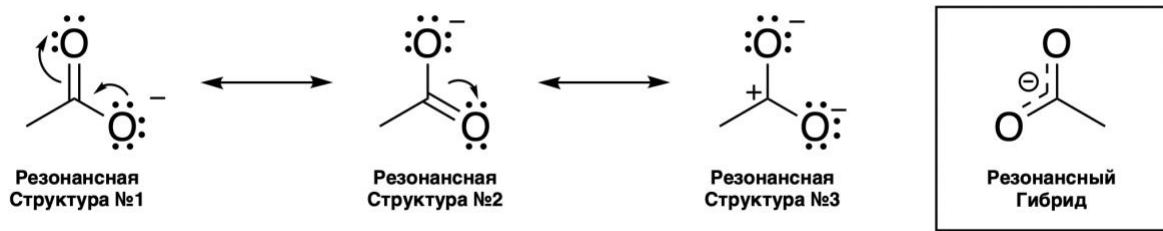


9 класс. Резонансный эффект.

X.1	X.2	X.3	X.4	X.5	X.6	Всего	% от общего
3	3	6	3	4	6	25	

Иногда спортивный интерес может привести тебя к тому, что ты захочешь решать больше и больше цепочек по органической химии. И хоть мы полностью согласны с тем, что органические цепочки – это своеобразные любовные сонеты 21 века, мы также верим в необходимость понимания базовых принципов органической химии.

Одним из основополагающих эффектов в органической химии является резонансная стабилизация (в русской литературе чаще называется мезомерным эффектом). Возьмем, уже полюбившуюся нам, структуру аниона уксусной кислоты (ацетат-анион).



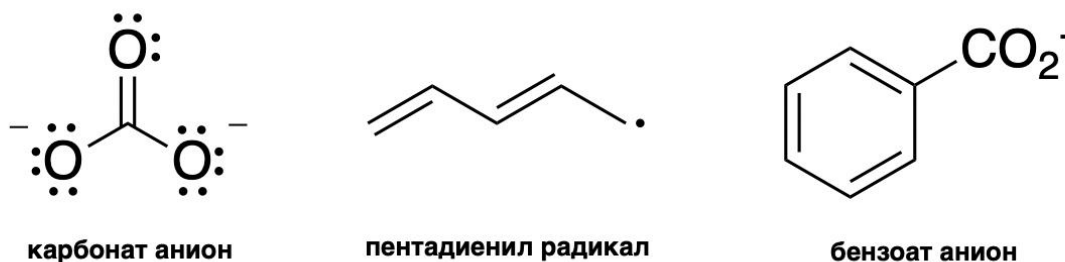
Резонансные структуры отличаются друг от друга только расположением электронов или π -связей и отображаются одинарной, двусторонней стрелкой. Для полноты картины, на картинке выше указаны все не поделенные электронные пары. Обратите внимание, что ни в одной структуре не нарушается правило октета. Резонансный гибрид представляет из себя что-то среднее между всеми резонансными структурами. Понятное дело, что резонансная структура №3 имеет меньший вес, чем структуры №1 или №2, ибо у №3 три заряда, а у центрального углерода всего 6 электронов. Обычно такие структуры даже не показывают – мы лишь показали в педагогических целях. Если бы мы спросили вас нарисовать две резонансных структуры уксусной кислоты, мы бы ждали структуру №1 и №2, ибо их вклад в резонансный гибрид значительно выше.

В случае резонансного гибрида отрицательный заряд равномерно распределен между всеми атомами – можно сказать, что у каждого атома кислорода заряд $-\frac{1}{2}$. Любой резонансный гибрид стабильнее индивидуальных структур. Чем больше резонансных структур у молекулы – тем она стабильнее. Объяснение этому феномену лежит в квантовой химии – но если коротко: чем больше пространство, по которому может перемещаться электрон – тем ниже у него энергия.

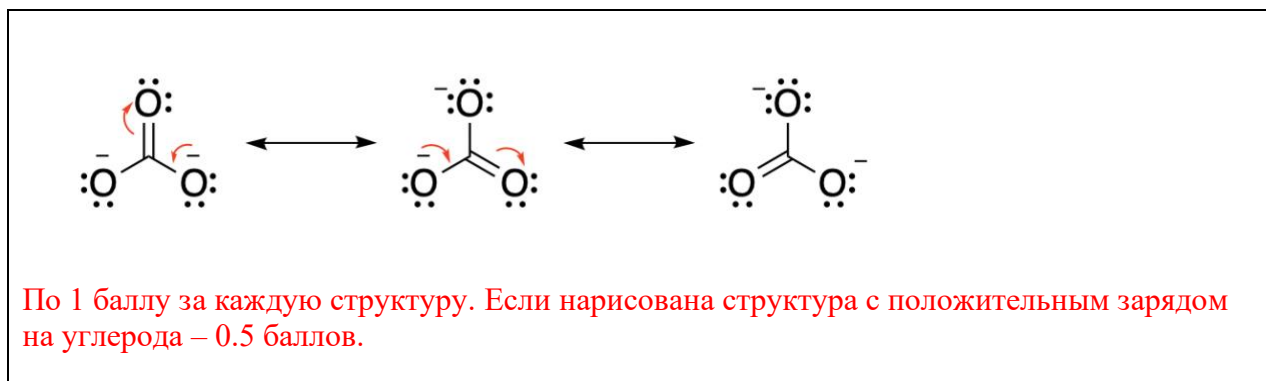
Если вам это кажется знакомым, то вы не удивитесь, если мы скажем, что вы знаете как минимум еще одну пару резонансных структур:



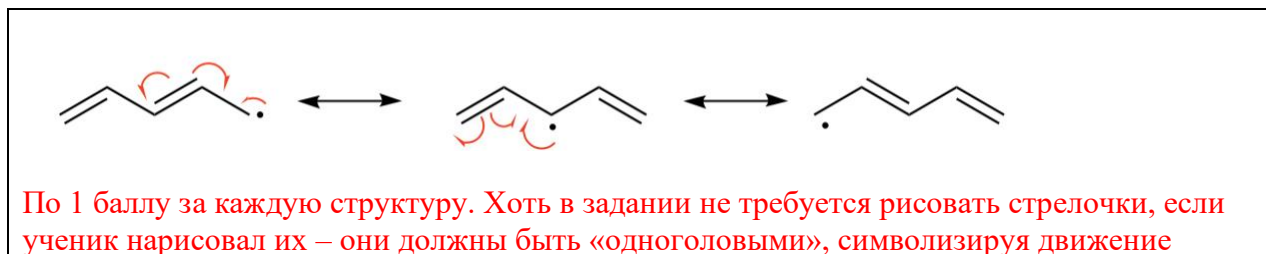
А теперь перейдем к веселой части:



1. Нарисуйте три наиболее стабильных резонансных структуры карбонат аниона

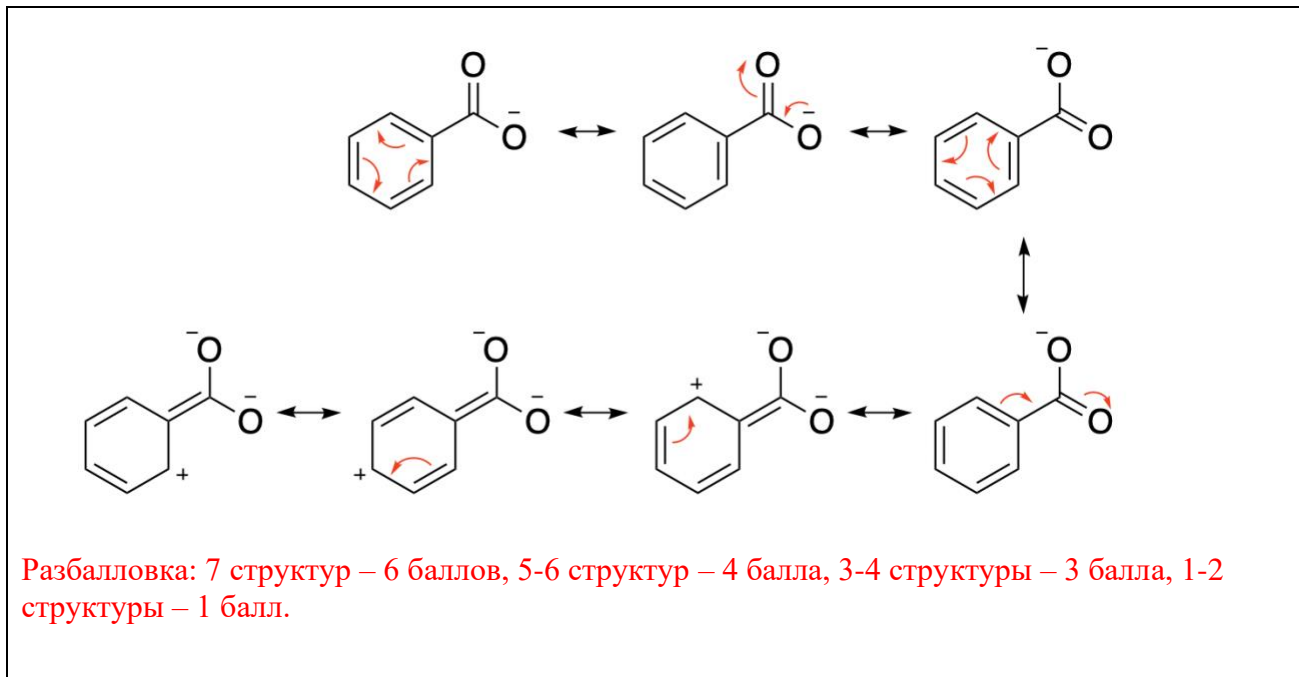


2. Нарисуйте три резонансных структуры пентадиенил радикала

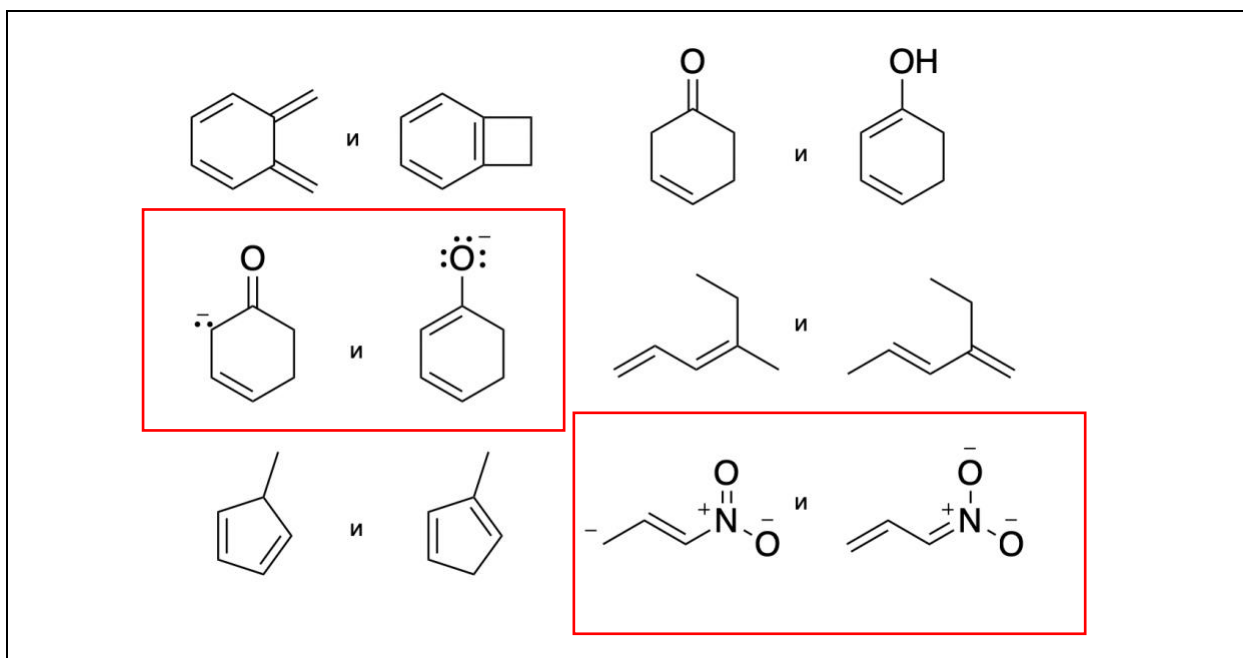


одного электрона. Если стрелочки «двухголовые» - штраф 1 балл. *Примечание:* ученик не может получить меньше 0 баллов за пункт.

3. Нарисуйте резонансные структуры бензоат аниона с самым заметным вкладом в резонансный гибрид.

