

**Специфическое
поведение
гетерофункциональн
ых соединений , как
результат взаимного
влияния атомов**

Теория химического строения Бутлеров Александр Михайлович 1861г

Свойства веществ зависят не только от их состава, но и от химического строения, т.е. от порядка соединения атомов в молекуле и характера их взаимного влияния.

Электронный эффект

Смещение электронной плотности по системе химических связей, вызванное присутствием заместителя, отличающегося электроотрицательностью (ЭО) от атома углерода, что приводит к изменению реакционной способности отдельных связей и молекулы в целом.

Индуктивный эффект (I)

Передача электронного влияния заместителя по цепи σ -связей.

Передаётся по цепи σ -связей с затуханием
(не проявляется через 3-4 хим. Связи)

Заместитель с высокой ЭО смещает электронную плотность на себя и приобретает частично отрицательный заряд (σ^-)

Проявляют все функциональные группы:

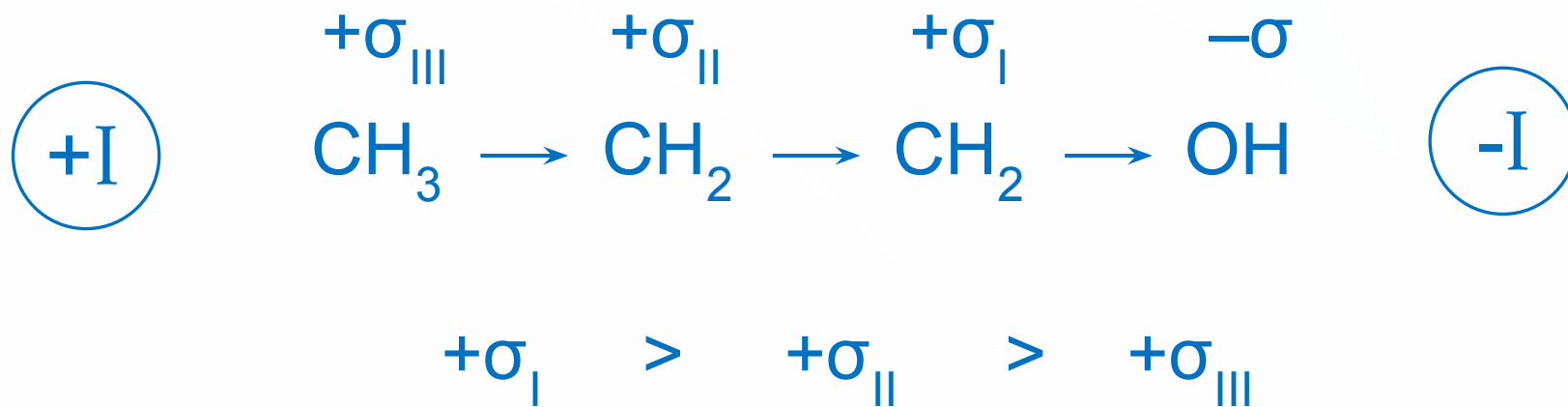
- OH - CH=CH₂
- NH₂ - C \equiv CH
- NO₂ и др. O

Электронная плотность смещается в сторону заместителя, обладающего большей ЭО (от себя)

Атомы углерода приобретают

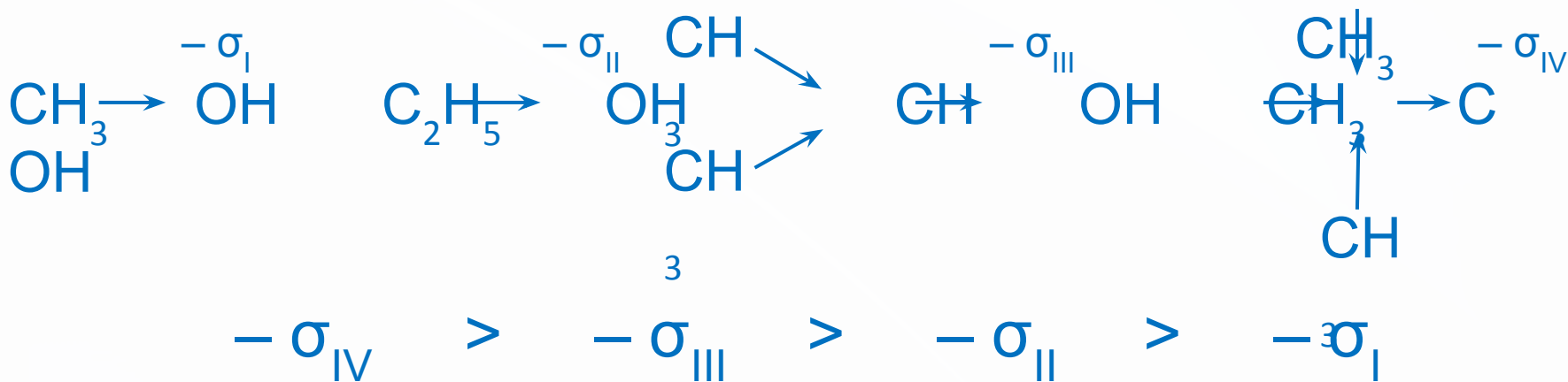
частично положительный заряд (σ^+)

