

Матеріали до лекції 2

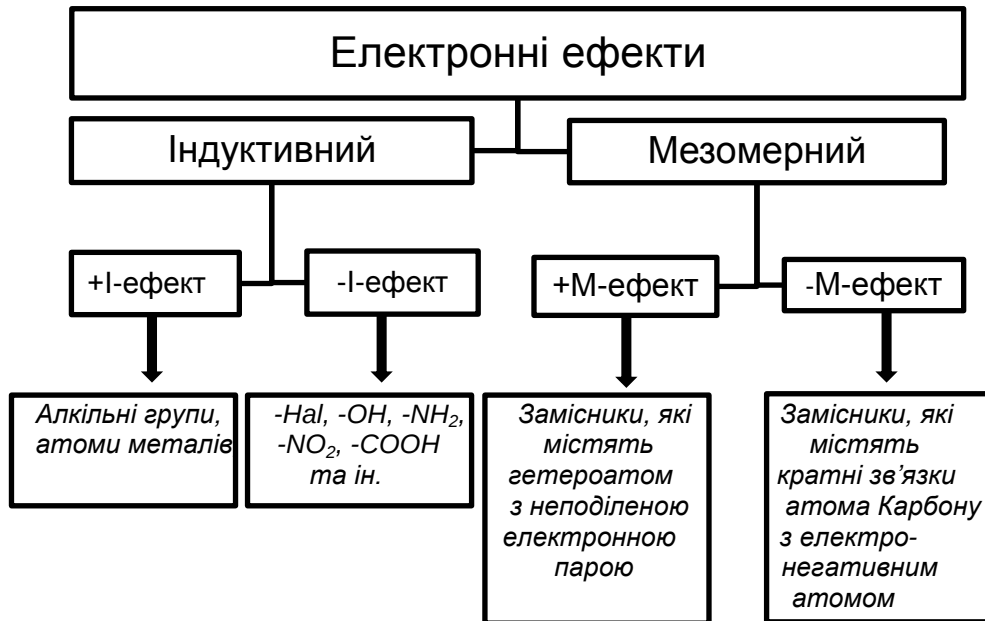
ОСНОВИ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Електронні ефекти

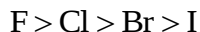
Реакційна здатність сполук значною мірою залежить від характеру розподілу електронної густини в не реагуючих молекулах. Нерівномірність розподілу електронної густини є наслідком електронних ефектів замісників, а саме: індуктивного (I) та мезомерного (M).

Індуктивний ефект - передача електронного впливу замісника по ланцюгу σ -зв'язків (*зсув електронної густини до більш електронегативного атому по σ -зв'язку*).

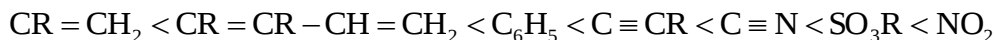
Мезомерний ефект (ефект спряження) - передача електронного впливу замісника по спряженій системі (*зсув електронної густини по спряженій системі*).



1 $-I$ -ефект тим сильніший, чим більша електронегативність відповідного атома:



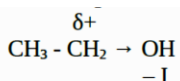
2 Ненасичені замісники виявляють $-I$ -ефект, який зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості замісника:



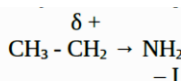
3 Алкільні групи виявляють $+I$ -ефект, який зростає зі збільшенням розгалуженості ланцюга алкілу:



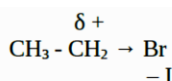
Приклади прояву індуктивного ефекту



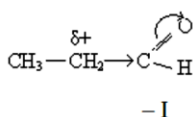
етанол



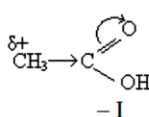
метиламін



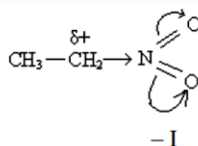
брометан



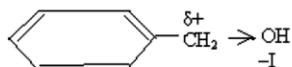
пропаналь



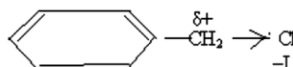
**ацетат
(оцтова кислота)**



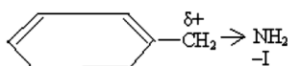
нітроетан



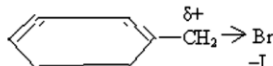
бензиловий спирт



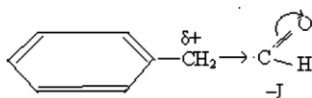
хлорбензил



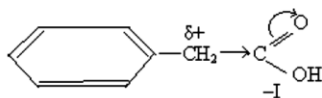
бензиламін



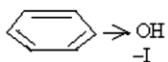
бромбензил



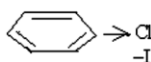
фенілетаналь



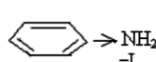
фенілоцтова кислота



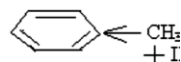
фенол



хлорбензол

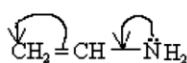


анілін

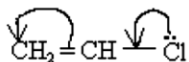


толуол

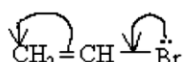
Приклади прояву мезомерного ефекту



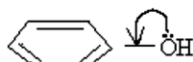
+M
вініламін



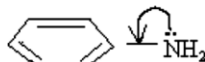
+M
хлорвініл



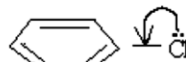
+M
бромвініл



+M
фенол



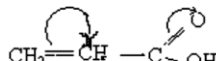
+M
анілін



+M
хлорбензол



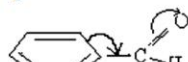
акриловий альдегід



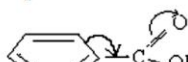
акрилова кислота



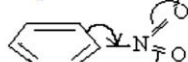
кротонова кислота



-M
бензальдегід



-M
бензойна кислота

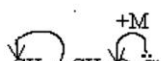


-M
нітробензол

Приклади одночасного прояву індуктивного та мезомерного ефектів



вініловий спирт



хлорвініл



вініламін



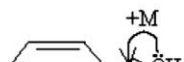
акриловий альдегід



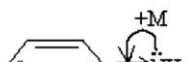
акрилова кислота



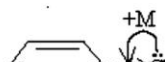
кротонова кислота



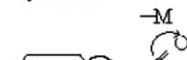
фенол



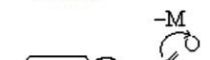
анілін



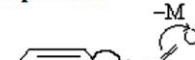
хлорбензол



бензальдегід



бензойна кислота



нітробензол

Електронодонори – замісники, які збільшують електронну густину в системі.

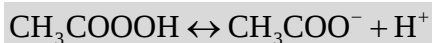
Електроноакцептори – замісники, які зменшують електронну густину в системі.

Електронні ефекти деяких замісників

Замісник	Електронні ефекти		Характер спільної дії
	індуктивний	мезомерний	
Алкільні групи	+ I	-	Електроно- донорний
– O ⁻	+ I	+ M	
– NH ₂ , – NHR, – NR ₂	– I	+ M	
– OH, – OR	– I	+ M	
– NH ₃ ⁺ , – NR ₃ ⁺	– I	-	Електроно- акцепторний
Галогени – F, – Cl, – Br, – I	– I	+ M	
> C = O	– I	– M	
– COOH, – COOR	– I	– M	
– NO ₂	– I	– M	
– C ≡ N	– I	– M	
– SO ₃ H	– I	– M	

Кислотність та основність органічних сполук

1. ТЕД Ареніуса: кислоти при дисоціації утворюють H⁺, а основи – OH⁻:



2. Протонна теорія Бренстеда: кислоти – донори протонів, а основи – акцептори протонів → будь-яка речовина, що містить атом Н, може його відщеплювати у вигляді протону.