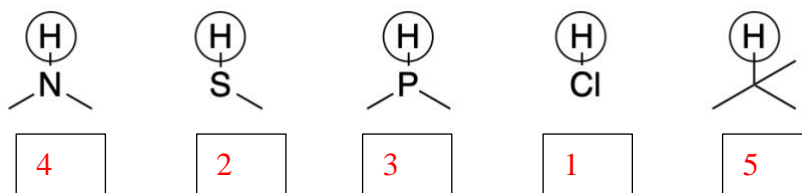


4. Обведите кружком те пары, которые представляют из себя резонансные структуры



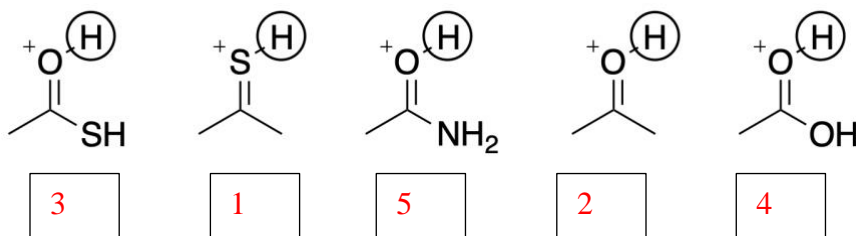
Разбалловка: отмечены две правильные пары – 3 балла. Отмечена одна пара или отмечена одна лишняя пара – 1 балл. Отмечено больше 1 лишней пары – 0 баллов.

5. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный):

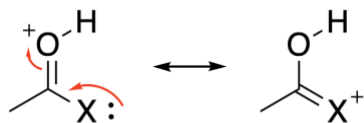


Разбалловка: все правильно 4 балла. 3 правильных – 2 балла. Комментарии: Фосфин кислее амина, поскольку атом фосфора больше (несмотря на то, что он менее электроотрицательный), а значит а) отрицательный заряд распределен по большей площади и б) связь P-H длиннее. При схожем размере атомов (как в случае серы и фосфора) фактор электроотрицательности играет основную роль.

6. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный). *Примечание:* вам пригодятся только что полученные знания о резонансных структурах. Отметим, что наилучшие резонансные структуры образуются между атомами одного периода (из-за схожести размеров атомов).



Разбалловка: все правильно – 6 баллов, 3 правильно – 4 балла, 2 правильно – 3 балла. Комментарии: тиокетон кислее кетона снова поскольку атом серы больше и электронная пара распределяется по большему пространству (тот же принцип, что делает структуру с наибольшим количеством резонансных структур наиболее стабильной). 1 и 2 кислее всех остальных, поскольку у 3, 4, 5 есть атомы с не поделенными электронными парами, которые способны образовывать следующую резонансную структуру:



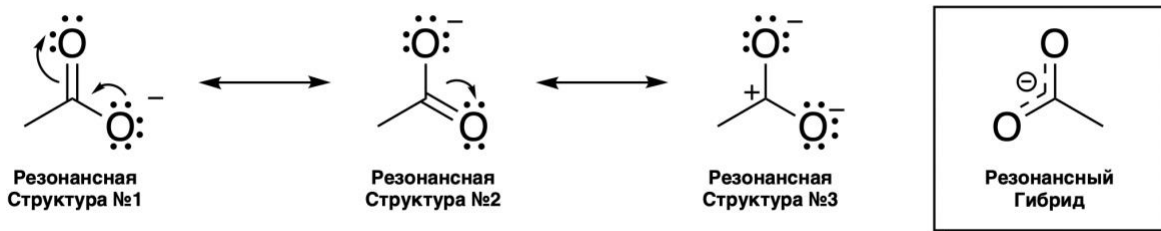
В которой уже нет отрицательного заряда на кислороде и кислотность значительно ниже. Таким образом, кислотность зависит от готовности атома X отдавать электронную пару. Лучше всего отдает азот – он самый маленький и менее электроотрицательный, чем кислород (фактор электроотрицательности играет важную роль внутри одного периода, между периодами – фактор размера). Сера отдает электронную пару хуже всего, так как эта пара больше всего распределена по большому атому серы.

10 класс. Резонансный эффект

X.1	X.2	X.3	X.4	X.5	Всего	% от общего
6	3	4	3	8	24	

Иногда спортивный интерес может привести тебя к тому, что ты захочешь решать больше и больше цепочек по органической химии. И хоть мы полностью согласны с тем, что органические цепочки – это своеобразные любовные сонеты 21 века, мы также верим в необходимость понимания базовых принципов органической химии.

Одним из основополагающих эффектов в органической химии является резонансная стабилизация (в русской литературе чаще называется мезомерным эффектом). Возьмем, уже полюбившуюся нам, структуру аниона уксусной кислоты (ацетат-анион).



Резонансные структуры отличаются друг от друга только расположением электронов или π -связей и отображаются одинарной, двусторонней стрелкой. Для полноты картины, на картинке выше указаны все не поделенные электронные пары. Обратите внимание, что ни

в одной структуре не нарушается правило октета. Резонансный гибрид представляет из себя что-то среднее между всеми резонансными структурами. Понятное дело, что резонансная структура №3 имеет меньший вес, чем структуры №1 или №2, ибо у №3 три заряда, а у центрального углерода всего 6 электронов. Обычно такие структуры даже не показывают – мы лишь показали в педагогических целях. Если бы мы спросили вас нарисовать две резонансных структуры уксусной кислоты, мы бы ждали структуру №1 и №2, ибо их вклад в резонансный гибрид значительно выше.