Графически индуктивный эффект обозначается стрелкой по валентному штриху в сторону более ЭО атома:



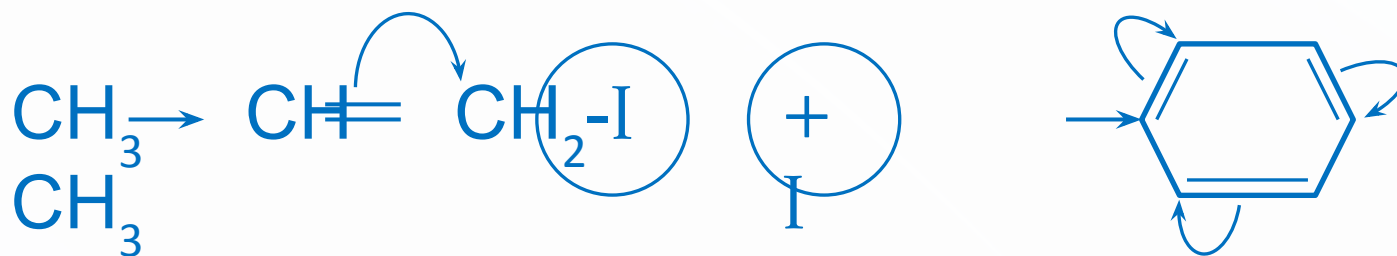
Связь С – Н практически неполярна, её индуктивный эффект принят за ноль.

Примеры проявления индуктивного электронного эффекта (I)



Положительный индуктивный эффект алкильного радикала возрастает с увеличением длины и разветвлённости.

Атомы углерода в sp и sp^2 гибридизации проявляют более высокую ЭО и проявляют $-I$, при этом происходит смещение электронной плотности σ и π -связей.



Мезомерный эффект

Перераспределение электронной плотности в системе

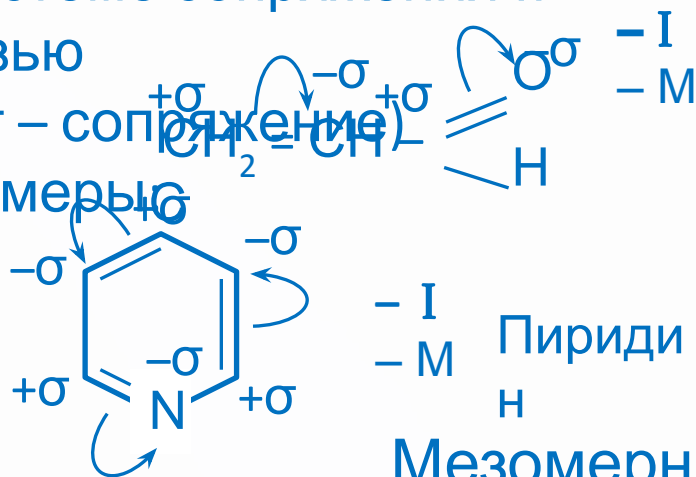
сопряжения под влиянием заместителя, являющегося участником этой системы сопряжения.

