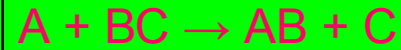
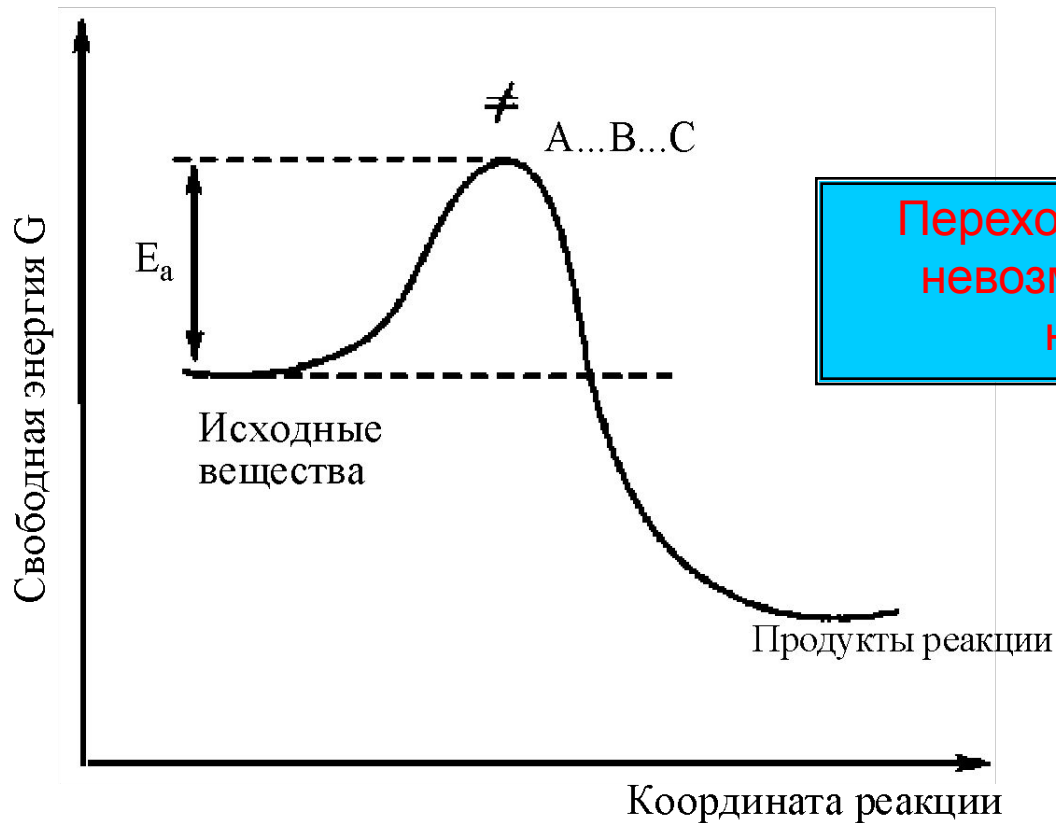
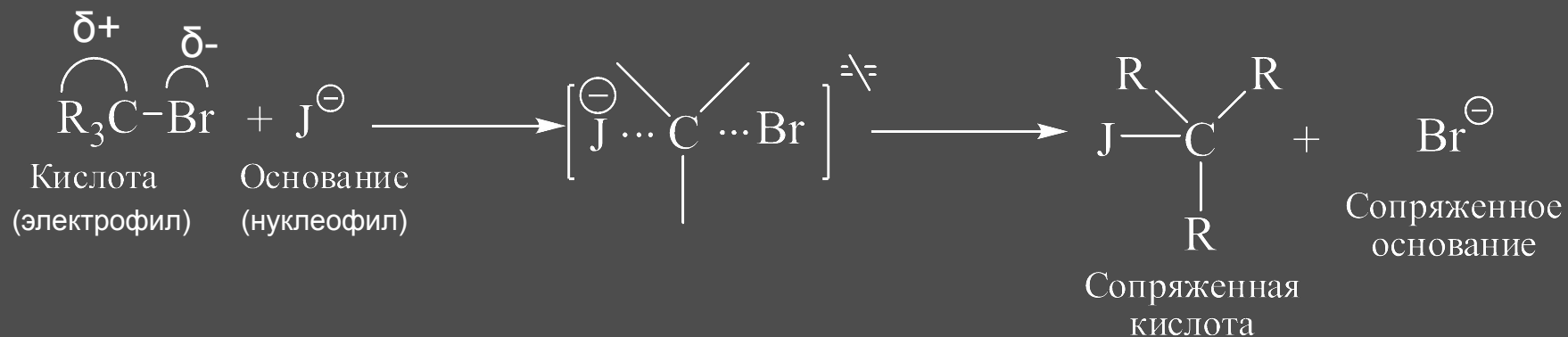


Переходное состояние (активированный комплекс)



Переходное состояние зафиксировать невозможно – время существования ничтожно мало (10^{-12} сек).