За Бренстедом

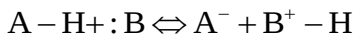
Кислоти Бренстеда
(протонні кислоти)

Основи Бренстеда

нейтральні молекули або йони, здатні

віддавати протон
(донори протонів)

приєднувати протон
(акцептори протонів)



Кислота Основа Спряжена основа Спряжена кислота



Оцтова Ацетат-іон Йон гідроксонію
Кислота Основа Спряжена основа Спряжена кислота

Типи кислот за Бренстедом

О – Н -кислоти	карбонові кислоти, феноли, спирти
S – Н -кислоти	тіюли
N – Н -кислоти	аміни, аміді, іміді
C – Н -кислоти	вуглеводні та їх похідні

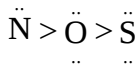
Зростання стабільності аніонів та сили кислот



CH – кислоти < NH – кислоти < OH – кислоти < SH - кислоти

Типи основ за Бренстедом

π-основи (наявність π-зв'язку)	алкени, алкадієни, ацени
р-основи	амонієві – аміни, нітрили, піридин (центр основності : N', = N̈–, ≡ N :)
	оксонієві – спирти, прості ефіри, альдегіди, кетони (центр основності – Ö–, = Ö)
	сульфонієві – тіоспірти, тіоефіри (центр основності – S̈–)



3. Електронна теорія Льюїса: кислоти – акцептори електронної пари, а основи – донори електронної пари → кислоти мають вільну орбіталь для прийняття електронної пари.

За Льюїсом



Кислоти – акцептори електронної пари;

електрофіли

галогеніди (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 та ін.),

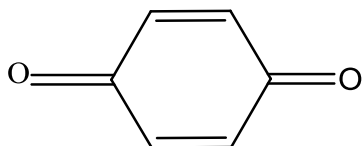
катіони металів та Гідрогену

H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} ,

Ca^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} ,

AlCl_3 , $\text{RC}^+=\text{O}$,

Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , I^+ , Br^+ ,



Основи – донори електронної пари;

нуклеофіли

аміни, спирти, етери

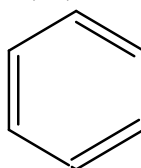
H_2O , HO^- , ROH , RO^- ,

NH_3 , NH_2^- , RNH_2 ,

RNH^- , ROR , RCOO^- ,

Cl^- , F^- , RSR , RSH , RS^- ,

H^- , I^- , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$,



Поняття про ароматичність

Три ознаки ароматичності:

1 плоский скелет молекули (обмовлений sp^2 -гібридизацією атома Карбону);

2 безперервний ланцюг спряження (в результаті наявності π, π або σ, π -спряження);

3 число делокалізованих електронів $N=4n+2$, де n повинно бути цілим числом (правило Хюккеля).

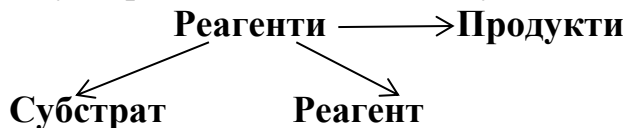
Проаналізуємо наявність ознак ароматичності в молекулі бензену:



- 1 плоский скелет молекули, оскільки атоми Карбону в sp^2 – гібридному стані.
- 2 безперервний ланцюг спряження внаслідок наявності π, π -спряження).
- 3 число делокалізованих електронів дорівнює 6, тобто $6=4n+2$, звідси $n=1$, отже підтверджується правило Хюккеля.

Класифікація органічних реакцій та реагентів

Реакційний центр - атом або група атомів, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

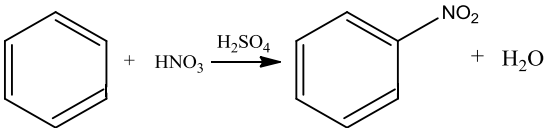
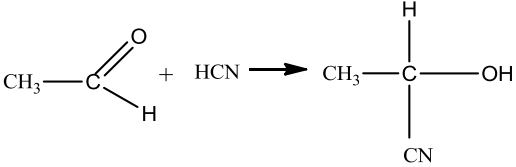
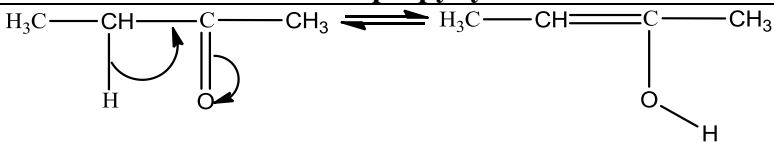


