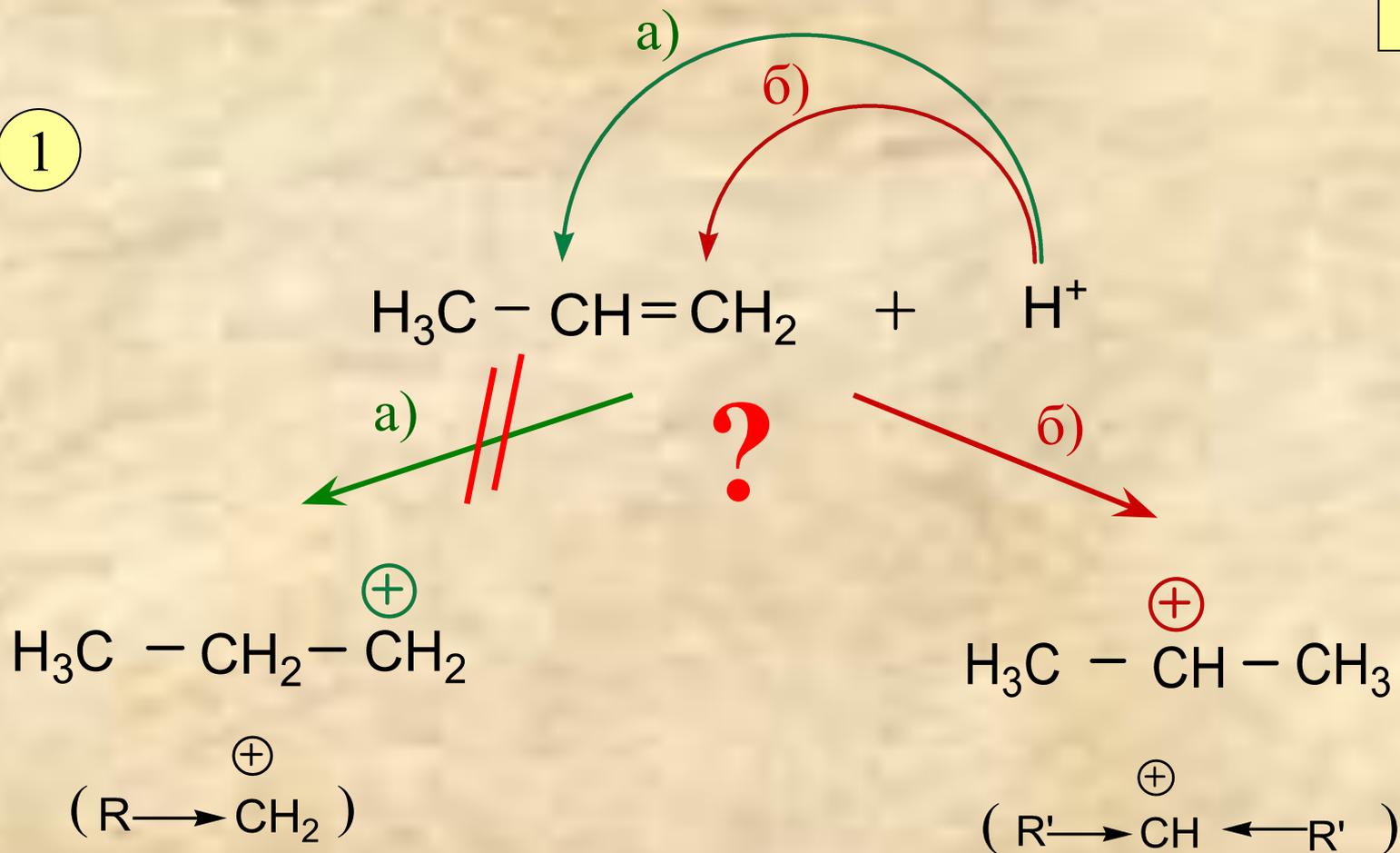


# ЭЛЕКТРОННАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ПРАВИЛА МАРКОВНИКОВА

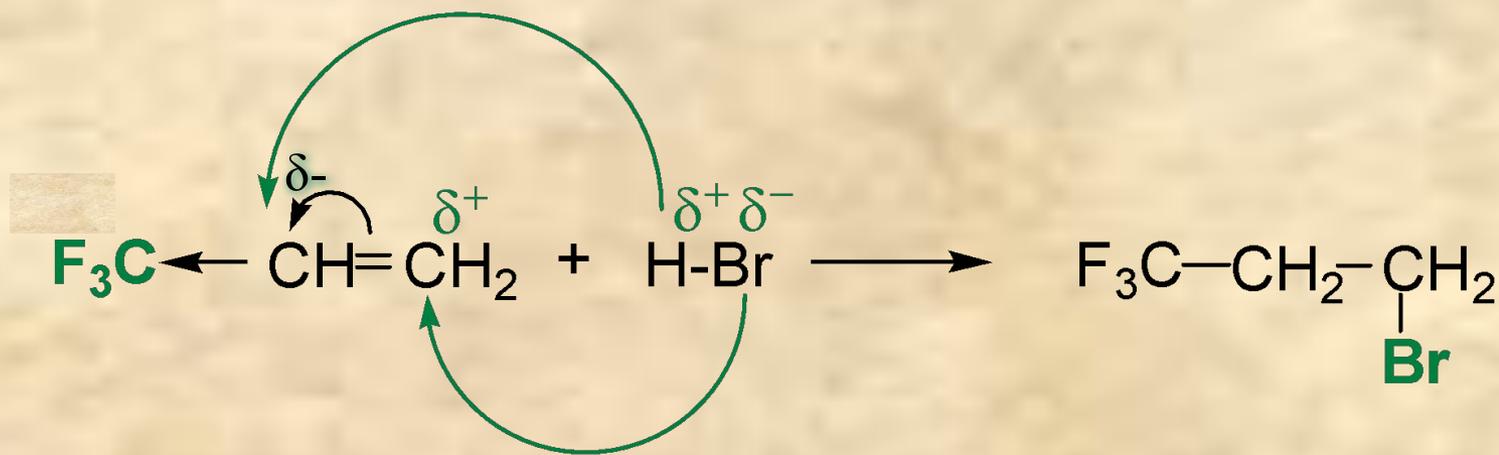
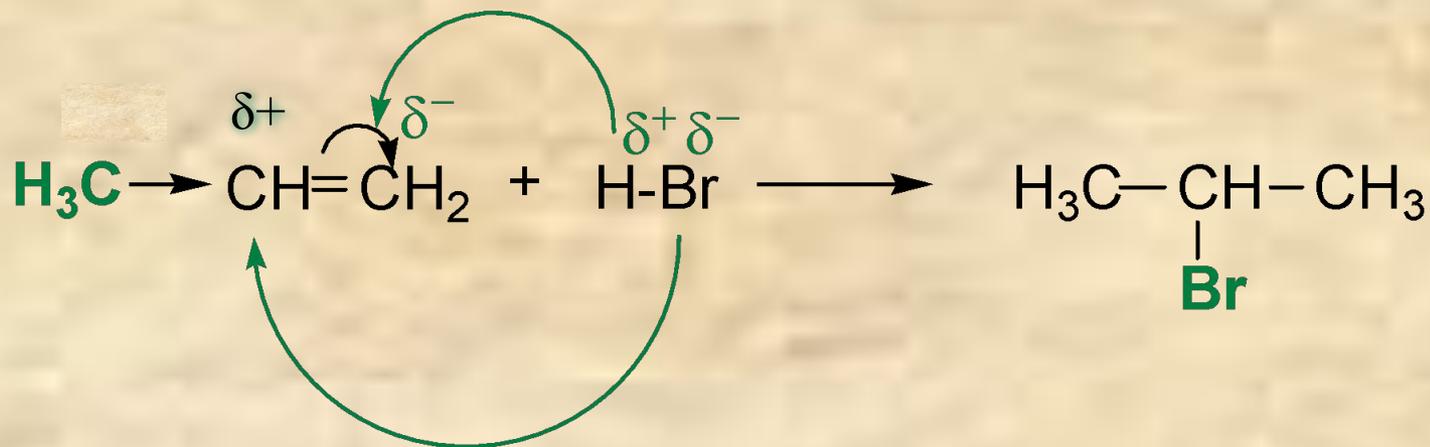
Ad