Гетероатом заместителя участвует

в системе сопряжения π – связью

(π, π – сопряжение)

Примеры:

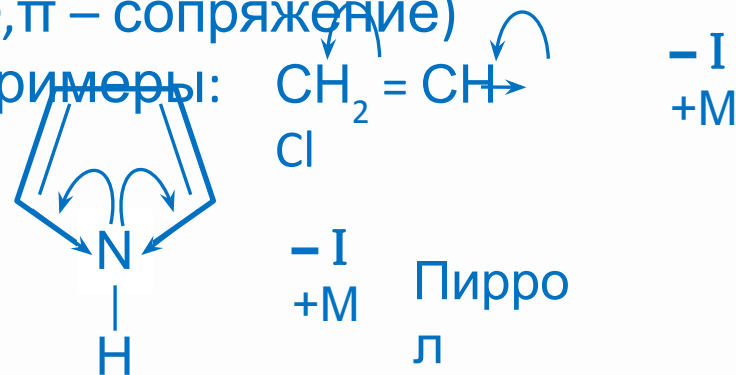


- I
- M
Пириди
н

Гетероатом участвует в системе

сопряжения p - электронами (p, π – сопряжение)

Примеры:



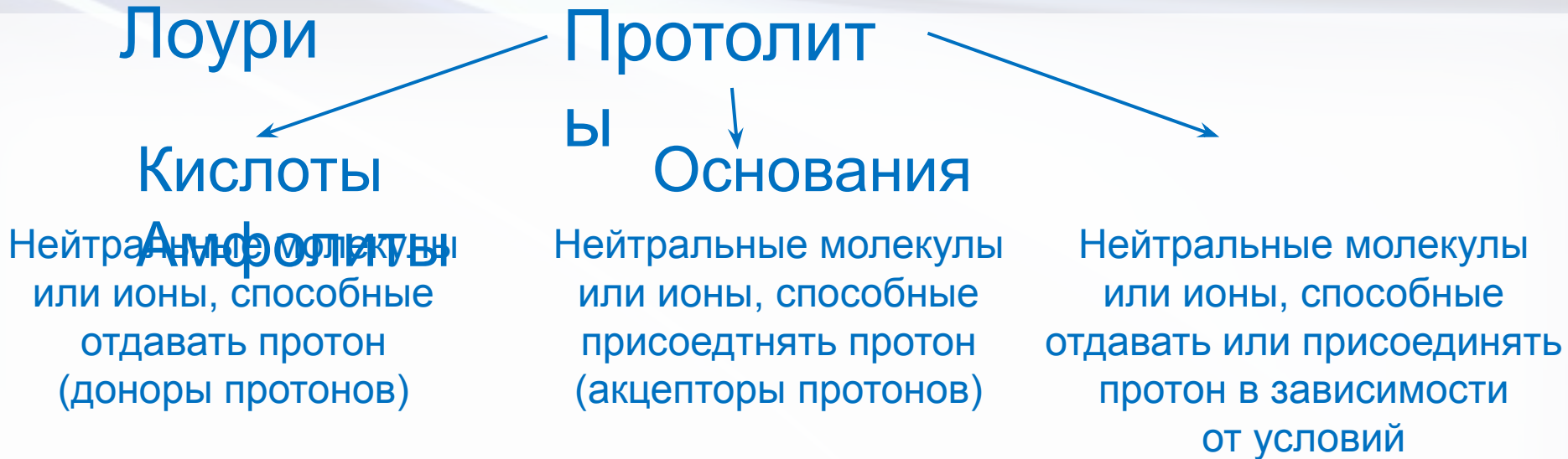
- I
+M
Пирро
л

Мезомерный эффект не затухает.

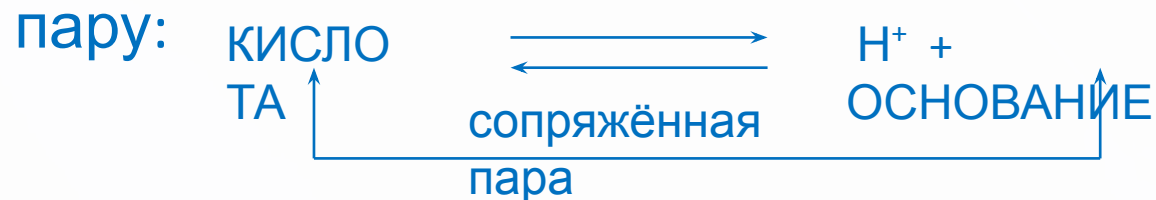
Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	Индуктивный	Мезомерный	
Алкильные радикалы – R	+I	————	Электронодоноры – повышают электронную плотность в системе связей ($ -I < +M $)
– NH ₂ – NHR – NR ₂	-I	+ M	
– OH – OR	-I	+ M	
Галогены (F, Cl, Br, I) > C = O	-I	+ M ($ -I > +M $)	Электроноакцепторы – понижают электронную плотность в системе связей.
– COOH – COOR	-I	- M	
– NO ₂	-I	- M	
– C ≡ N	-I	- M	
– SO ₃ H	-I	- M	

Протолитическая теория Бренстеда - Лоури

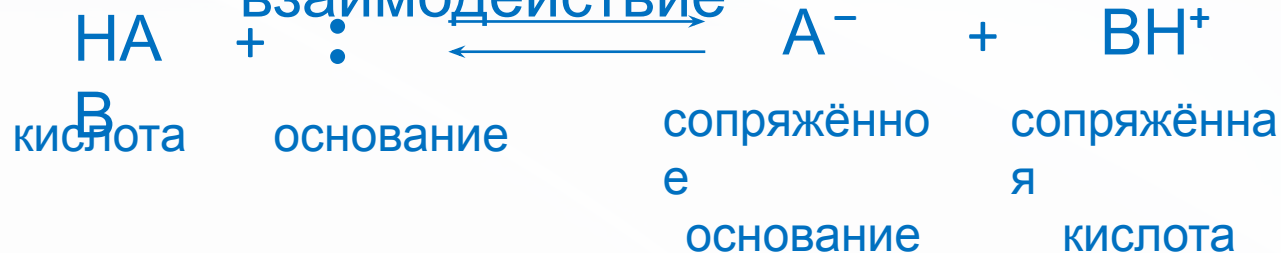


Кислота и основание образуют сопряжённую



Кислотно – основное

взаимодействие



$$K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{BH}^+]}{[\text{HA}] [\text{B}]}$$

$$\text{pK} = -\lg K_a$$

С увеличением K_a

С уменьшением

pK_a



сила кислоты
возрастает

Качественная оценка силы кислоты определяется стабильностью сопряжённого основания (аниона).

Факторы, обуславливающие стабильность

аниона:

1. Природа атома кислотного центра.

1. Электроотрицательность (ЭО)

Повышение ЭО стабилизирует анион и повышает кислотные свойства.

2. Поляризуемость атома кислотного центра

Связана с размером атома.

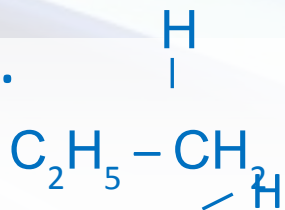
Увеличение радиуса атома кислотного центра приводит к делокализации электронов внешнего электронного уровня в большем объёме, что усиливает кислотные свойства.

II Стабилизация аниона за счёт участия атома кислотного центра в системе сопряжения увеличивает кислотные свойства.

III Возможность стабилизации аниона в результате делокализации заряда кислотного центра за счёт наличия ЭА заместителей.

Сравнение кислотных свойств органических соединений.

Пропан



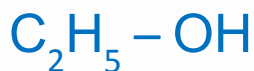
$\text{pK}_a \sim$

Этанамин



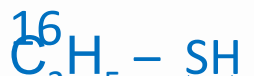
$\text{pK}_a \sim 30$

Этанол

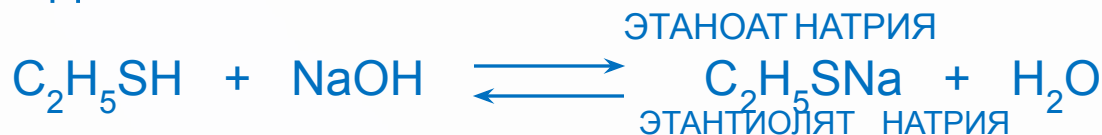
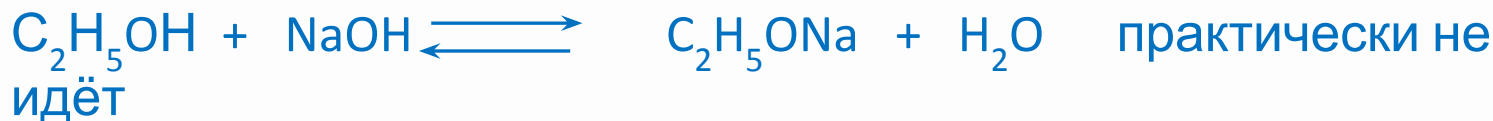
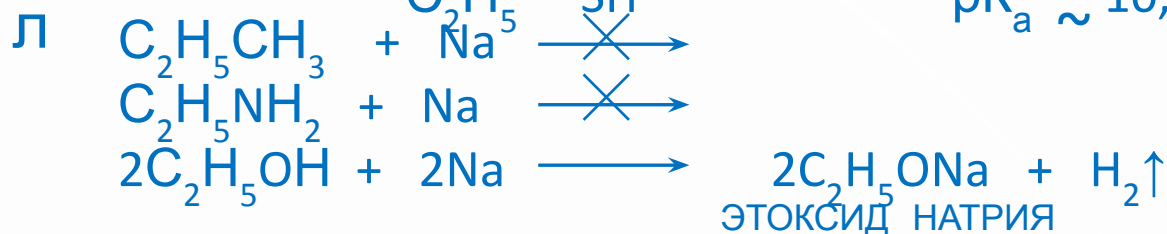