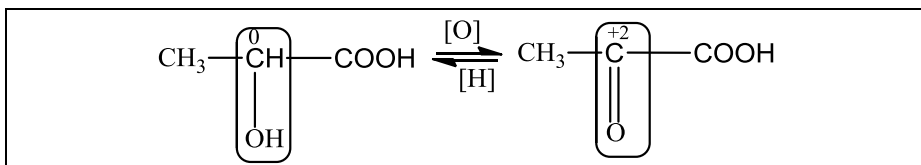
Субстрат – сполука, молекула якої надає для утворення зв'язку атом Карбону.

Реагент – сполука, яка атакує субстрат.

Згідно з результатом хімічної реакції

1 Реакції заміщення (S від «substitution»-заміщення)	
S_R радикального заміщення (для насичених вуглеводнів)	$CH_4 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3Cl + HCl$

S_E електрофільного заміщення (для ароматичних сполук)	
S_N нуклеофільного заміщення (для спиртів та галогенопохідних)	$CH_3 - OH + HCl \rightarrow CH_3 - Cl + H_2O$
2 Реакції приєднання (А від «addition»-додавання)	
A_E електрофільного приєднання (для ненасичених вуглеводнів)	$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$
A_N нуклеофільного приєднання (для альдегідів та кетонів)	
3 Реакції елімінування або відщеплення (Е від «elimination»-відщеплення)- реакції зворотні до реакцій приєднання	
$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ конц.}} CH_2 = CH_2 + H_2O$	
4 Реакції перегрупування	
	
5 Реакції окиснення (віддавання електронів, підвищення ступеня окиснення атома Карбону)- видалення Н з утворенням кратного зв'язку або нового зв'язку атому Карбону с електронегативним гетероатомом (наприклад, О, N, галогеном).	
6 Реакції відновлення (приєднання електронів, зниження ступеня окиснення атома Карбону)	



Механізм реакції – детальний опис шляхів реакції, що відбувається у системі.

II За механізмом реакції

Радикальні реакції (R)

Йонні реакції

умови перебігу:

опромінювання

(ультрафіолетове або радіоактивне);

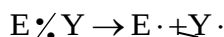
висока температура;

перебіг реакції у газовій фазі

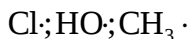


гомолітичний

розрив зв'язку



радикали – частинки з неспареними електронами



наявність полярних

розчинників;

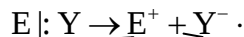
наявність

катализаторів



гетеролітичний

розрив зв'язку

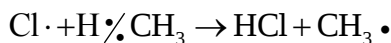


йони (катіони, аніони)

(електрофіли E⁺)

(нуклеофіли Nu⁻)

Схема радикальної реакції (S_R):



Схеми йонних реакцій:

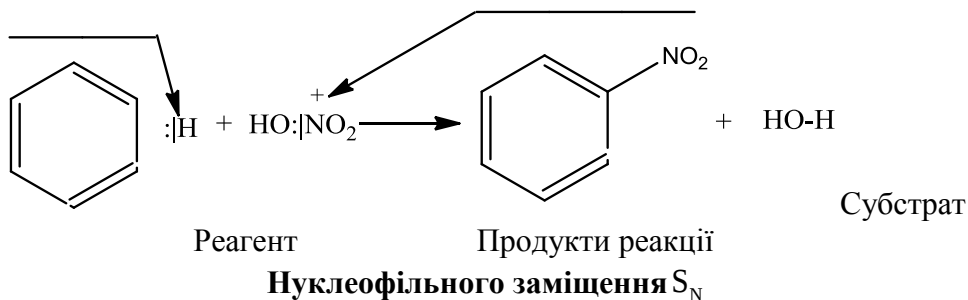
Електрофільного заміщення S_E

Електрофуг

(група, яка відщеплюється)