E

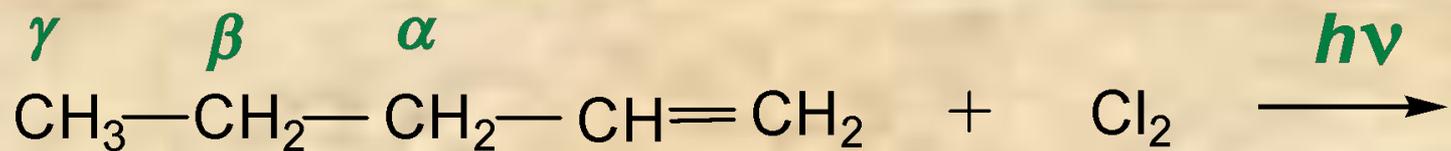
1



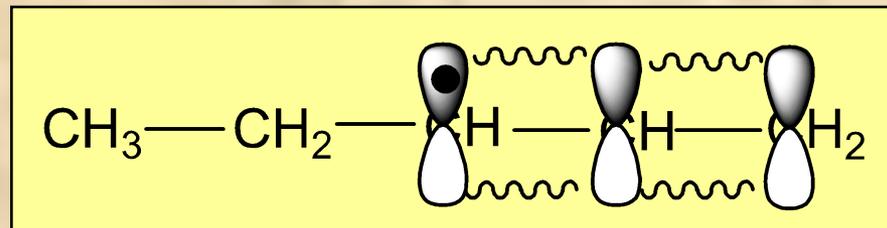
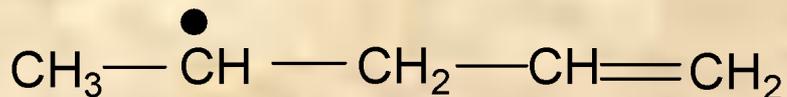
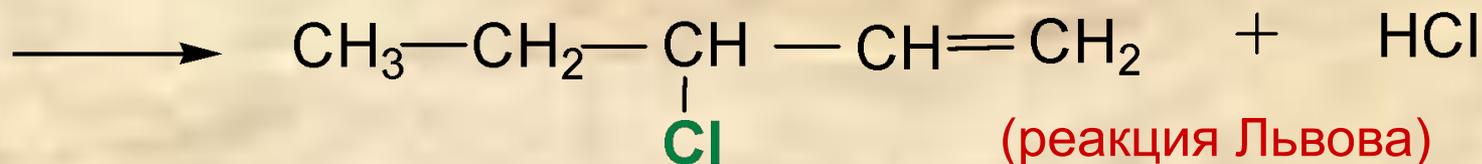
2



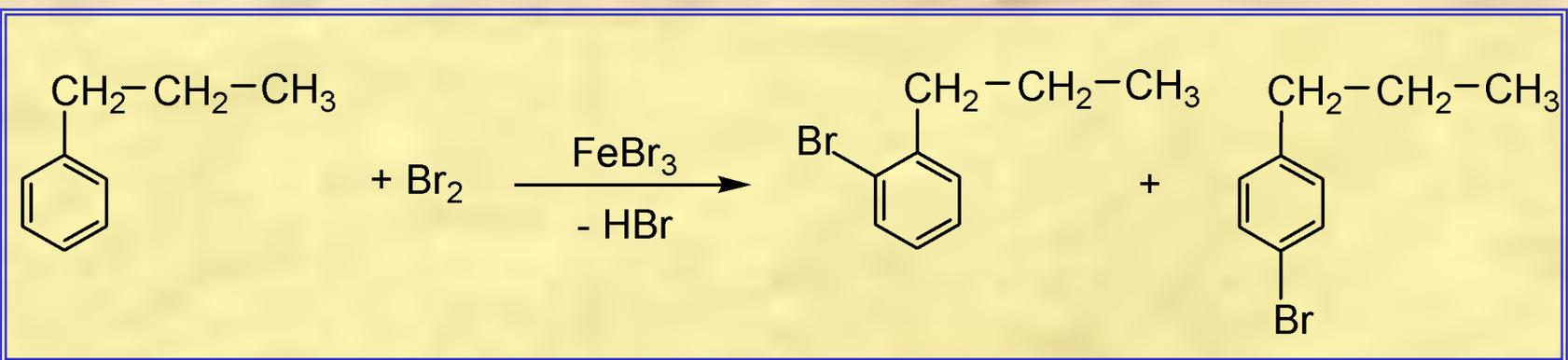
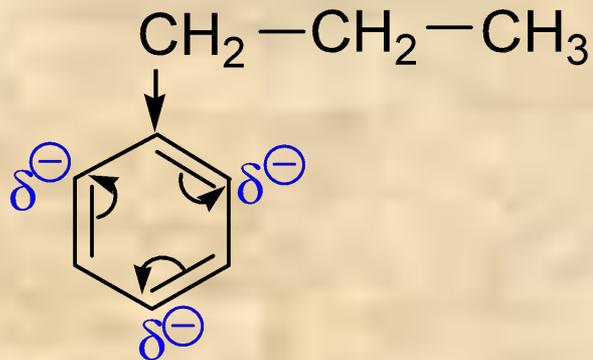
# Радикальное замещение в алкенах



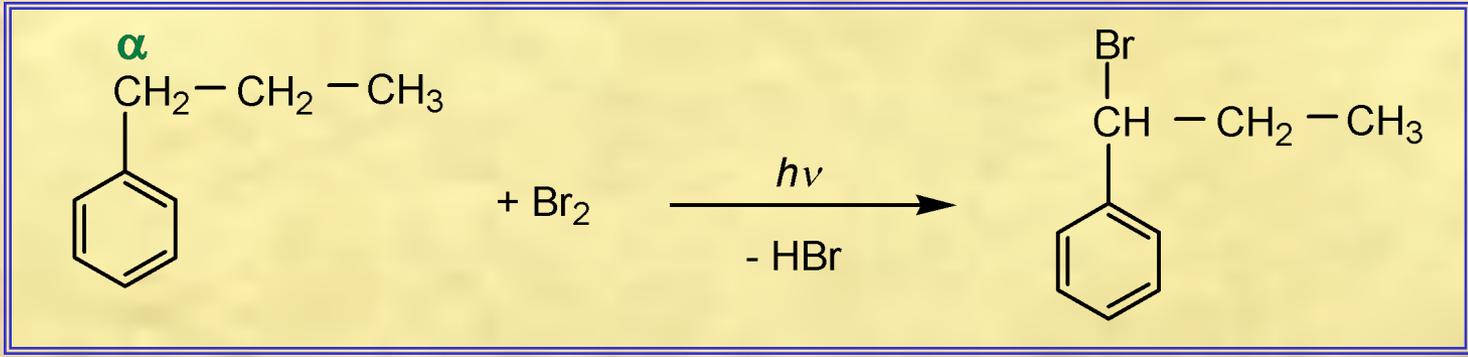
$S_R$



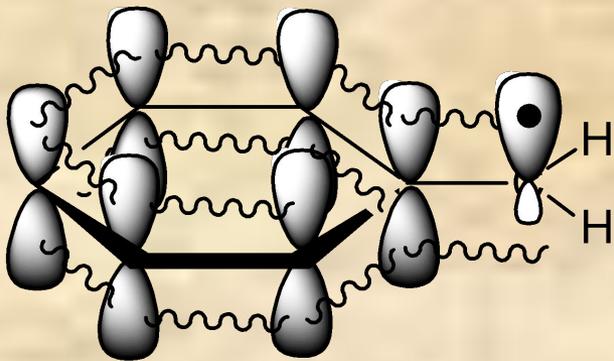
радикал аллильного типа



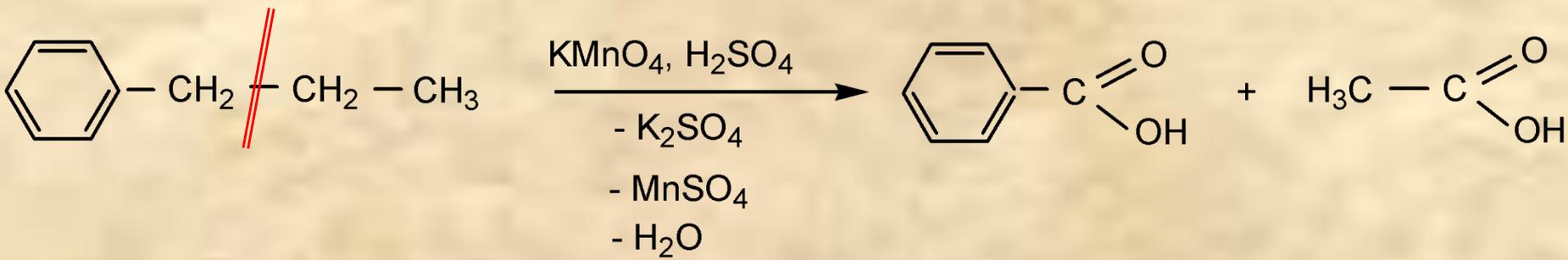
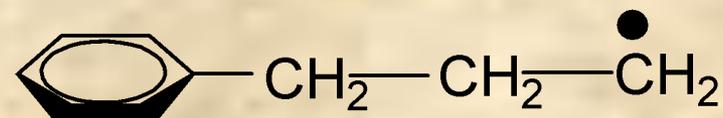
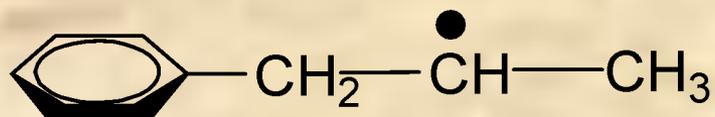
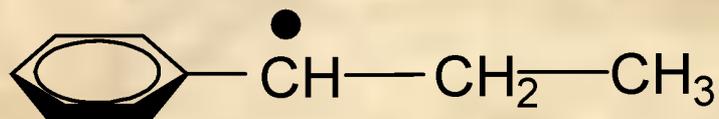
**S<sub>E</sub>**



**S<sub>R</sub>**



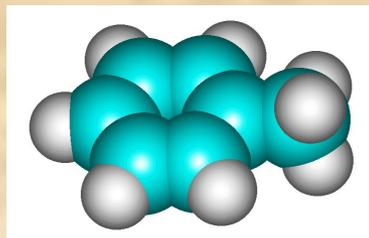
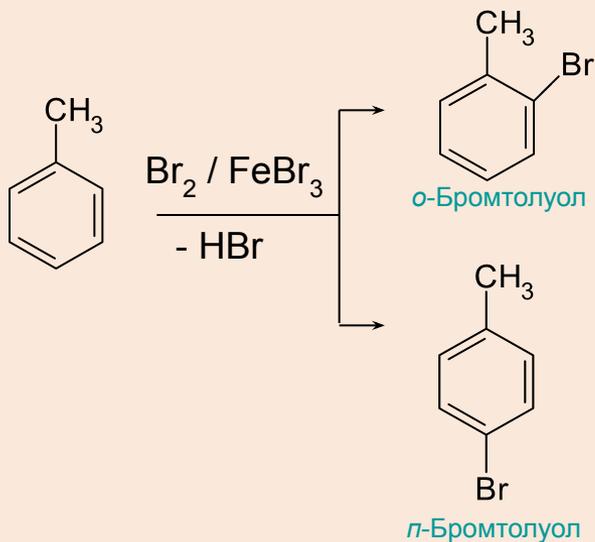
радикал бензильного типа



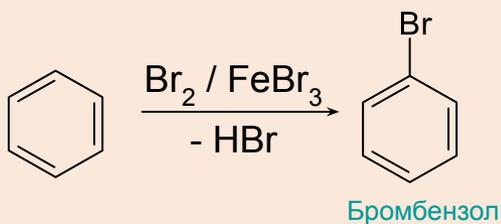
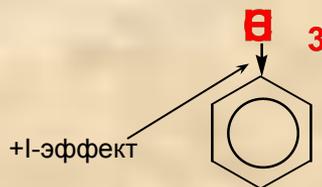
# Строение молекулы толуола.

## Взаимное влияние атомов в молекулах на примере толуола

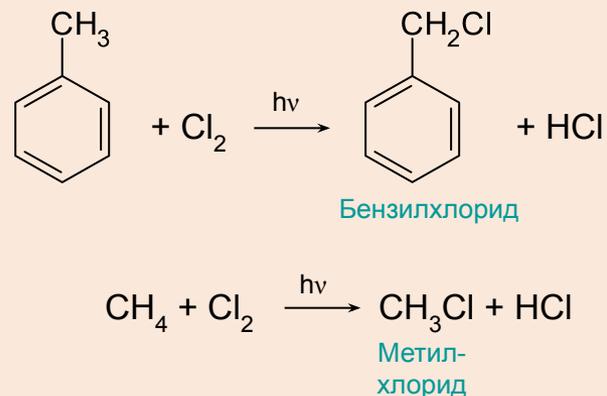
Реакции ионного замещения  
(сравнение с **бензолом**)



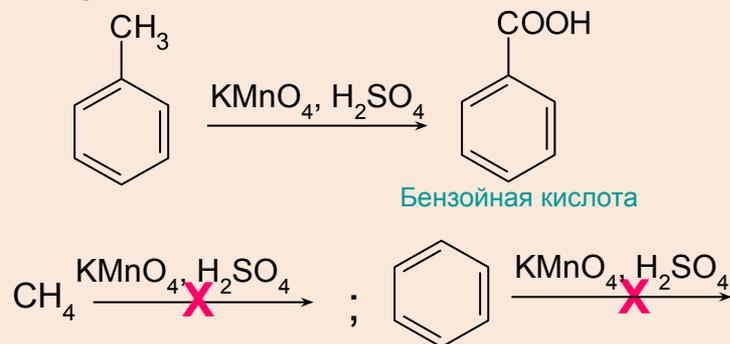
Масштабная модель молекулы толуола



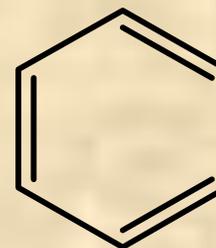
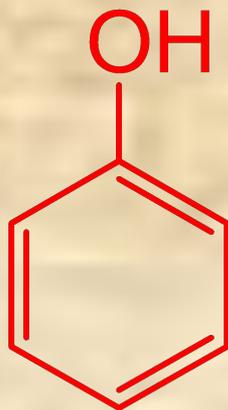
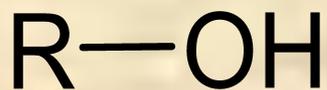
Реакции радикального замещения  
(сравнение с **метаном**)



Реакция окисления  
(сравнение с **метаном и бензолом**)



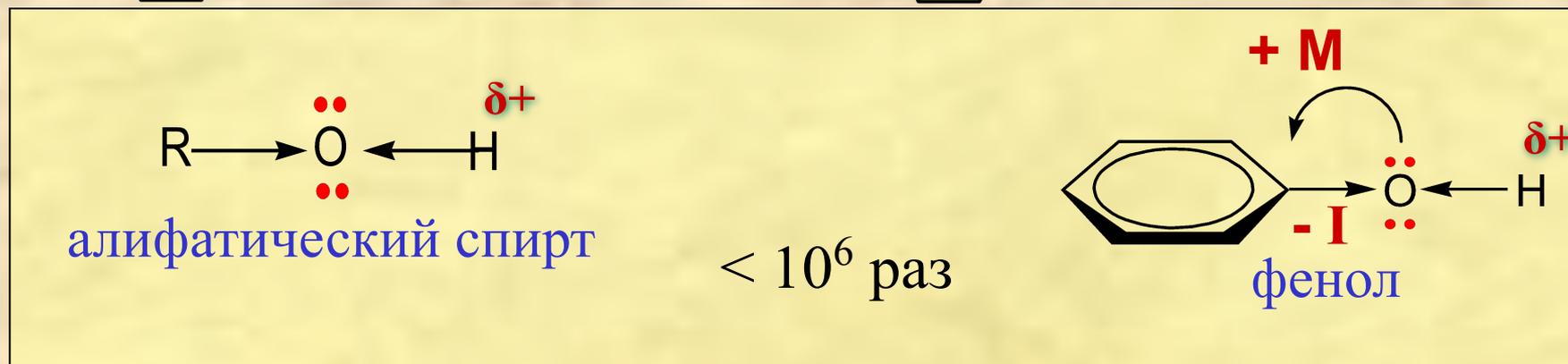
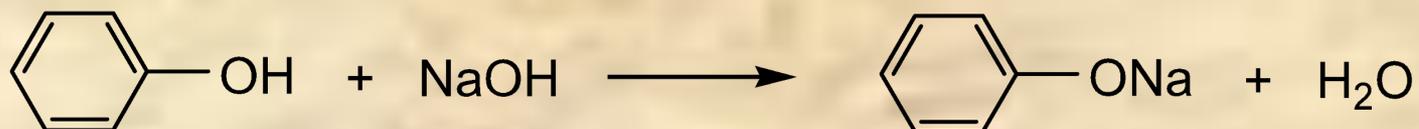
# ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ НА ПРИМЕРЕ ФЕНОЛА



Как природа радикала влияет  
на кислотные свойства ?

Как «ОН-группа» изменила  
реакционную способность  
бензольного кольца ?

# Влияние природы радикалы на кислотные свойства ОН-группы

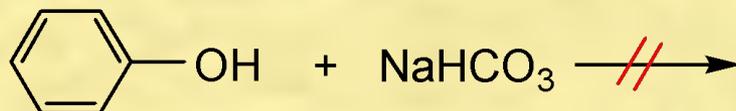
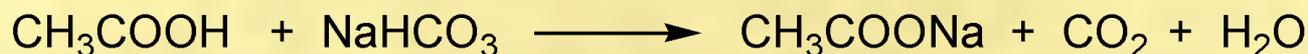
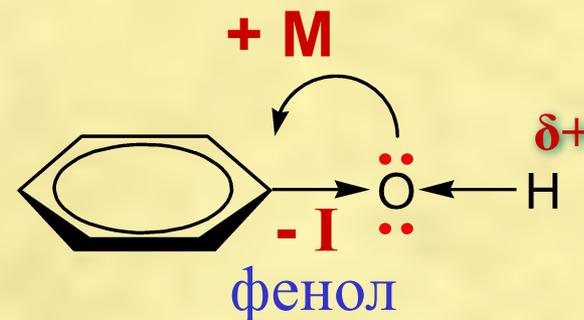


# Влияние природы радикалы на кислотные свойства ОН-группы

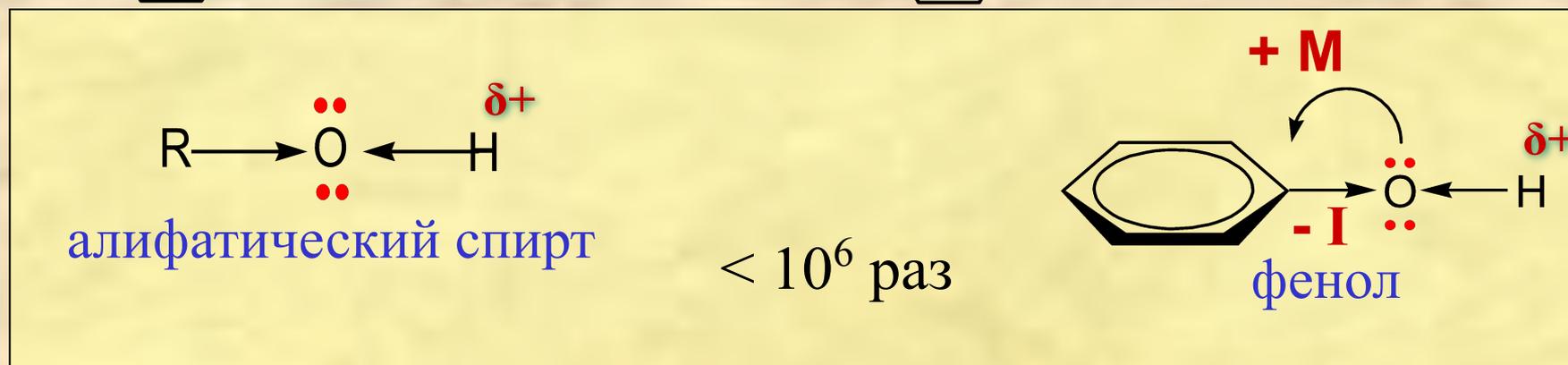
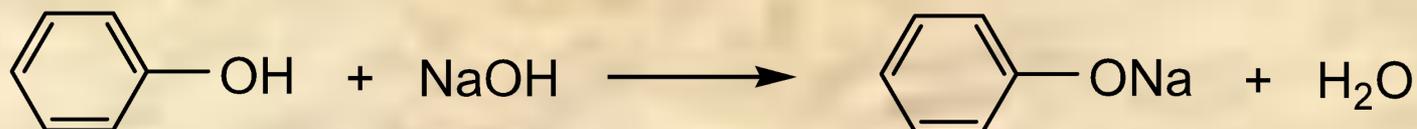