$\text{R}_3\text{C}-\text{Br}$ – субстрат
 J^- - реагент

Постулат Хеммонда: «Малым изменениям энергии соответствуют малые изменения в структуре и наоборот»



Интермедиат - промежуточное соединение, находящееся в минимуме между двумя переходными состояниями.

Основные интермедиаты:

1. Карбокатионы;
2. Карбоанионы;
3. Радикалы;
4. Ион-радикалы;
5. Комплексы с переносом заряда;
6. Карбены.

Интермедиат возможно зафиксировать физико-химическими методами (электрохимия, ЭПР, ЭСП- спектроскопия и др.)

Электронные эффекты

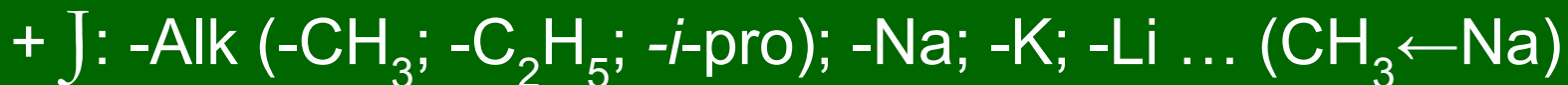
- J – индуктивный эффект (эффект поля) – смещение электронного облака вдоль σ – связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов.



Заместители, притягивающие электроны, обладают отрицательным индуктивным эффектом:



Заместители, отталкивающие электроны, обладают положительным индуктивным эффектом:



Индуктивный эффект затухает вдоль поля

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

- Мезомерным эффектом (μ) называется эффект перераспределения электронной плотности в молекуле, происходящий с участием π -орбиталей (часто за счет перекрывания π -связей с p -орбиталями).

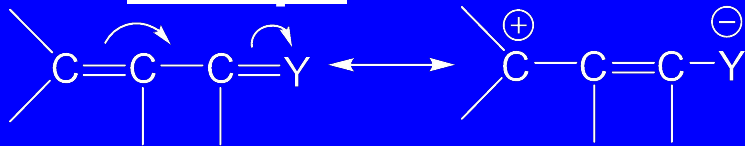
$+\mu$ вызывает повышение электронной плотности на реакционном центре



$+\mu$

Донорные заместители: $-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$;
 $-\text{SH}$; $-\text{Alk}$, $-\text{OCH}_3$...

$-\mu$ понижает электронную плотность на реакционном центре



$-\mu$

Акцепторные заместители: $-\text{NO}_2$; $-\text{CF}_3$;
 $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{CN}$; $-\text{COOH}$...

- Индуктивный и мезомерный эффекты действуют только в статичной (НЕреагирующей) молекуле