$\text{pK}_a \sim$

Этантиол

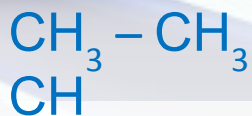


$\text{pK}_a \sim 10,5$



↑
возрастание
кислотных
свойств





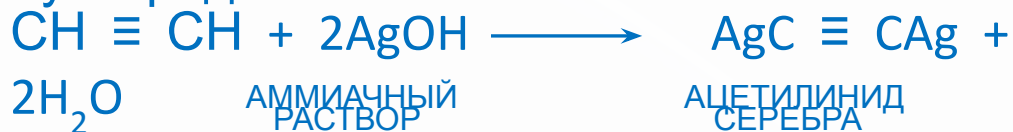
ЭТАН

ЭТЕН

ЭТИН

Рост кислотных свойств

Рост электроотрицательности атома углерода

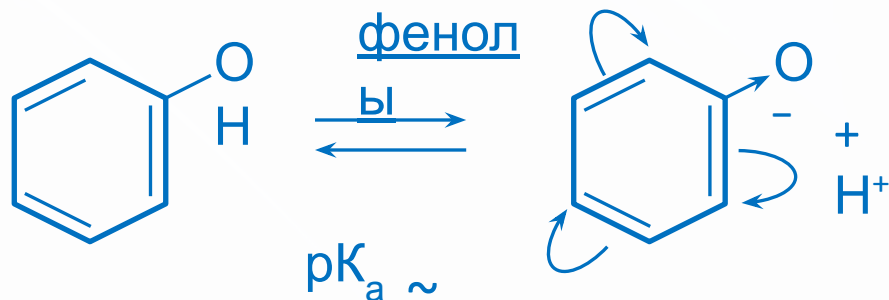


алифатические

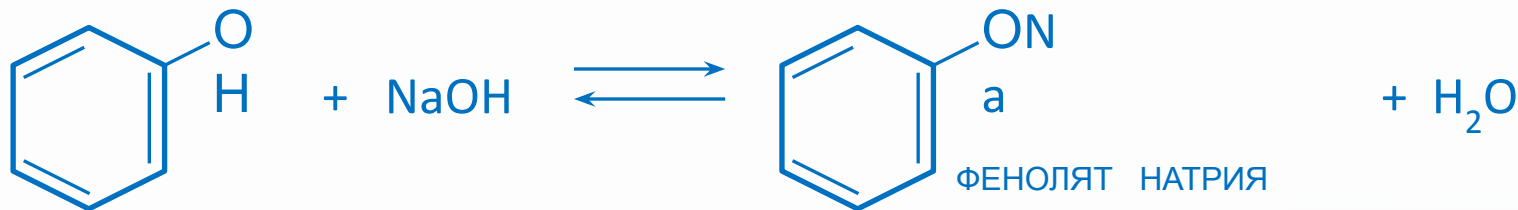
спирты



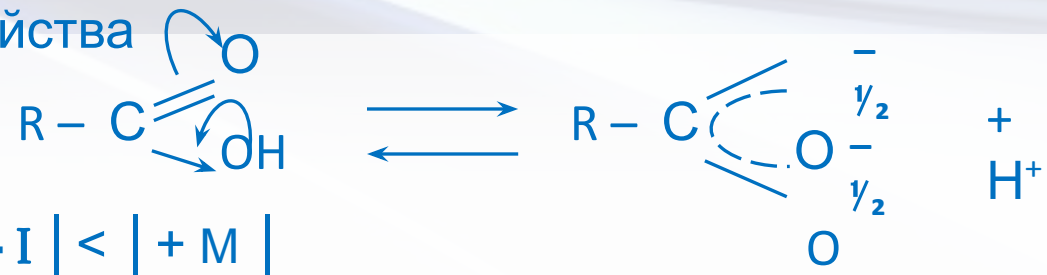
$$pK_a = 16 \div 18$$



Делокализация отрицательного заряда в систему сопряжения увеличивает кислотные свойства



Карбоновые кислоты проявляют наиболее высокие кислотные свойства

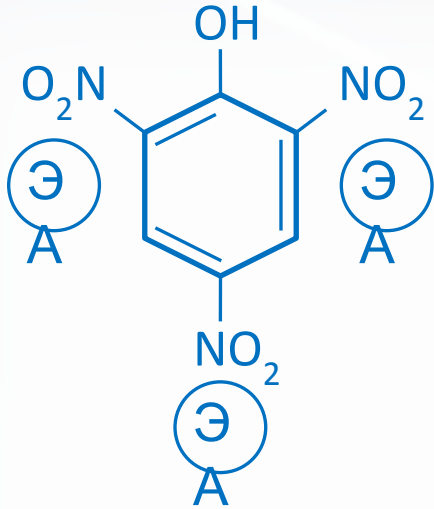


$$| -I | < | +M |$$

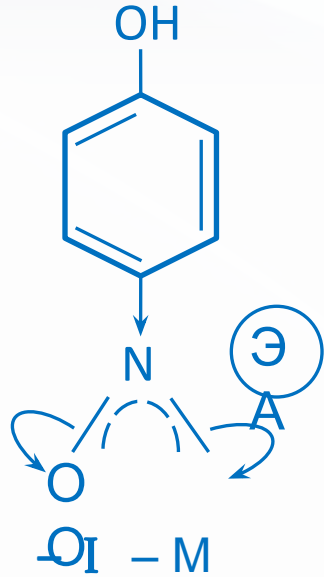
Влияние радикала на карбоксильную группу приводит к изменению кислотных свойств

$\text{CH}_3 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH} \\ \uparrow \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \text{COOH}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{COOH}$	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$	$\text{H} - \text{COOH}$
$\text{pK}_a \sim 5$	$\text{pK}_a \sim 4,9$	$\text{pK}_a \sim 4,75$	$\text{pK}_a \sim 3,8$
<p>Рост кислотных свойств</p>	$\xrightarrow{\hspace{10em}}$		
$\text{CH}_3 \rightarrow \text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \swarrow \\ \text{CH} \\ \swarrow \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \uparrow \\ \text{CH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array} \rightarrow \text{COOH}$
$\text{pK}_a = 4,75$	$\text{pK}_a = 2,86$	$\text{pK}_a = 1,29$	$\text{pK}_a = 0,65$