$\text{CH}_3\text{COOH}$   
уксусная кислота

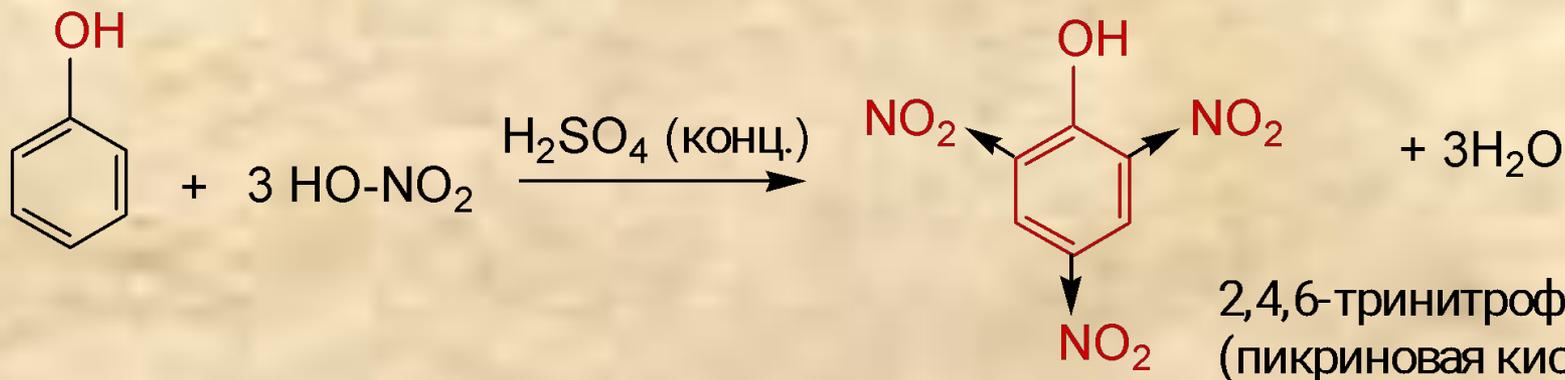
$> 10^6$  раз



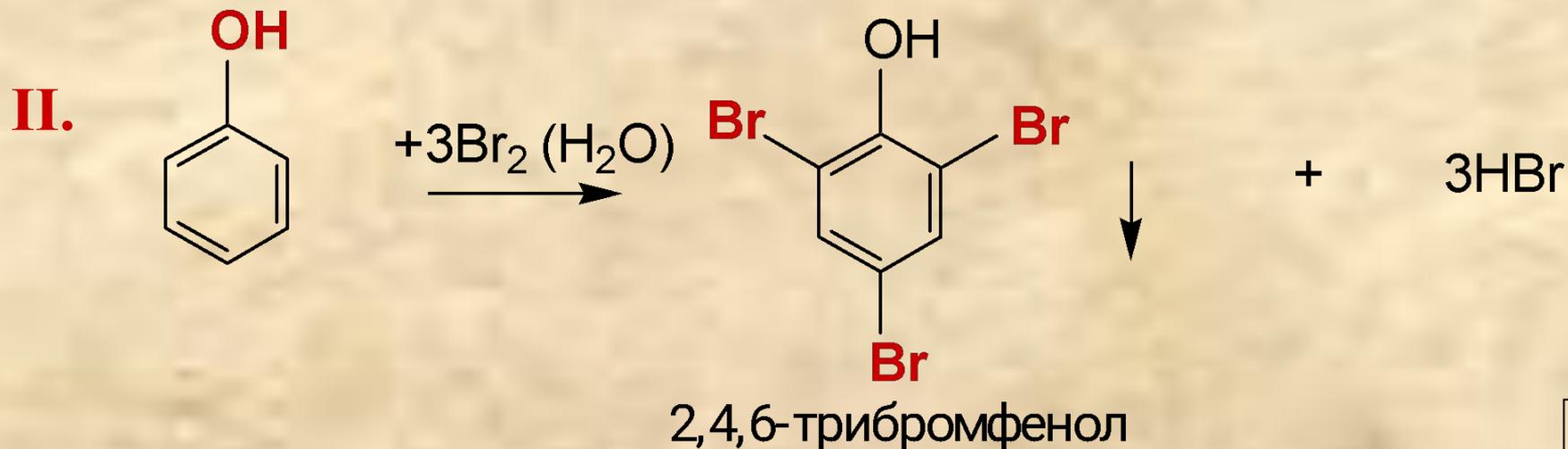
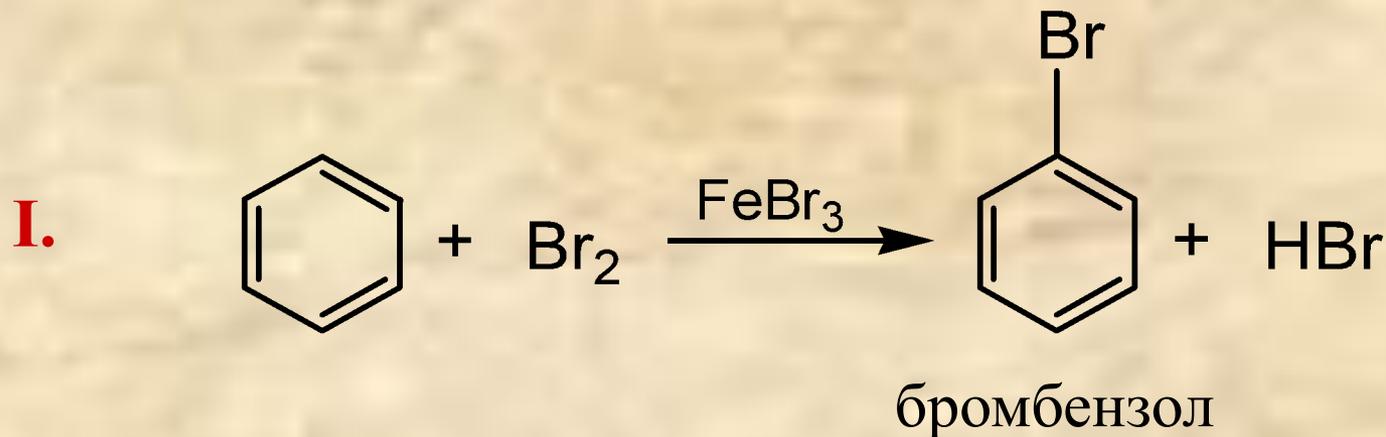
# Влияние природы радикалы на кислотные свойства ОН-группы