В динамике имеют место

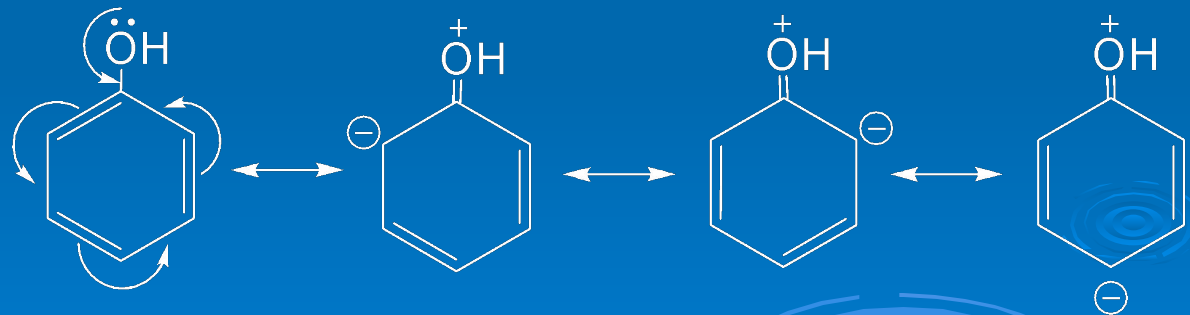
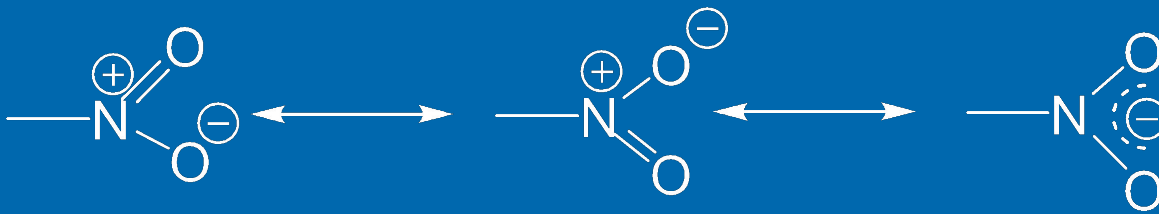
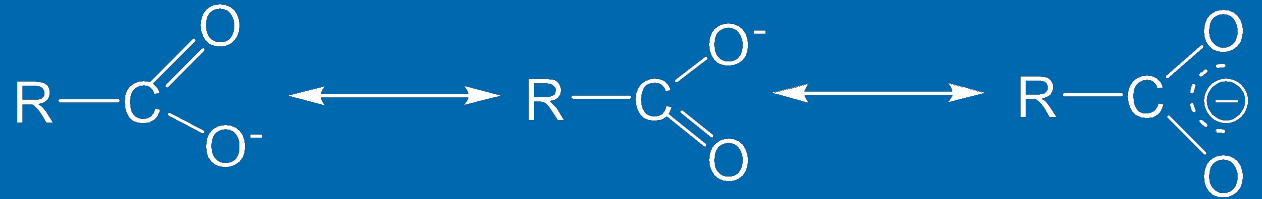
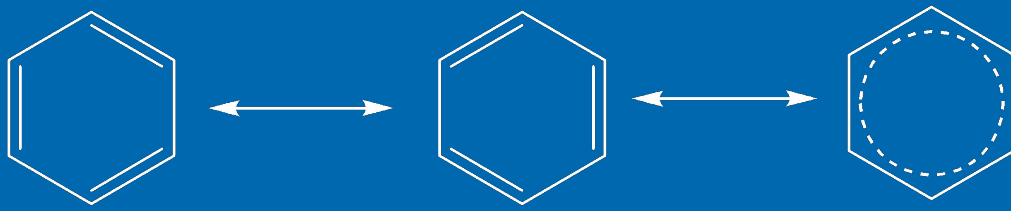
$\pm J$ – индуктомерный эффект

$\pm E$ – электромерный эффект

Характеризуют поляризуемость молекулы

Резонанс

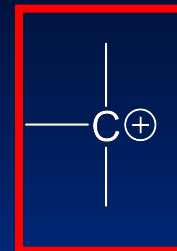
- Резонанс- способ описания реально существующей делокализации электронов.
- Реальная молекула при чередовании простых и двойных связей – резонансный гибрид предельных структур



Делокализация, описываемая резонансом, приводит к стабилизации молекулы, т.к. понижает её свободную энергию

Карбокатионы

- Карбокатион – частица, в которой на атоме углерода сосредоточен положительный заряд (атом углерода имеет вакантную p-орбиталь)



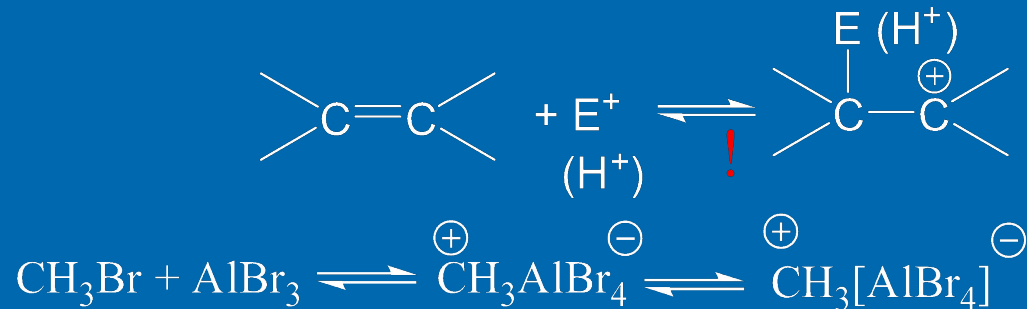
(R⁺)