Влияние заместителей на кислотные свойства фенолов



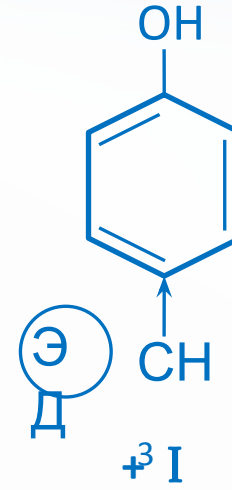
$pK_a =$
0,8



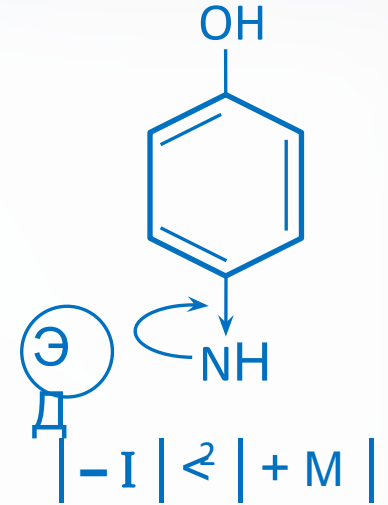
$pK_a =$
7,1



$pK_a =$
10



$pK_a =$
10,1



$pK_a =$
10,5

Уменьшение кислотных свойств

Основание

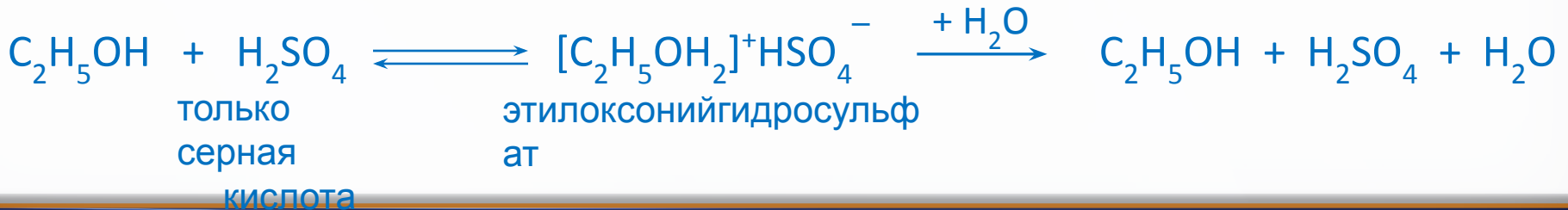


кислота + основание $\xrightarrow{\text{Бренстеда}}$ катион + анион

Присоединяют протон с образованием солей.

Сила основания определяется доступностью для протона пары электронов гетероатома.

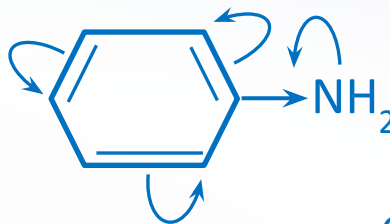
Наиболее сильные основания – анионы (углерод не проявляет основных свойств)



Ароматические амины слабее алифатических

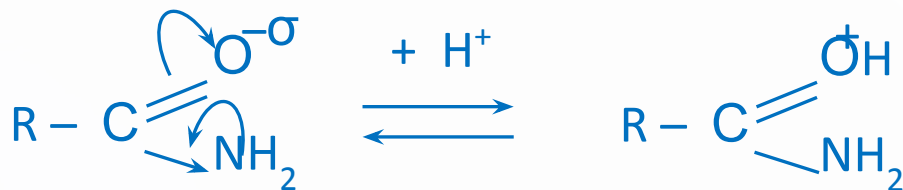


$-\text{I}$
УСИЛИВАЕТ
ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА



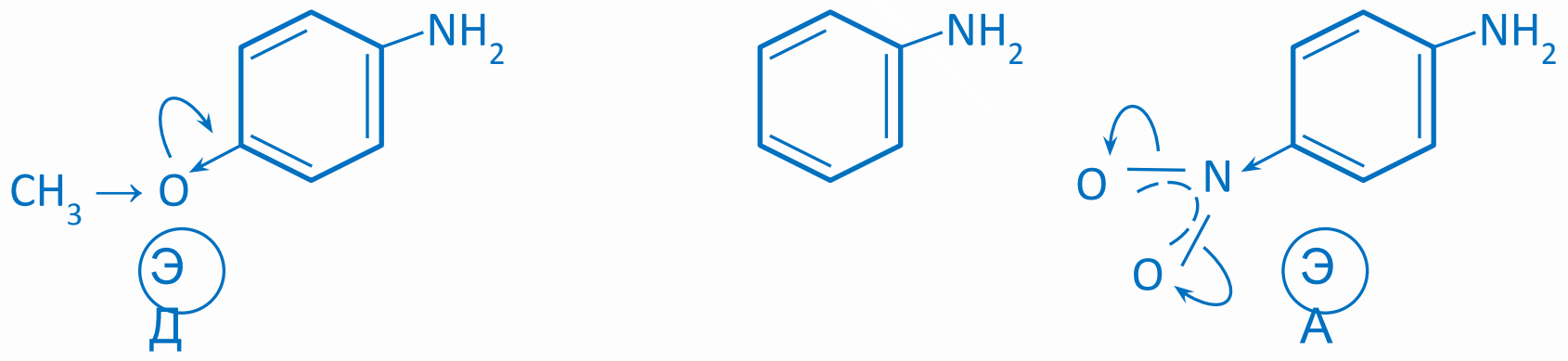
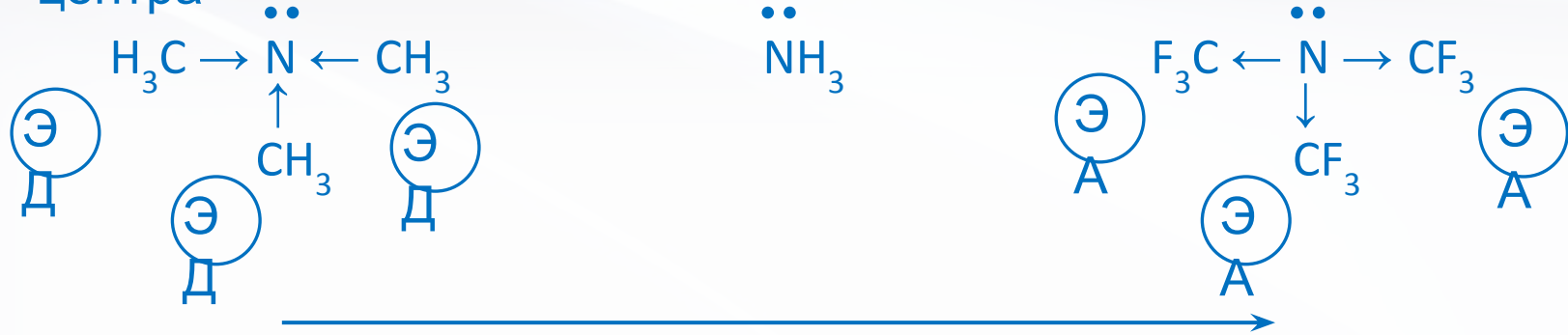
ОСНОВНЫЕ
СВОЙСТВА
ОСЛАБЛЯЮТСЯ

В амидах карбоновых кислот более сильным основным центром является оксогруппа



ПАРА ЭЛЕКТРОНОВ АТОМА АЗОТА ВХОДИТ В p, π – СОПРЯЖЕНИЕ С ОКСОГРУППОЙ

Влияние заместителей на силу основного центра

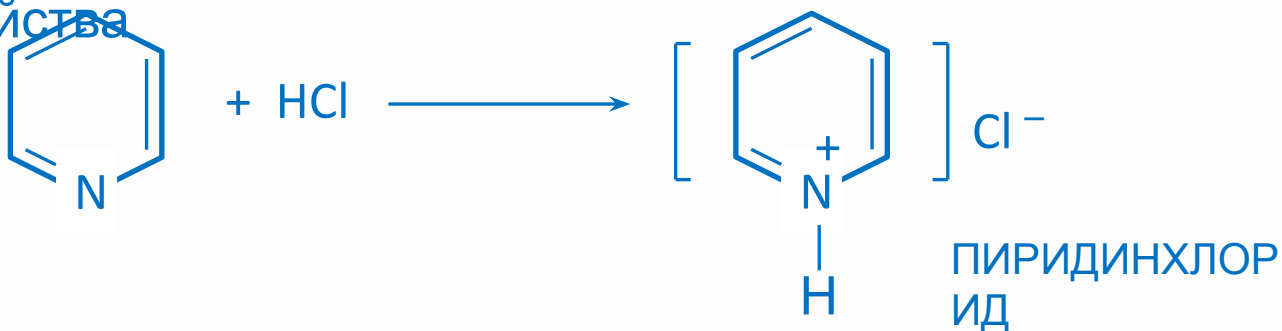


Кислотно – основные свойства гетероциклических соединений

Пиррол
Атом азота проявляет кислотные свойства



Пиридин
Атом азота проявляет основные свойства



Основность ниже, чем алифатических аминов, т.к. азот в sp^2 – гибридизации имеет большую ЭО

Имидазо

Амфолит – проявляет кислотные свойства (пиррольный атом азота)

и основные свойства (пиридиновый атом азота)