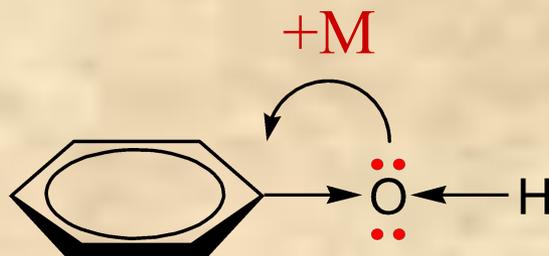
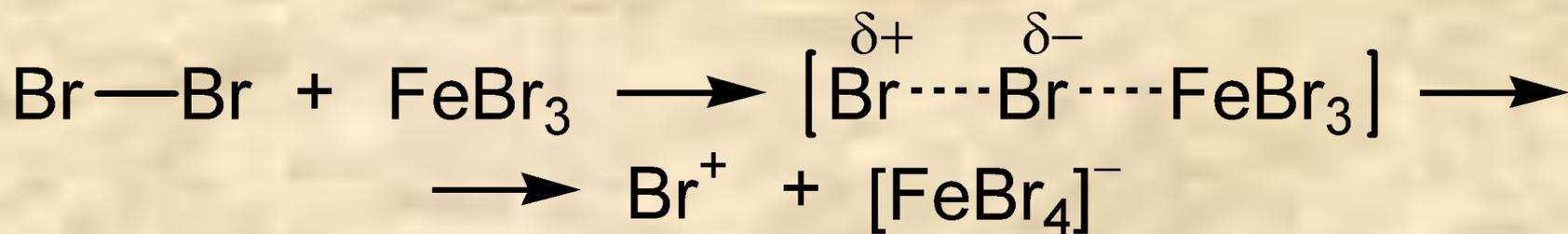
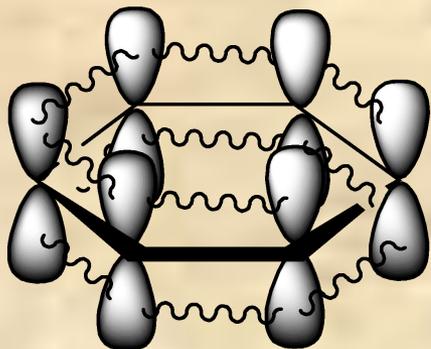


**+ M > -I**



# Влияние ОН-группы на реакционную способность бензольного кольца в реакциях S<sub>E</sub>



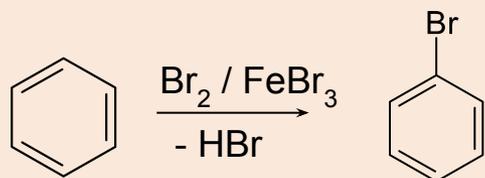
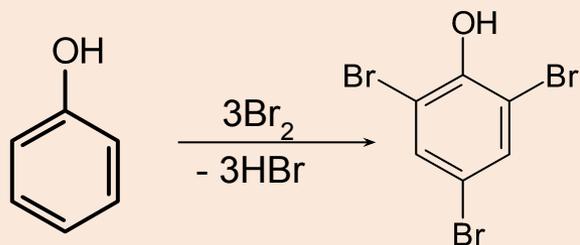


фенол

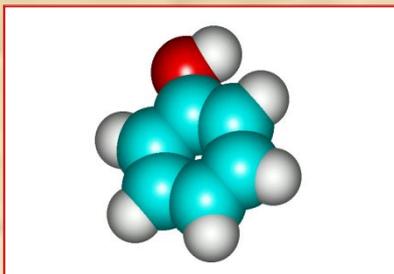
# Строение молекулы фенола.

## Взаимное влияние атомов в молекулах на примере фенола

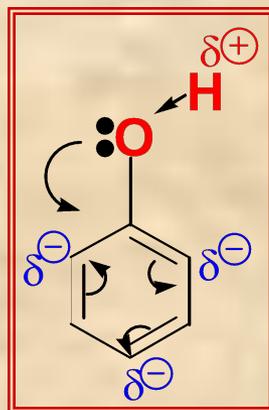
Реакции замещения в бензольное кольцо (сравнение с **бензолом**)



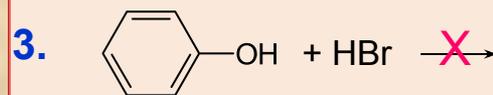
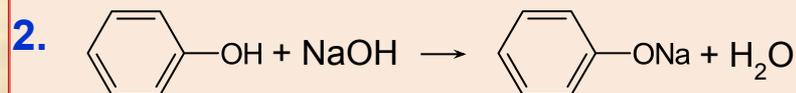
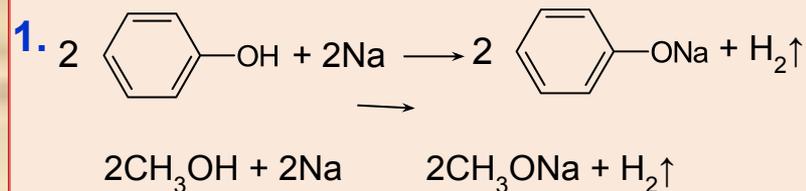
Масштабная модель молекулы фенола

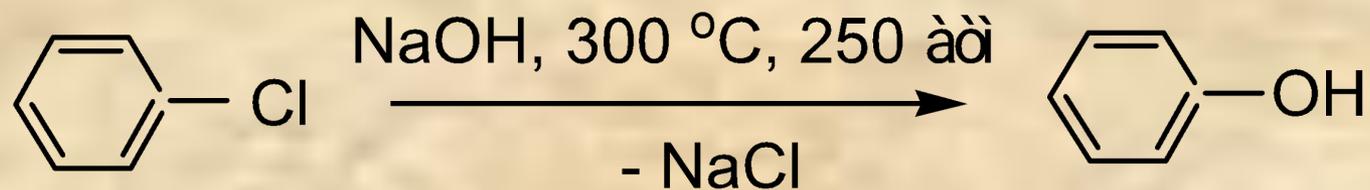


Распределение электронной плотности в молекуле фенола

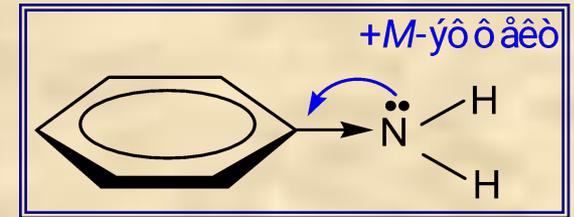
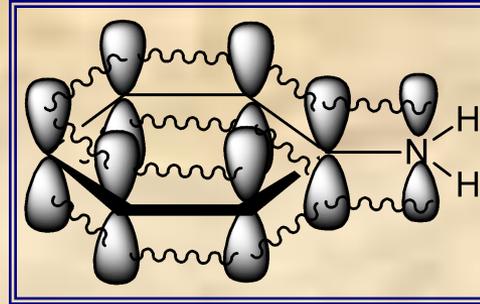
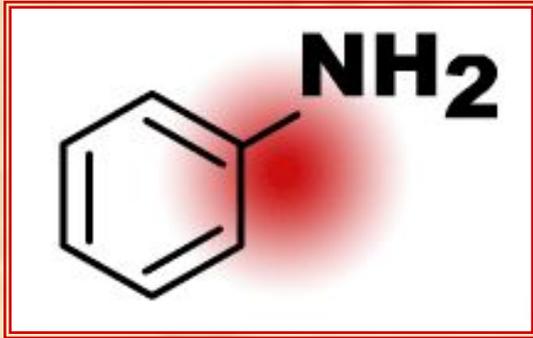