SP² конфигурация, плоский

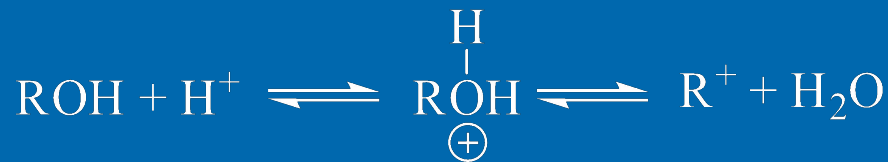
Существование карбокатионов подтверждено в 1928 методом ЯМР и ИК-спектроскопии

Методы генерирования карбокатионов

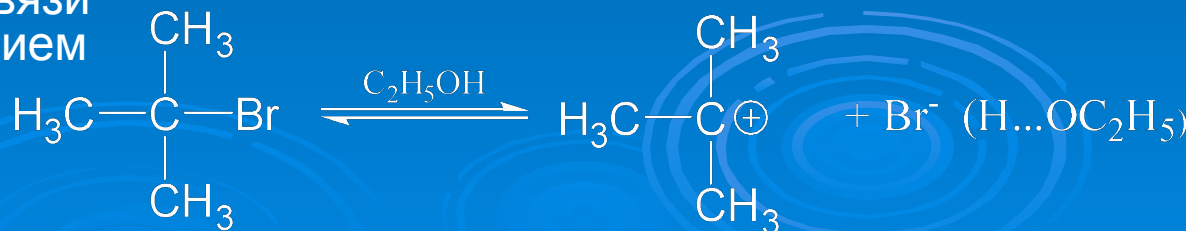
- Действие электрофильного реагента на кратную связь:



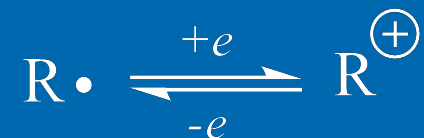
- Протонирование гетероатома с последующим отщеплением «малых молекул»:



- Сольволиз – расщепление связи или диссоциация под действием растворителя:



□ Окисление радикалов:

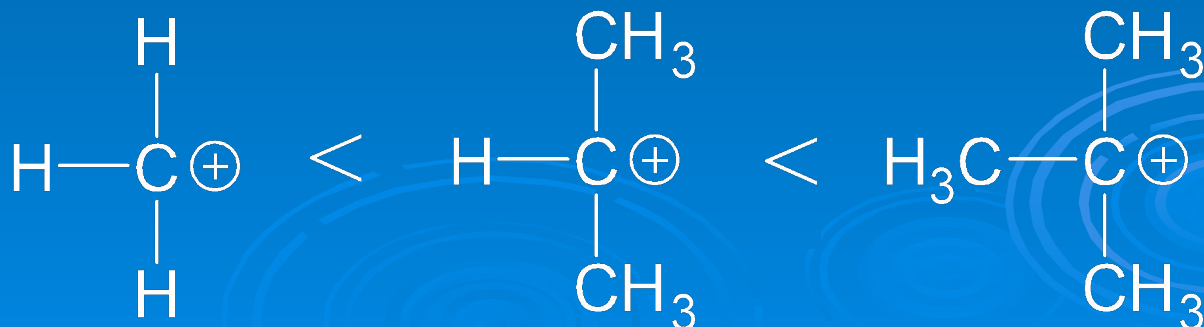


□ Специфические методы
(1978 В.Д. Нефедов):

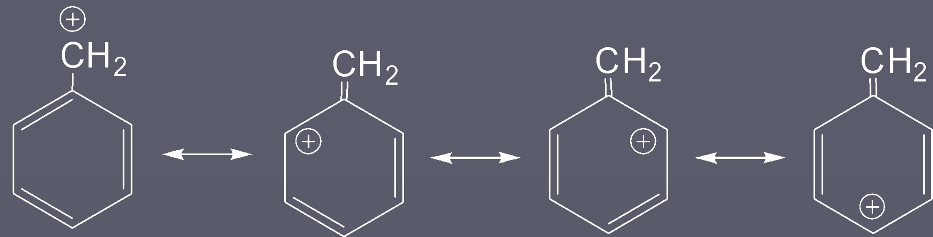


Факторы стабильности карбокатионов

□ Пространственный фактор – экранирование
реакционного центра:

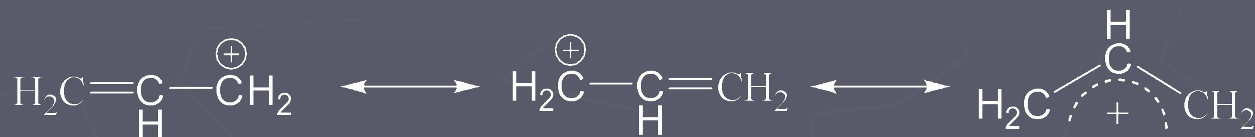


► Резонансный фактор:



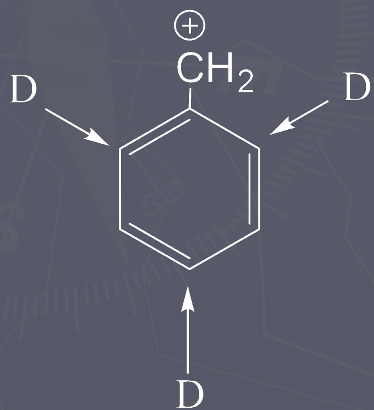
Бензильный карбокатион

Чем больше возможность делокализации заряда, тем выше устойчивость карбониевого иона (в данном случае карбокатиона)



Аллил-катион

► Природа и положение заместителя:

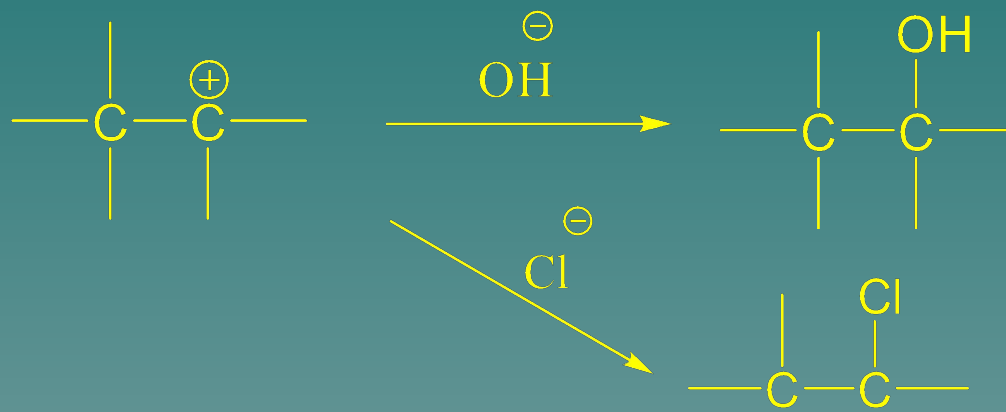


Донорные заместители ($-\text{NH}_2$; $-\text{OH}$; $-\text{SH}$; NHR ; $-\text{OCH}_3$) нейтрализуют положительный заряд и повышают устойчивость

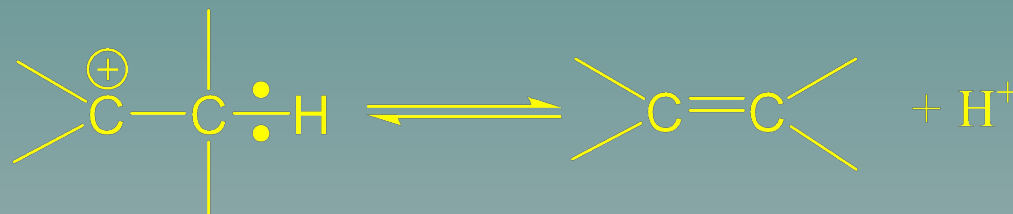
Химические свойства карбокатионов

- ◆ Карбокатионы сильные электрофилы

- ◆ Реагируют с нуклеофилами:



- ◆ Способны к β-элиминированию (отщеплению) протона:



- ◆ Перегруппировки: образуется более устойчивый карбокатион