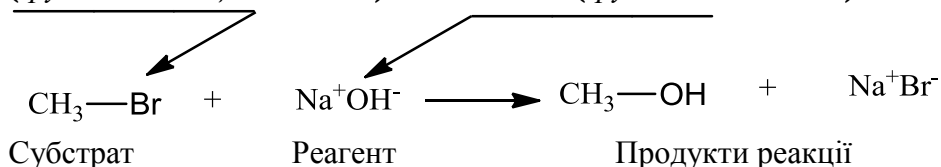
Електрофіл

(група, яка входить)



Нуклеофуг
(група, яка відщеплюється)

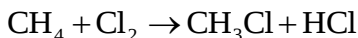
Нуклеофіль
(група, яка входить)



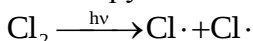
Приклади механізмів реакцій

Радикальне заміщення S_R

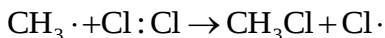
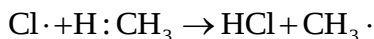
у насиченого атому Карбону (алкани)



1 Ініціювання (зародження ланцюгу) під впливом кванту світла відбувається гомолітичний розрив зв'язку в молекулі хлору, внаслідок якого утворюються радикали Хлору:

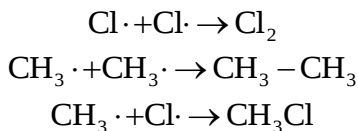


2 Зростання ланцюгу атом Хлору атакує молекулу метану $\rightarrow$ зв'язок C-H розривається гомолітично $\rightarrow$ утворюється молекула HCl та радикал метил - $\text{CH}_3\cdot$. Радикал метил реагує з молекулою хлору $\rightarrow$ утворюється молекула метилхлориду CH_3Cl та радикал атом Хлору - $\text{Cl}\cdot$.



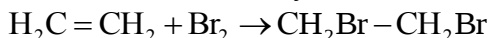
Такі процеси називають **ланцюговими**, оскільки один радикал, що утворюється на початку може ініціювати хлорування багатьох молекул метану.

3 Обрив ланцюгу може настати внаслідок перебігу таких реакцій:

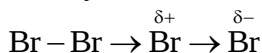


Електрофільне присєднання A_E

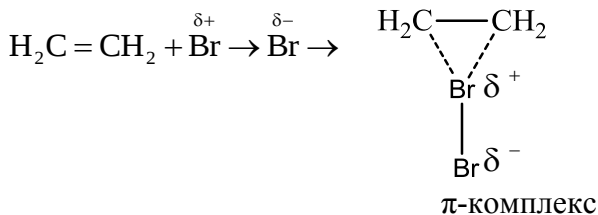
до ненасичених вуглеводнів



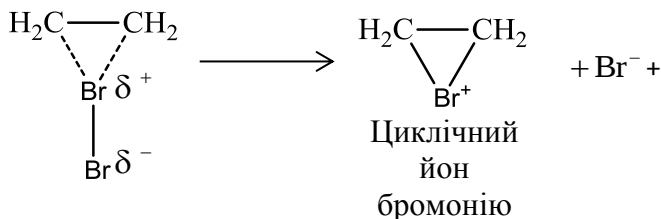
1 **Утворення π -комплексу:** при наближенні галогену до π -зв'язку, неполярна молекула галогену поляризується $\rightarrow$ перетворюється на активну електрофільну частинку.



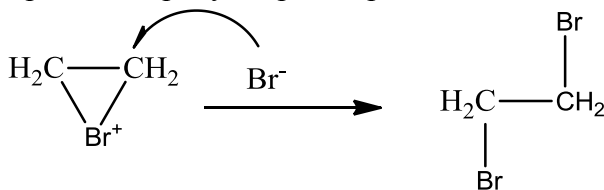
Електрофіль Br^+ реагує з π -електронною густиною подвійного зв'язку $\rightarrow$ утворюється нестійкий π -комплекс, який є нестійкою сполукою.