Кислотно-основные свойства фенола (сравнение со **спиртом**)

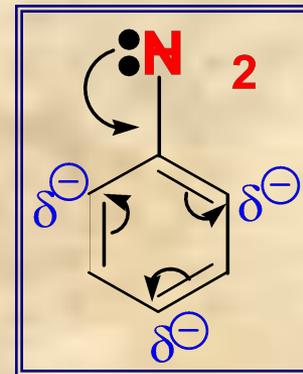
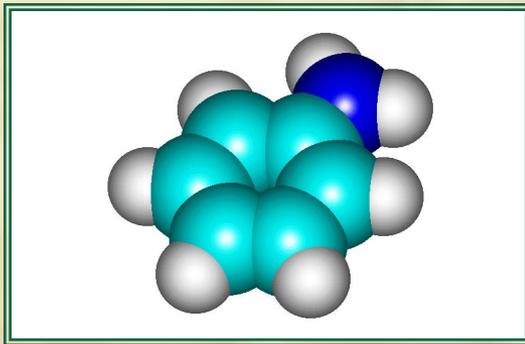




# Анилин. Строение.



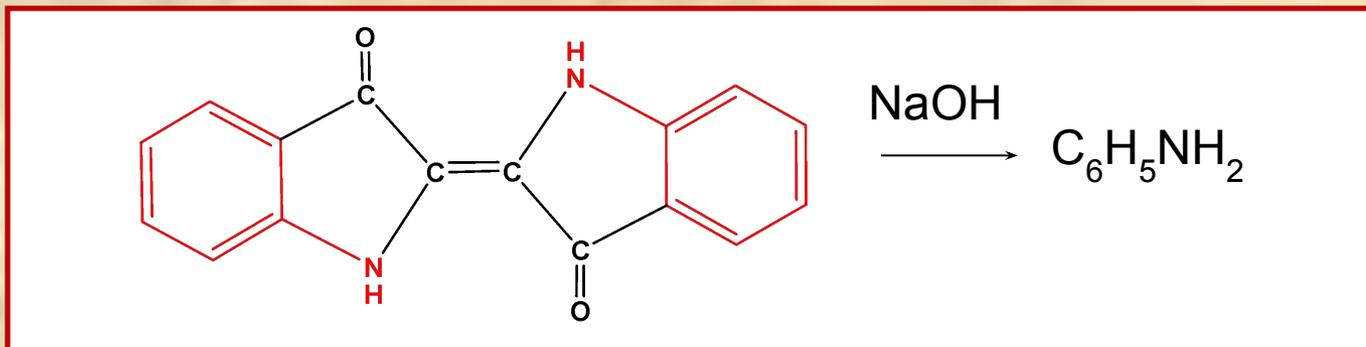
Масштабная модель  
молекулы анилина



# История открытия анилина

1826 г. Отто Унфердорбен.

«Кристаллин»



1833 г. Фридрих Фердинанд Рунге. «Кианол»



1841 г. Карл Юлиус Фрицше.

«АНИЛИН»

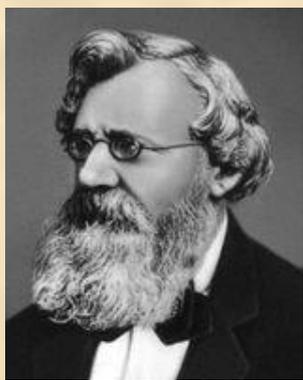
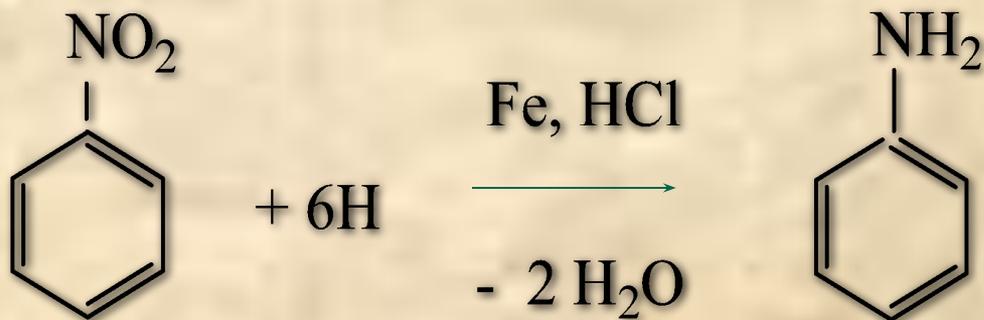
# Реакция Зинина



Н.Н. Зинин  
(1812 – 1880)



1842 г. Н.Н. Зинин. «Бензидам»

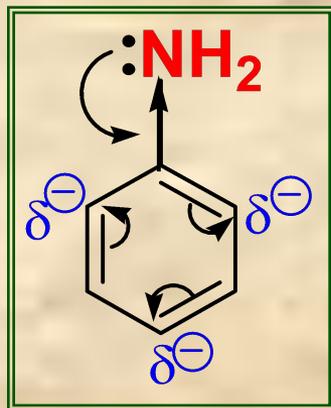
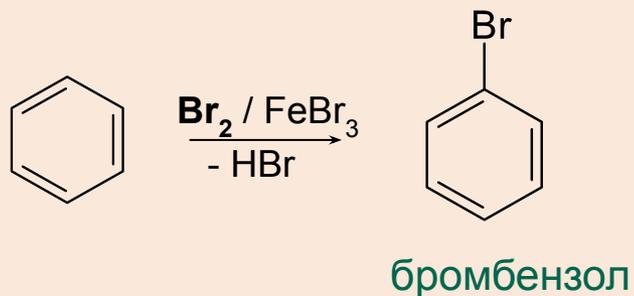
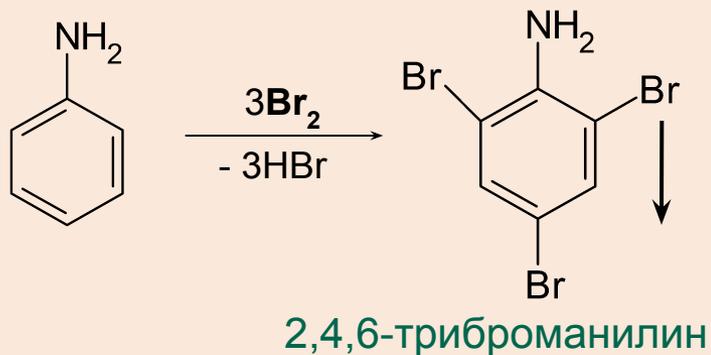


1845 г. – Гофман доказал идентичность  
*кристаллина, кианола, бензидама и анилина*

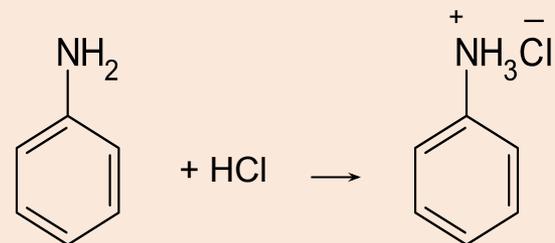
Август Вильгельм  
Гофман  
(1818 – 1892)

# Взаимное влияние атомов в молекуле анилина

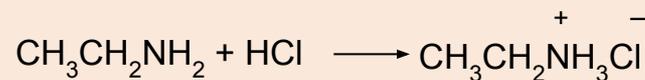
## Реакции замещения в бензольное кольцо (сравнение с **бензолом**)



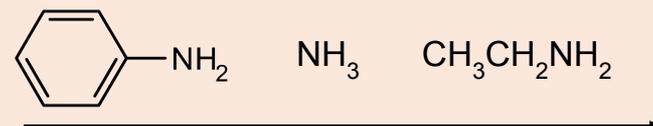
## Кислотно-основные свойства анилина (сравнение с **аммиаком**)



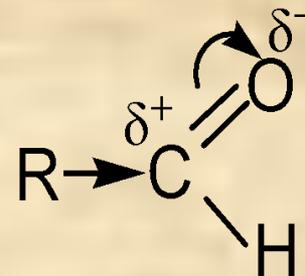
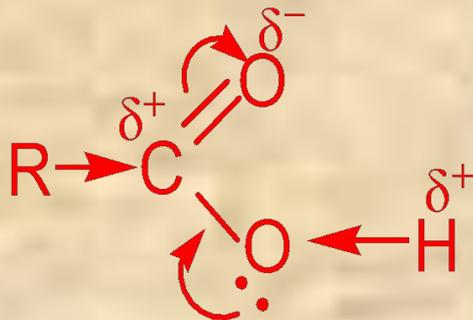
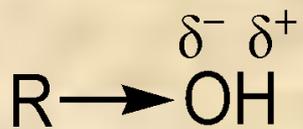
хлорид фениламмония



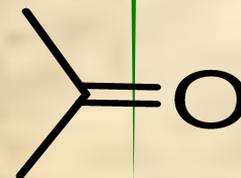
хлорид этиламмония



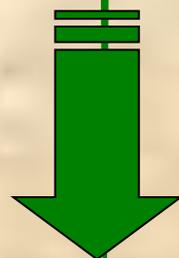
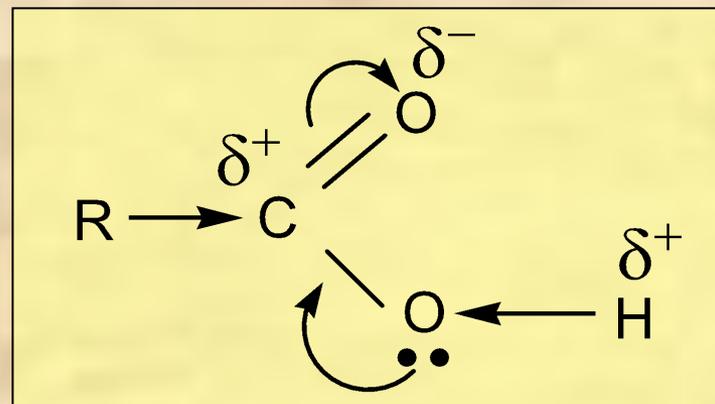
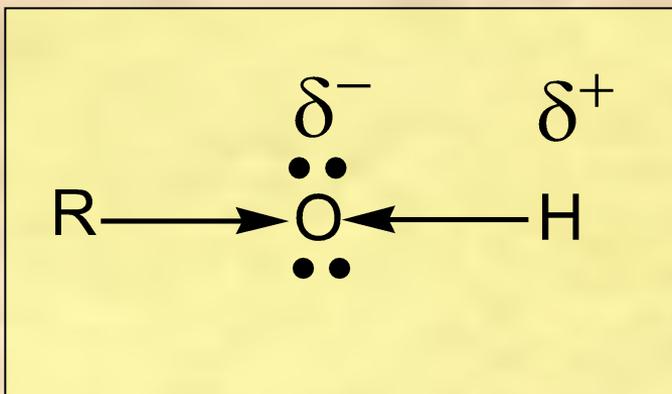
Увеличение основных свойств



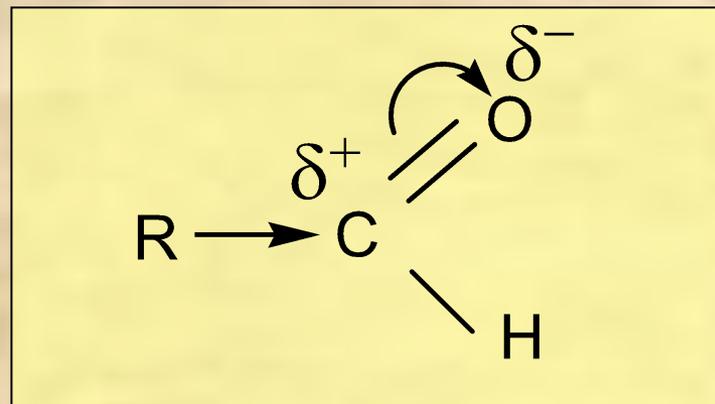
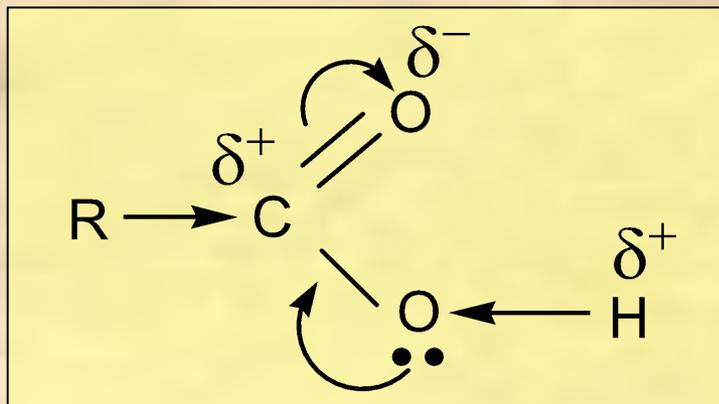
«OH»



**Ad<sub>N</sub>**



**“H” в карбоксильной группе более «кислый», чем в гидроксильной**



**Реакционная способность карбонильной группы в реакциях  $Ad_N$  в альдегидах выше, чем в карбоновых кислотах**

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!