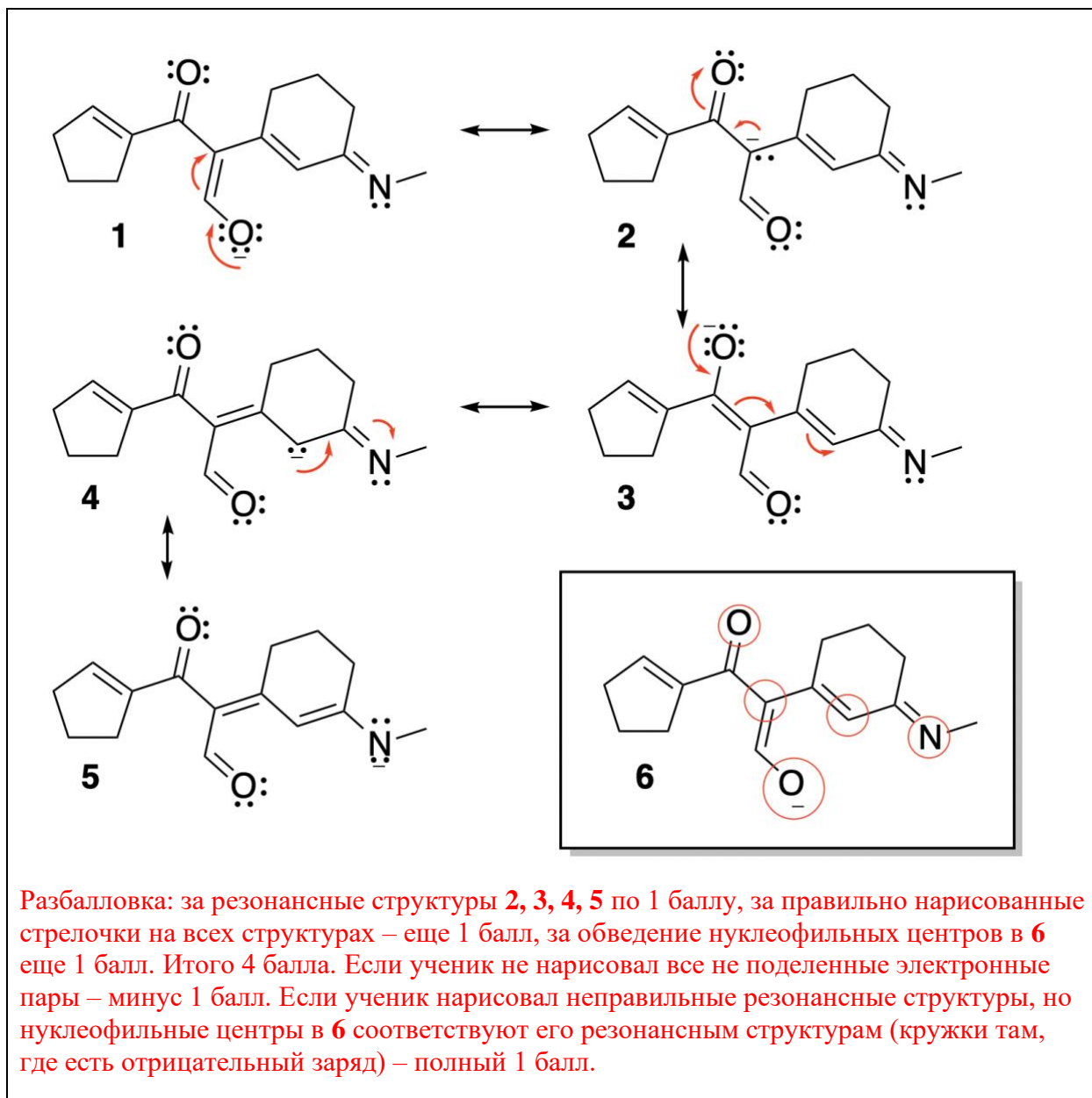
В случае резонансного гибрида отрицательный заряд равномерно распределен между всеми атомами – можно сказать, что у каждого атома кислорода заряд $-\frac{1}{2}$. Любой резонансный гибрид стабильнее индивидуальных структур. Чем больше резонансных структур у молекулы – тем она стабильнее. Объяснение этому феномену лежит в квантовой химии – но, если коротко: чем больше пространство, по которому может перемещаться электрон – тем ниже у него энергия.

Если вам это кажется знакомым, то вы не удивитесь, если мы скажем, что вы знаете как минимум еще одну пару резонансных структур:

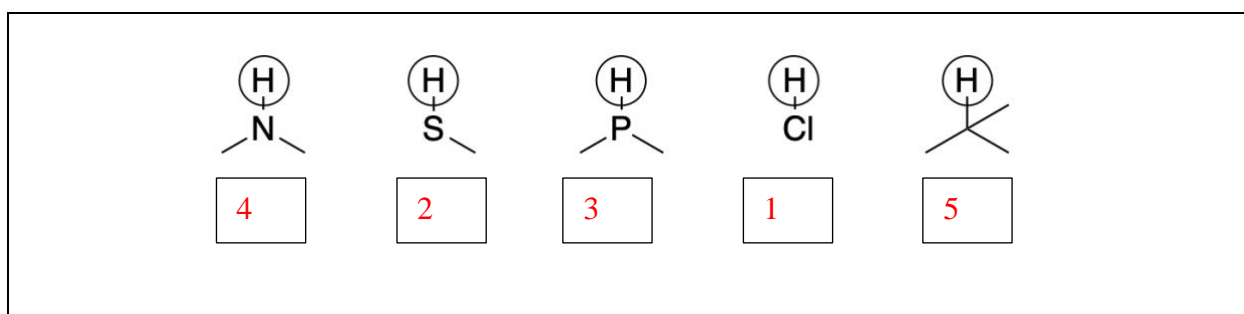


А теперь перейдем к веселой части:

1. Вам дана структура заряженного соединения **1**. Нарисуйте 4 основных резонансных структуры данного соединения. Для вашего удобства, вам были предоставлены каркасы этих резонансных структур (**2, 3, 4, 5**) – укажите **все** не поделенные пары электронов, а также заряды там, где это необходимо. Начиная со структуры **1**, покажите движение электронов, которое должно произойти при переходе к следующей резонансной структуре. Наконец, на структуре **6** обведите кружочком все нуклеофильные центры данной молекулы.

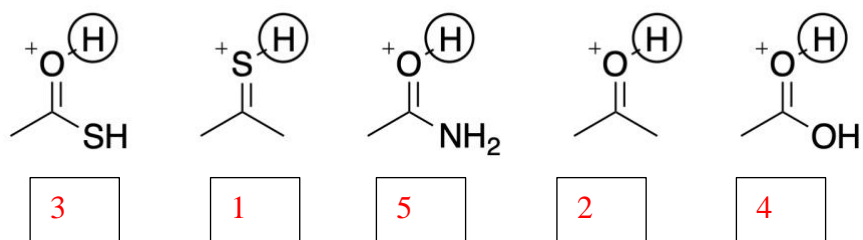


2. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный):

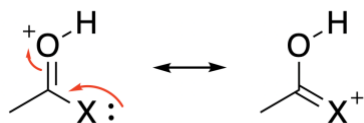


Разбалловка: все правильно 3 балла. 3 правильных – 1 балл. Комментарии: Фосфин кислее амина, поскольку атом фосфора больше (несмотря на то, что он менее электроотрицательный), а значит а) отрицательный заряд распределен по большей площади и б) связь Р-Н длиннее. При схожем размере атомов (как в случае серы и фосфора) фактор электроотрицательности играет основную роль.

3. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный). *Примечание:* вам пригодятся только что полученные знания о резонансных структурах. Отметим, что наилучшие резонансные структуры образуются между атомами одного периода (из-за схожести размеров атомов).

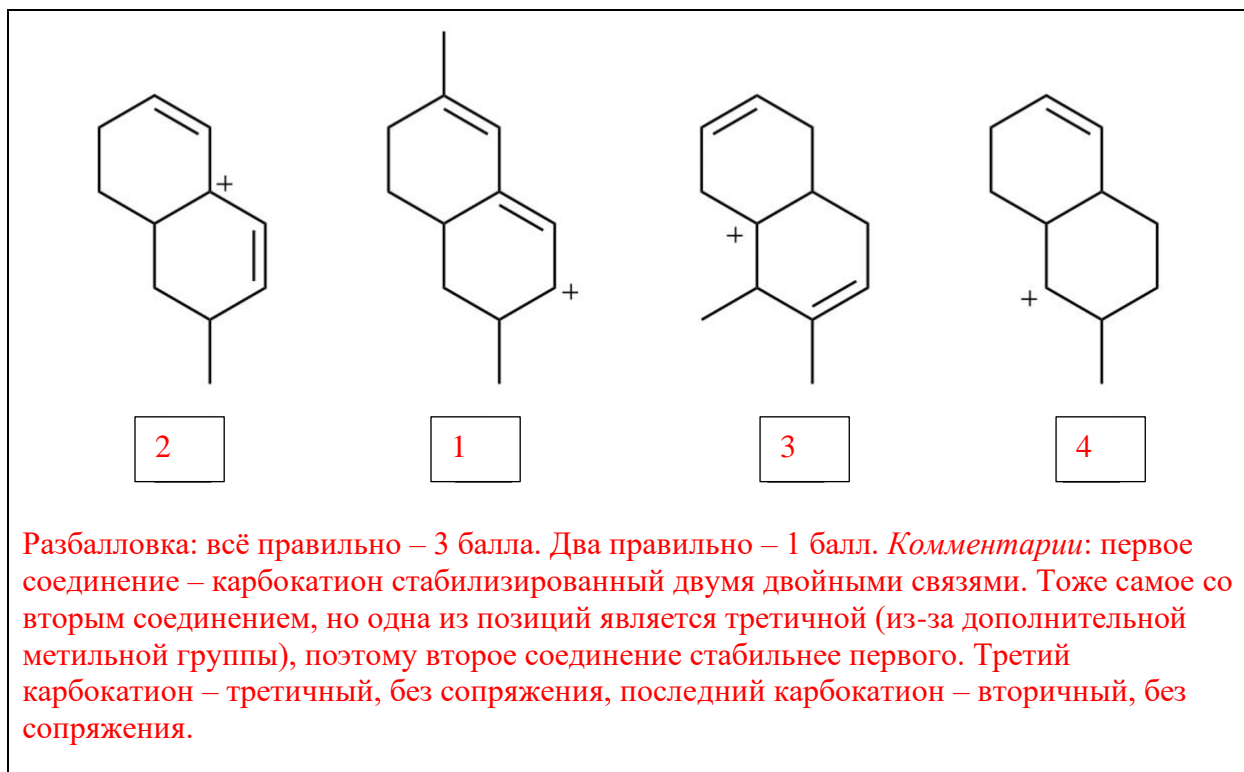


Разбалловка: все правильно – 4 балла, 3 правильно – 2 балла, 2 правильно – 1 балл. Комментарии: тиокетон кислее кетона снова поскольку атом серы больше и электронная пара распределяется по большему пространству (тот же принцип, что делает структуру с наибольшим количеством резонансных структур наиболее стабильной). 1 и 2 кислее всех остальных, поскольку у 3, 4, 5 есть атомы с не поделенными электронными парами, которые способны образовывать следующую резонансную структуру:



В которой уже нет отрицательного заряда на кислороде и кислотность значительно ниже. Таким образом, кислотность зависит от готовности атома X отдавать электронную пару. Лучше всего отдает азот – он самый маленький и менее электроотрицательный, чем кислород (фактор электроотрицательности играет важную роль внутри одного периода, между периодами – фактор размера). Сера отдает электронную пару хуже всего, так как эта пара больше всего распределена по большому атому серы.

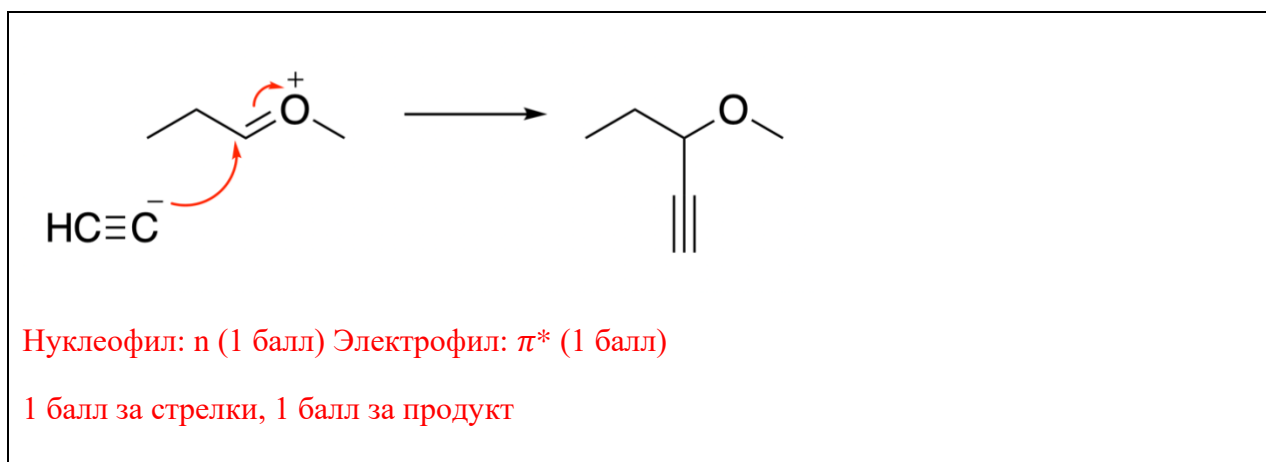
4. Отсортируйте следующие карбокатионы по мере возрастания их стабильности (1 – самый стабильный)



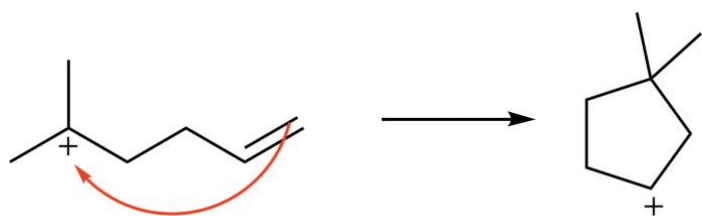
5. Для каждой из следующих реакций:

- отметьте природу нуклеофила: не поделенная пара (n), пи связь (π) или сигма связь (σ)
- отметьте природу электрофила: пустая орбиталь (a), пи связь (π^*) или сигма связь (σ^*)
- используйте стрелки чтобы показать атаку нуклеофила на электрофил
- нарисуйте продукт каждой атаки

Реакция №1.



Реакция №2.



Нуклеофил: π (1 балл), электрофил: а (1 балл)

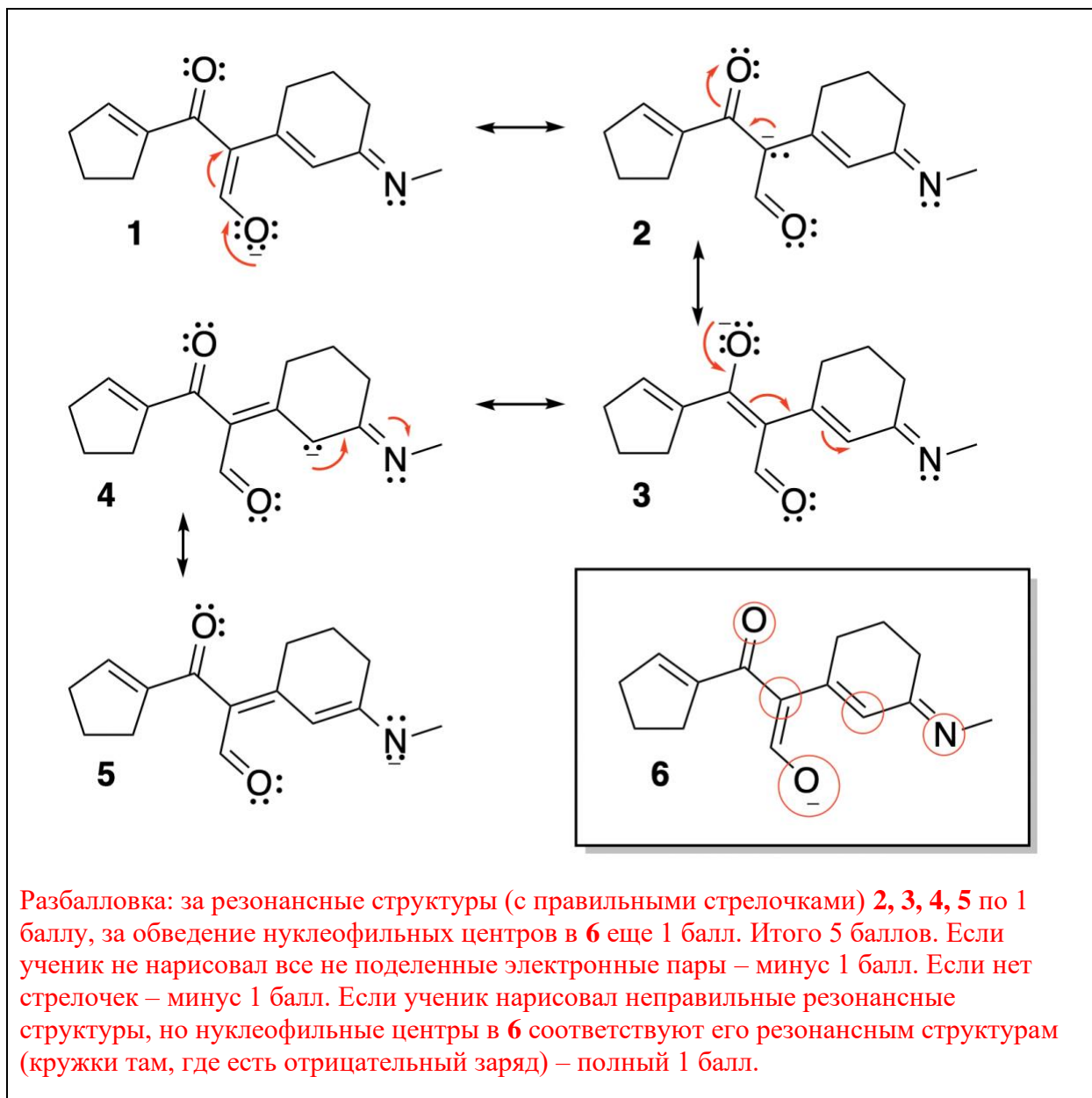
Стрелка: 1 балл, продукт: 1 балл (если нарисован 4-х членный цикл – 0 баллов. Образование 5-членного цикла происходит преимущественно из-за стерических факторов)

11 класс. Резонансный эффект.

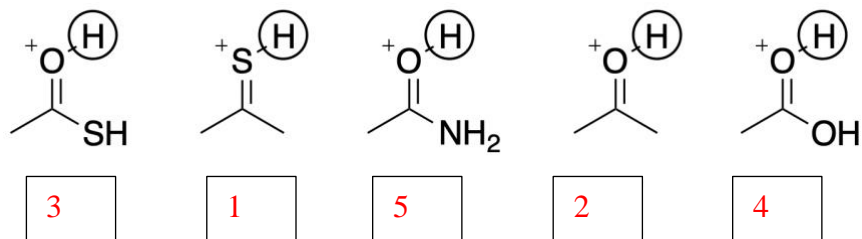
X.1	X.2	X.3	X.4	X.5	X.6	X.7	Всего	% от общего
5	3	2	6	3	4	4	27	

Феномен резонансных структур – один из основополагающих в органической химии. Вообще, любой феномен (или реакцию) в органической химии можно объяснить с помощью стерических или электронных эффектов (или их комбинации). Два основных электронных эффекта – индуктивный и резонансный. В этой задаче мы покажем вам насколько обширны и, порой непредсказуемы, последствия резонансных эффектов.

- Вам дана структура заряженного соединения **1**. Нарисуйте 4 основных резонансных структуры данного соединения. Для вашего удобства, вам были предоставлены каркасы этих резонансных структур (**2, 3, 4, 5**) – укажите **все** не поделенные пары электронов, а также заряды там, где это необходимо. Начиная со структуры **1**, покажите движение электронов, которое должно произойти при переходе к следующей резонансной структуре. Наконец, на структуре **6** обведите кружочком все нуклеофильные центры данной молекулы.

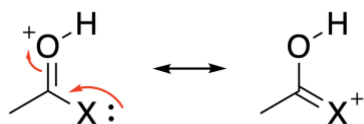


2. Отсортируйте следующие соединения по мере убывания кислотности обведенных атомов водорода (1 – самый кислотный). *Примечание:* вам пригодятся только что полученные знания о резонансных структурах. Отметим, что наилучшие резонансные структуры образуются между атомами одного периода (из-за схожести размеров атомов).



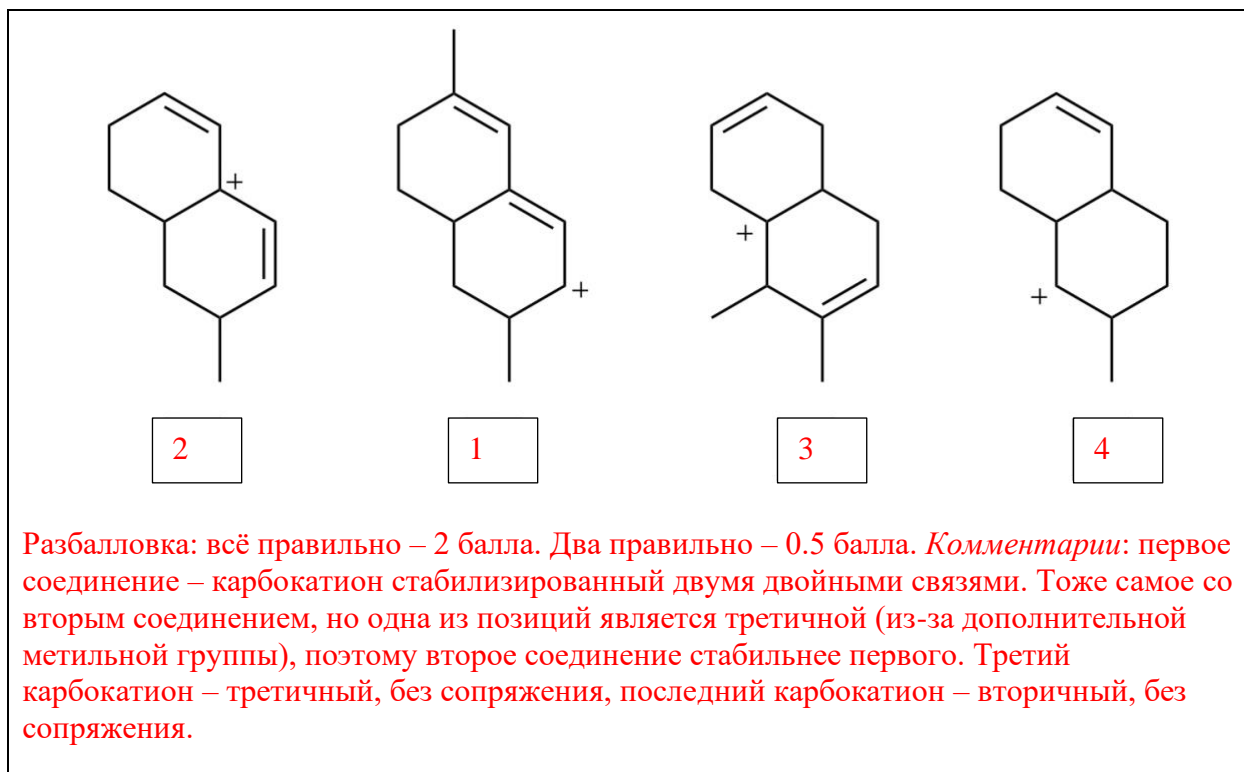
Разбалловка: все правильно – 3 балла, 3 правильно – 1 балла, 2 правильно – 0.5 балла.

Комментарии: тиокетон кислее кетона снова поскольку атом серы больше и электронная пара распределяется по большему пространству (тот же принцип, что делает структуру с наибольшим количеством резонансных структур наиболее стабильной). 1 и 2 кислее всех остальных, поскольку у 3, 4, 5 есть атомы с не поделенными электронными парами, которые способны образовывать следующую резонансную структуру:



В которой уже нет отрицательного заряда на кислороде и кислотность значительно ниже. Таким образом, кислотность зависит от готовности атома X отдавать электронную пару. Лучше всего отдает азот – он самый маленький и менее электроотрицательный, чем кислород (фактор электроотрицательности играет важную роль внутри одного периода, между периодами – фактор размера). Сера отдает электронную пару хуже всего, так как эта пара больше всего распределена по большому атому серы.

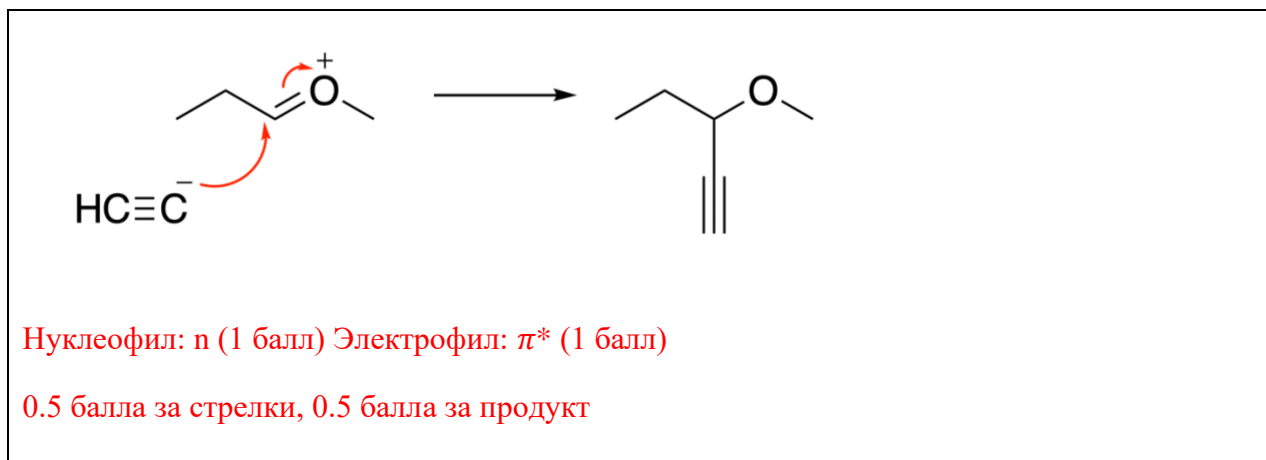
3. Отсортируйте следующие карбокатионы по мере возрастания их стабильности (1 – самый стабильный)



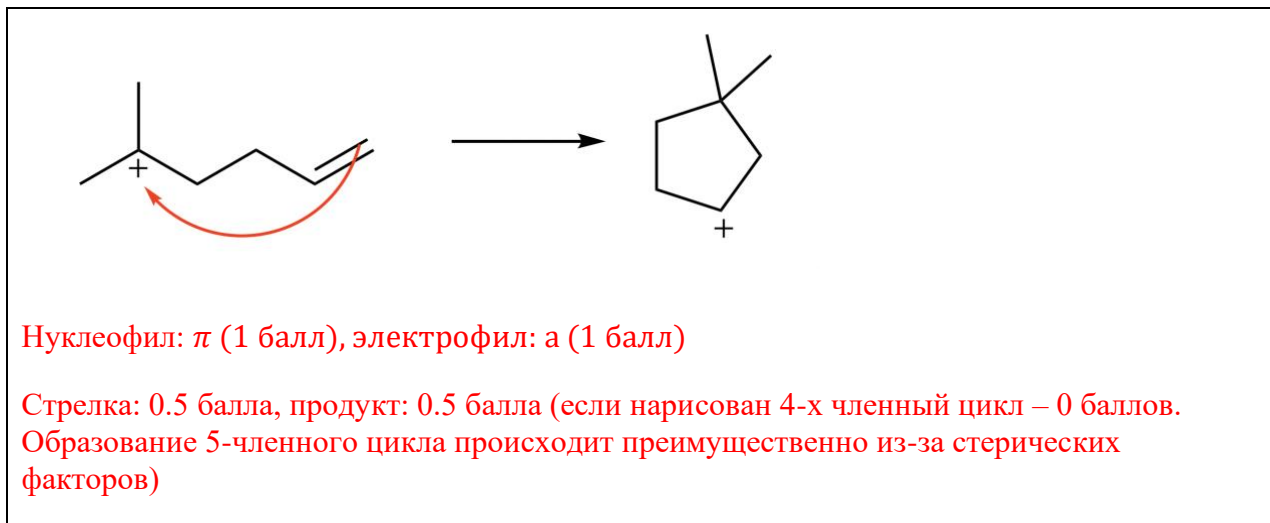
4. Для каждой из следующих реакций:

- отметьте природу нуклеофила: не поделенная пара (n), пи связь (π) или сигма связь (σ)
- отметьте природу электрофила: пустая орбиталь (a), пи связь (π^*) или сигма связь (σ^*)
- используйте стрелки чтобы показать атаку нуклеофила на электрофил
- нарисуйте продукт каждой атаки

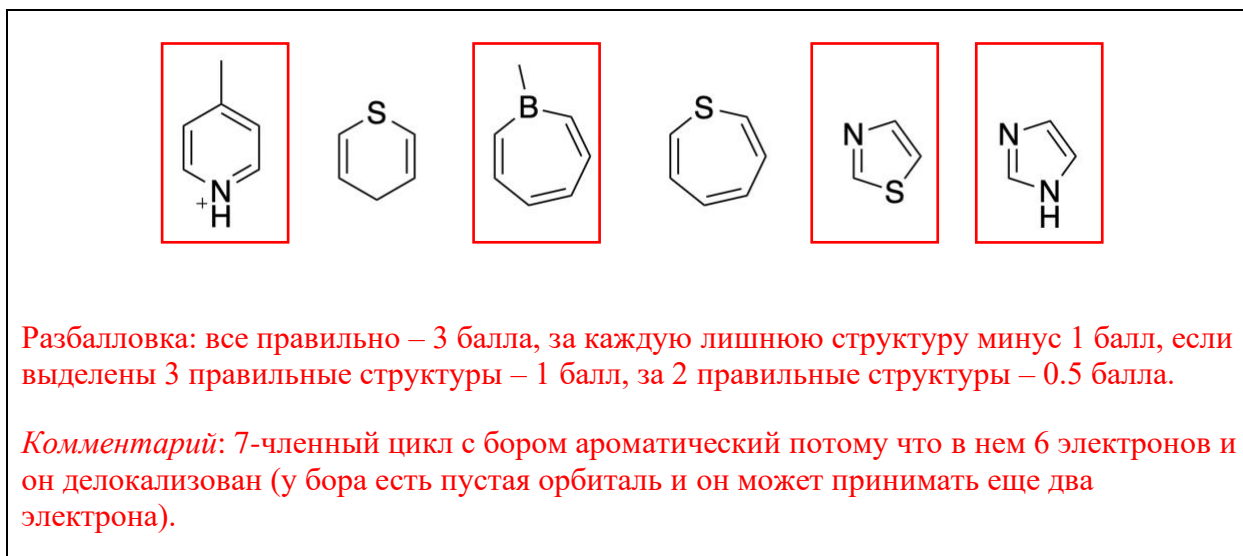
Реакция №1.



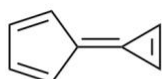
Реакция №2.



5. Обведите кружочком структуры, которые являются ароматическими

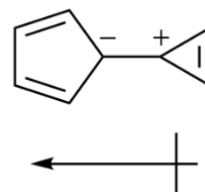
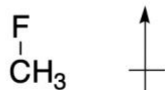


6. Обладает ли калицен дипольным моментом? Если да, то каким?



калицен

Пример: CH_4 нет дипольного момента



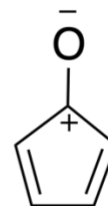
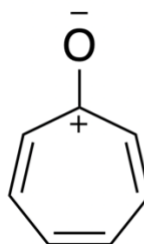
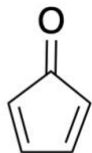
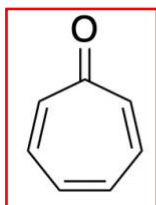
Да! Нужно нарисовать резонансную структуру:

(за структуру 2 балла, за дипольный момент 1 балл)

Данная структура обладает двумя ароматическими кольцами

(6 электронов в пятичленнике и 2 электрона в треугольнике) – за аргумент об ароматичности еще 1 балл. Всего 4 балла.

7. Какое из соединений ниже более стабильное? Объясните



Разбалловка: снова нарисуем резонансные структуры (1 балл)

Семичленник становится ароматическим (6 электронов) (1 балл)

Пятичленник становится антиароматическим (4 электрона) (1 балл)

Таким образом, циклогептатриенон стабильнее циклопентадиенона (1 балл)