2 **Перетворення π -комплексу на бромонієвий йон,** що супроводжується гетеролітичним розривом зв'язку між атомами галогену і утворенням йону бромонію. **π -Комплекс** легко руйнується $\rightarrow$ утворюється проміжна циклічна сполука – йон бромонію (бром одночасно сполучений з двома атомами Карбону).



3 Нуклеофільна атака маніоном броміду відбувається з протилежного боку по відношенню до атому Бромі, який вже є у бромонієвому катіоні → утворюється продукт транс-приєднання.



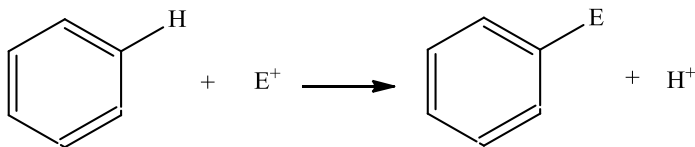
Ця реакція характеризується просторовою направленістю.

Правило Марковникова у випадку алкенів несиметричної будови при їх взаємодії з реагентами типу HX (HCl , HBr , H_2O , H_2SO_4 та ін.) атом Гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атому Карбону подвійного зв'язку (такому, який сполучений з більшою кількістю атомів Гідрогену).

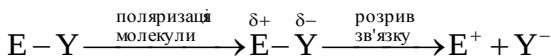
Електрофільне заміщення S_E

для ароматичних вуглеводнів

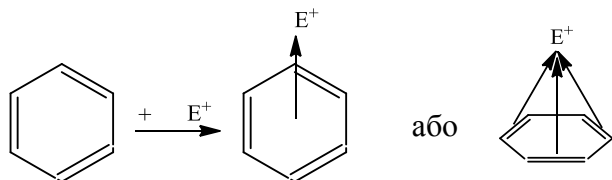
Наявність π -електронної густини з обох боків плоского ароматичного циклу призводить до того, що ароматичні сполуки бензенового ряду (арени) є нуклеофілами і відповідно схильні до дії електрофільних реагентів. Наведемо механізм реакції S_E на прикладі бензену у загальному вигляді.



1 Утворення електрофільної частинки в присутності каталізатору:

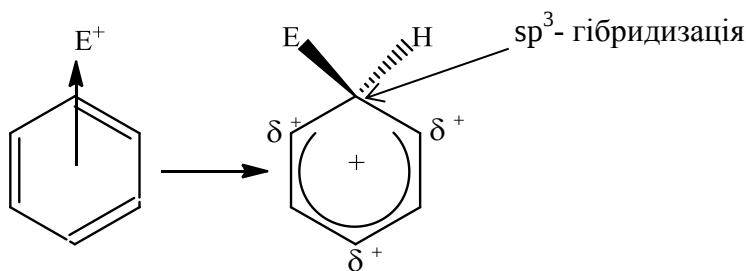


2 Утворення π -комплексу. Електрофільна частинка атакує ароматичний субстрат $\rightarrow$ утворюється нестійкий π -комплекс, у якому електрофільна частинка одночасно сполучена з усіма π - електронами ароматичної системи.



π -комплекс

3 Перетворення π -комплексу на σ -комплекс (повільна стадія). Електрофіль забирає 2 електрони π -системи, утворюючи σ -зв'язок з одним з атомів Карбону бензинового кільця.



σ -комплекс

У σ -комплексі ароматичність системи порушена, оскільки один з атомів Карбону набуває sp^3 - гібридного стану. Чотири π -електрони, які залишилися, розподілені між п'ятьма атомами С $\rightarrow$ найбільший дефіцит електронної густини спостерігається в орто- і пара-положеннях по відношенню до замісника

4 Відщеплення протону від σ -комплексу. Ароматичність системи відновлюється (електронна пара повертається до ядра), тому цей процес є енергетично вигідним. Протон, що відщеплюється, сполучається з нуклефілом:

