

Лекція 2

ПРИРОДА ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ І ОСНОВИ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

План

- 1 Типи гібридизації орбіталей атомів Карбону і види зв'язків між атомами Карбону.
- 2 Електронні ефекти.
- 3 Кислотність та основність органічних сполук.
- 4 Типи хімічних реакцій за участю органічних сполук.
- 5 Типові властивості вуглеводнів та їх функціональних похідних (спиртів, фенолів, альдегідів кетонів, карбонових кислот, амінів).

1 Типи гібридизації орбіталей атомів Карбону і види зв'язків між атомами Карбону

Оскільки реакційна здатність сполуки визначається характером зв'язків у ній, розглянемо певні види хімічних зв'язків в органічних сполуках. Ці зв'язки переважно є ковалентними (утвореними за рахунок спільних електронних пар). Характер ковалентних зв'язків, утворених атомами Карбону пояснюється концепцією гібридизації, запропонованою Л. Полінгом (1931р.).

Гібридизація – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою і енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Основні положення гібридизації:

1. При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей взаємно змінюються, при цьому утворюються нові, гібридизовані орбіталі, але вже з однаковою енергією і однакової форми, що нагадує неправильну вісімку (рис.1).
2. Число гібридизованих орбіталей дорівнює числу вихідних орбіталей, які беруть участь у гібридизації.
3. У гібридизації можуть брати участь орбіталі з близькими за значеннями енергіями (в атомі Карбону s - і p -орбіталі зовнішнього енергетичного рівня).
4. Гібридизовані орбіталі більш витягнуті в напрямку утворення хімічних зв'язків і тому забезпечують краще перекривання з орбіталями сусіднього атома, внаслідок цього хімічний зв'язок стає більш міцнішим, ніж утворений за рахунок електронів окремих негібридних орбіталей.
5. Завдяки утворенню більш міцніших зв'язків і більш симетричному розподілу електронної густини в молекулі отримується енергетичний вииграш, який із запасом компенсує витрату енергії, необхідної для процесу гібридизації.
6. Гібридизовані орбіталі повинні орієнтуватися у просторі таким чином, щоб забезпечити взаємне максимальне віддалення одна від одної; у цьому випадку енергія відштовхування найменша.
7. Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута (рис.1), а також просторову конфігурацію молекул.

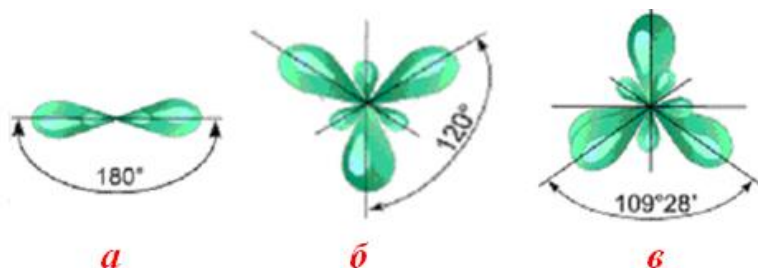


Рис. 1 – Форма гібридних орбіталей і валентні кути (геометричні кути між вісями симетрії орбіталей) залежно від типу гібридизації: а) sp -гібридизація; б) sp^2 -гібридизація; в) sp^3 -гібридизація

Для атому Карбону характерними є такі *типи гібридизації*:

1. sp -Гібридизація. При комбінації однієї s - і однієї p -орбіталей виникають дві sp -гібридизовані орбіталі, розміщені симетрично під кутом 180° (рис.2).

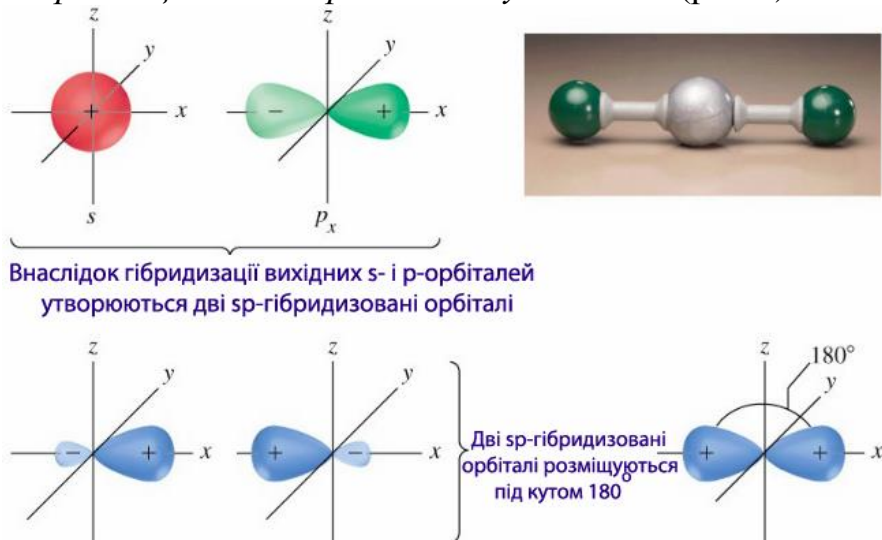


Рис.2 – Загальна схема sp -гібридизації

Зв'язки, які утворюються за участю електронів sp -гібридизованих орбіталей, також розміщуються під кутом 180° , що зумовлює *лінійну форму молекули*. Такий тип гібридизації спостерігається в атомах Карбону, сполучених потрійним зв'язком, наприклад у молекулі етину $\text{HC}\equiv\text{CH}$, в якій зв'язки утворюються sp -гібридизованими атомами.

sp^2 -Гібридизація. Комбінація однієї s - і двох p -орбіталей приводить до утворення sp^2 -гібридизованих

зв'язків, розміщених під кутом 120° , тому молекула набуває форми правильного трикутника (рис.3).

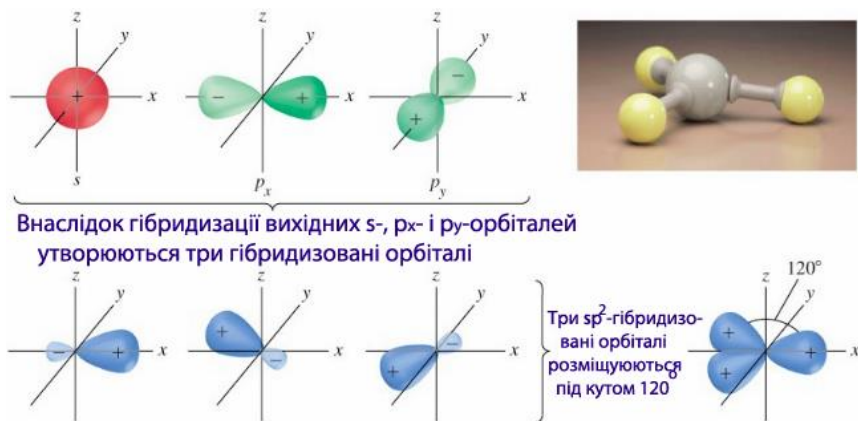


Рис. 3 – Схема sp^2 -гібридизації атомних орбіталей і плоска трикутна форма молекули, зумовлена sp^2 -гібридизацією атомних орбіталей

Такий тип гібридизації спостерігається в атомах Карбону, сполучених подвійним зв'язком, наприклад у молекулі етену $H_2C=CH_2$, в якій зв'язки утворюються sp^2 -гібридизованими атомами. Три гібридизовані орбіталі кожного атома Карбону утворюють по три зв'язки: два з атомами Гідрогену і один з сусіднім атомом С, а негібридизовані р-орбіталі – ще один зв'язок С-С, що сполучає обидва атома Карбону.

sp^3 -Гібридизація. Комбінація чотирьох орбіталей – однієї s- і трьох p- приводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^{\circ}28'$ (рис.4).

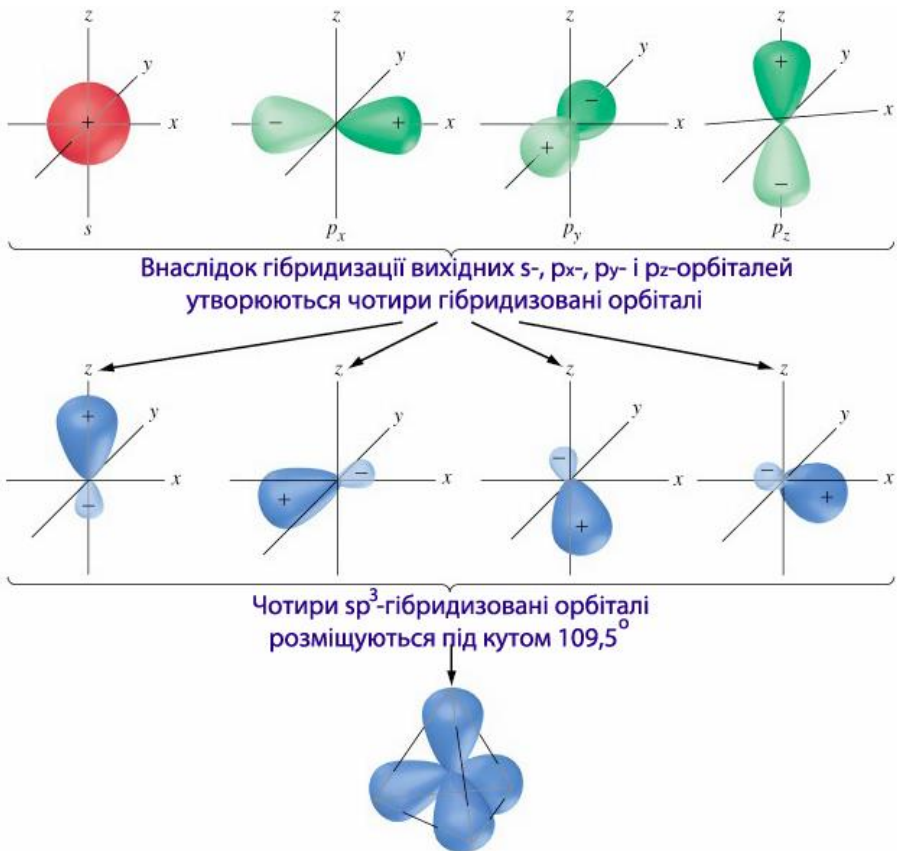


Рис. 4 – Схема sp^3 -гібридизації атомних орбіталей і тетраедрична форма молекули, що зумовлена sp^3 -гібридизацією

Розміщення гібридних орбіталей центрального атома під кутом $109^\circ 28'$ спричиняє тетраедричну форму молекул. Це характерно для насичених сполук чотиривалентного Карбону: CH_4 , CCl_4 , C_2H_6 та інших алканів. Так, в молекулі метану CH_4 атом Карбону, який в ізольованому стані мав електронну структуру $2s^2 2p^2$, а після збудження – $2s^1 2p^3$,

піддається sp^3 -гібридації, причому кожна з чотирьох гібризованих орбіталей містить по одному неспареному електрону:



і утворює чотири рівноцінні зв'язки при перекриванні з $1s$ -орбітальями чотирьох атомів Н. Це сприяє симетричному розміщенню електронних орбіталей у вершинах уявного тетраедру з атомом C^* у центрі (рис.5).

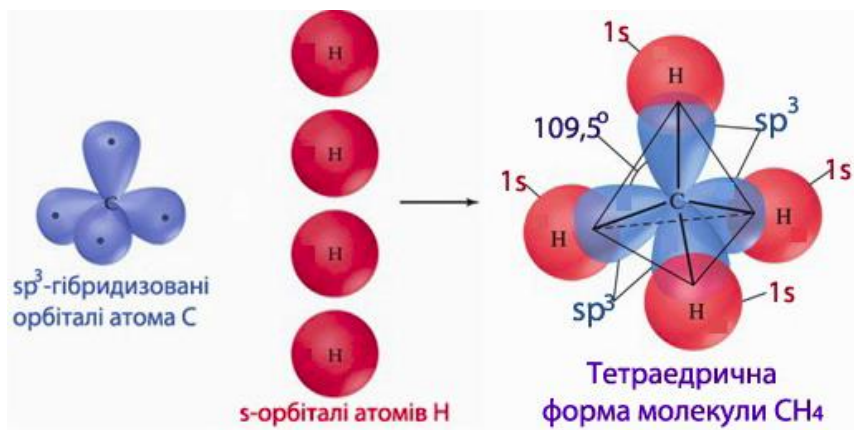


Рис. 5 – Тетраедрична форма молекули CH_4 , що зумовлюється sp^3 -гібридацією орбіталей атома C^*

Також зауважимо, що гібридні орбіталі утворюють тільки σ -зв'язки (електронні орбіталі перекриваються на лінії, що сполучає центри атомів), а негібридні орбіталі утворюють π -зв'язки (електронні орбіталі перекриваються над і під лінії, що сполучає центри атомів). σ -зв'язки міцніші за π -зв'язки.

Розглянемо типові види зв'язків між атомами Карбону в органічних сполуках (табл.1).

Тип зв'язку за кратністю	Типи зв'язку за розміщенням у просторі	Види орбіталей, що беруть участь в його утворенні	Довжина зв'язку, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль
Одинарний C-C	σ	sp^3 -гібридні	0,154	348
Подвійний C=C	σ π	sp^2 -гібридні p-негібридні	0,134	614
Потрійний C≡C	σ π , π	sp-гібридні p-негібридні p-негібридні	0,120	839

Також при взаємодії орбіталей атомів Карбону, що перебувають у sp^2 -гібридному стані у циклічних спряжених системах утворюється ароматичний зв'язок (ароматична система), як, наприклад, між атомами Карбону в молекулі бензену (довжина такого зв'язку 0,140 нм, а енергія – 412 кДж/моль).

Наведемо ознаки ароматичності:

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

2 безперервний ланцюг спряження (в результаті наявності π, π або p, 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).

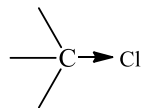
3 число делокалізованих електронів дорівнює 6, тобто $6=4n+2$, звідси $n=1$, отже підтверджується правило Хюккеля.

2 Електронні ефекти

Реакційна здатність сполук значною мірою залежить також від характеру розподілу електронної густини в 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).

Унаслідок різної електронегативності елементів зв'язок sp^3 -гібридизованого атому Карбону з іншими атомами може поляризуватися. Наприклад, в алкілхлориді електронна густина вища біля атому Хлору (електронегативність Хлору більша за електронегативність

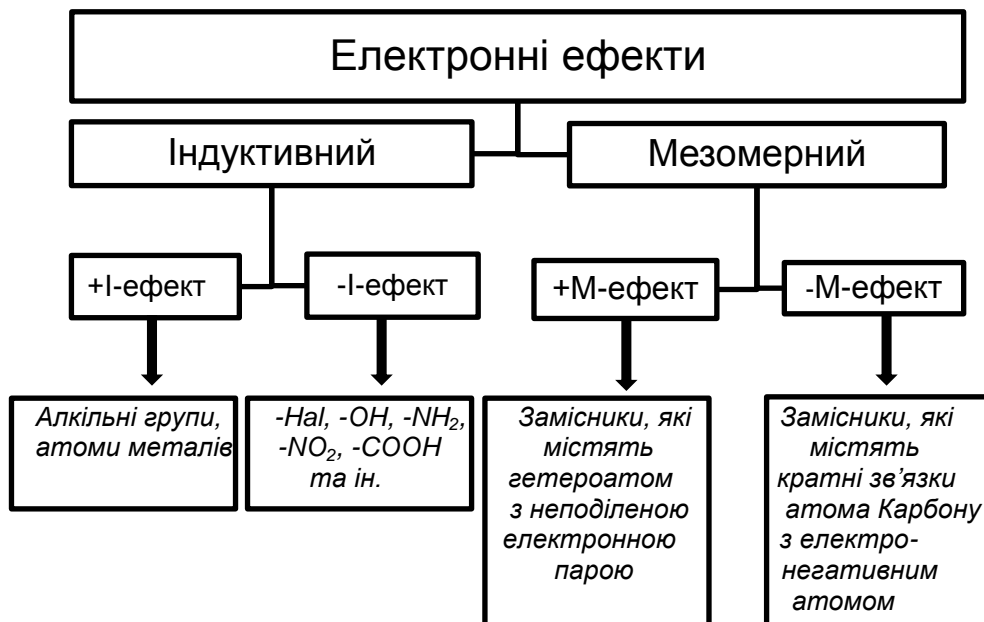


Карбону), ніж Карбону, сполученого з ним:

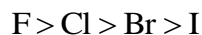
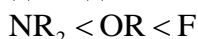
Якщо атом Карбону, сполучений із Хлором, сполучається ще й з іншим атомом Карбону, то такий ефект може передаватися по ланцюгу. Зміщення σ -електронної густини позначають « \leftarrow »». Індуктивний ефект відповідає за певні властивості сполук і в деяких випадках пояснює реакційну здатність реагентів.

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

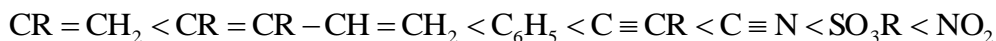
Мезомерний ефект також є результатом перерозподілу електронної густини, проте він виникає в ненасичених і, особливо, у спряжених системах та здійснюється через π -електрони.



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



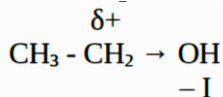
2 Ненасичені замісники виявляють $-I$ -ефект, який зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості замісника:



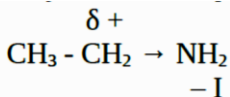
3 Алкільні групи виявляють $+I$ -ефект, який зростає зі збільшенням розгалуженості ланцюга алкілу:



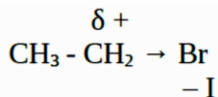
Приклади прояву індуктивного ефекту



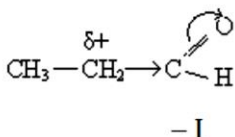
етанол



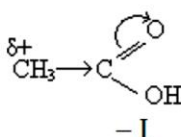
метиамін



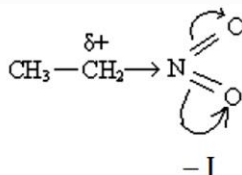
брометан



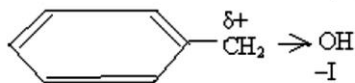
пропаналь



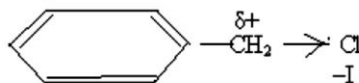
ацетат
(оцтова кислота)



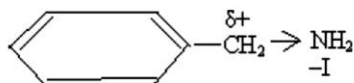
нітроетан



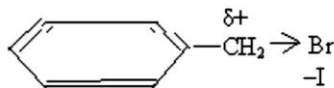
бензиловий спирт



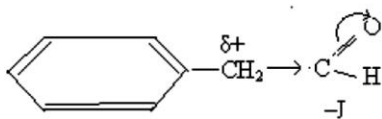
хлорбензил



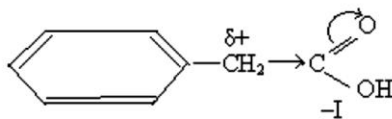
бензиамін



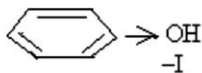
бромбензил



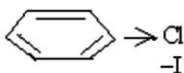
фенілетаналь



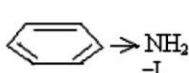
фенілоцтова кислота



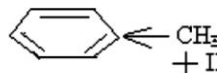
фенол



хлорбензол

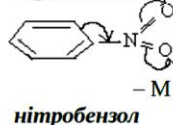
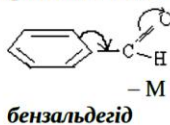
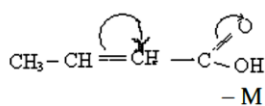
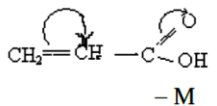
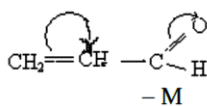
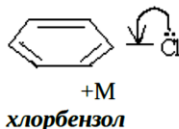
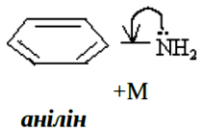
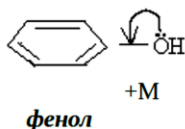
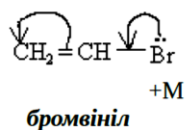
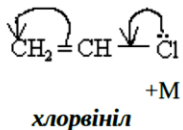
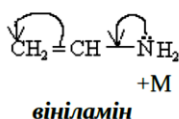


анілін

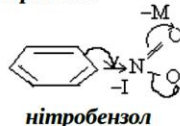
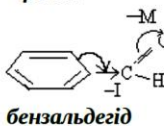
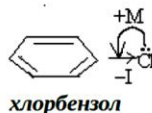
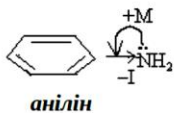
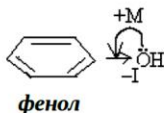
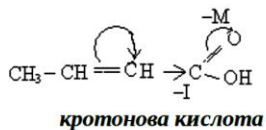
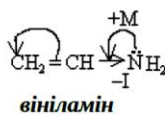
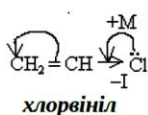
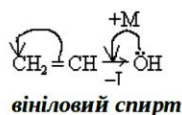


толуол

Приклади прояву мезомерного ефекту



Приклади одночасного прояву індуктивного та мезомерного ефектів



Електронодонори – замісники, які збільшують електронну густину в системі.

Електроноакцептори – замісники, які зменшують електронну густину в системі.

Електронні ефекти деяких замісників

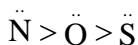
Замісник	Електронні ефекти		Характер спільної дії
	індуктивний	мезомерний	
Алкільні групи	+ I	-	Електроно- донорний
$-O^-$	+ I	+ M	
$-NH_2, -NHR, -NR_2$	- I	+ M	
$-OH, -OR$	- I	+ M	
$-NH_3^+, -NR_3^+$	- I	-	Електроно- акцепторний
Галогени $-F, -Cl, -Br, -I$	- I	+ M	
$>C=O$	- I	- M	
$-COOH, -COOR$	- I	- M	
$-NO_2$	- I	- M	
$-C \equiv N$	- I	- M	
$-SO_3H$	- I	- M	

3 Кислотність та основність органічних сполук.

Кислотно-основні властивості органічних сполук розглядаються у світлі різних теорій.

	(центр основності : $\text{N}' = \ddot{\text{N}}-, \equiv \text{N}:$)
	оксонієві – спирти, прості ефіри, альдегіди, кетони (центр основності – $\ddot{\text{O}}-, = \ddot{\text{O}}$)
	сульфонієві – тиоспирти, тіоефіри (центр основності – $\ddot{\text{S}}-$)

Зменшення сили основ



3. У світлі **Електронної теорії 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 ($\text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{FeCl}_3$ та ін.),

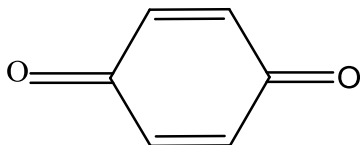
катіони металів та Гідрогену

$\text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+},$

$\text{Ca}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+},$

$\text{AlCl}_3, \text{RC}^+=\text{O},$

$\text{Ag}^+, \text{Cu}^+, \text{Hg}^{2+}, \text{I}^+, \text{Br}^+,$



Основи – донори електронної пари;

нуклеофіли

аміни, спирти, етери

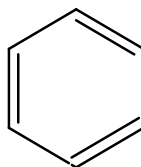
$\text{H}_2\text{O}, \text{HO}^-, \text{ROH}, \text{RO}^-,$

$\text{NH}_3, \text{NH}_2^-, \text{RNH}_2,$

$\text{RNH}^-, \text{ROR}, \text{RCOO}^-,$

$\text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{RSR}^-, \text{RSH}, \text{RS}^-,$

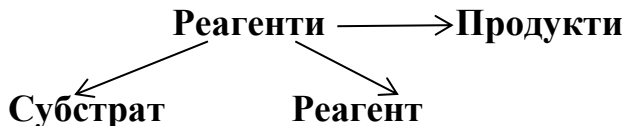
$\text{H}^-, \text{I}^-, \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2,$



4 Типи хімічних реакцій за участю органічних сполук

Класифікація органічних реакцій та реагентів

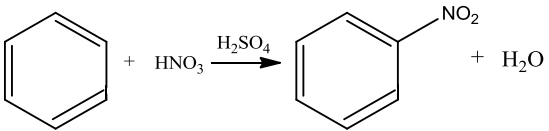
Реакційний центр - атом або група атомів, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.



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 (A від «addition»-додавання)	

<p>A_E електрофільного приєднання (для ненасичених вуглеводнів)</p>	$CH_2 = CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl - CH_2Cl$
<p>A_N нуклеофільного приєднання (для альдегідів та кетонів)</p>	
<p>3 Реакції елімінування або відщеплення (E від «elimination»-відщеплення)- реакції зворотні до реакцій приєднання</p>	
$CH_3 - CH_2 - OH \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ конц.}} CH_2 = CH_2 + H_2O$	
<p>4 Реакції перегрупування</p>	
<p>5 Реакції окиснення (віддавання електронів, підвищення ступеня окиснення атома Карбону)- видалення H з утворенням кратного зв'язку або нового зв'язку атому Карбону с електронегативним гетероатомом (наприклад, O, N, галогеном).</p>	
<p>6 Реакції відновлення (приєднання електронів, зниження ступеня окиснення атома Карбону)</p>	

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);

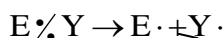
висока температура;

перебіг реакції у газовій фазі

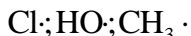


гомолітичний

розрив зв'язку



радикали – частинки з неспареними електронами



наявність полярних

розчинників;

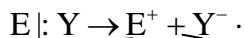
наявність

каталізаторів



гетеролітичний

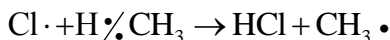
розрив зв'язку



йони (катіони, аніони)
(електрофіли E⁺)

(нуклеофіли Nu⁻)

Схема радикальної реакції (S_R):



Схеми йонних реакцій:

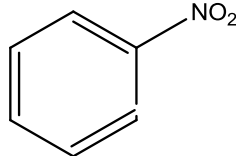
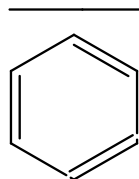
Електрофільного заміщення S_E

Електрофуг

(група, яка відщеплюється)

Електрофіл

(група, яка входить)



Реагент

Продукти реакції

Субстрат

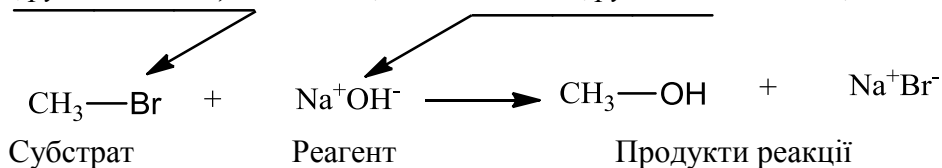
Нуклеофільного заміщення S_N

Нуклеофуг

(група, яка відщеплюється)

Нуклеофіл

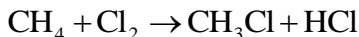
(група, яка входить)



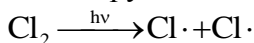
Приклади механізмів реакцій

Радикальне заміщення S_R

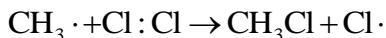
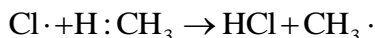
у насиченого атому Карбону (алкани)



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

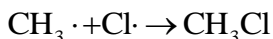
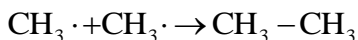
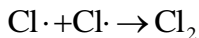


2 Зростання ланцюгу атом Хлору атакує молекулу метану \rightarrow зв'язок C-H розривається гомолітично \rightarrow утворюється молекула HCl та радикал метил - $\text{CH}_3\cdot$. Радикал метил реагує з молекулою хлору \rightarrow утворюється молекула метилхлориду CH_3Cl та радикал атом Хлору - $\text{Cl}\cdot$.



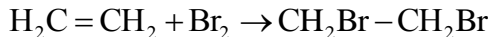
Такі процеси називають **ланцюговими**, оскільки один радикал, що утворюється на початку може ініціювати хлорування багатьох молекул метану.

3 Обрив ланцюгу може настати внаслідок перебігу таких реакцій:

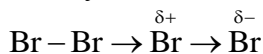


Електрофільне приєднання A_E

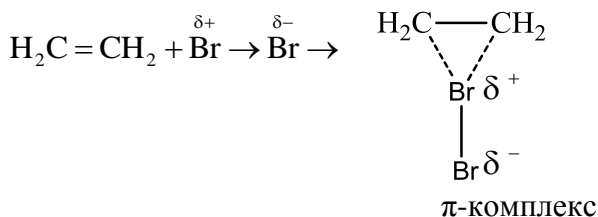
до ненасичених вуглеводнів



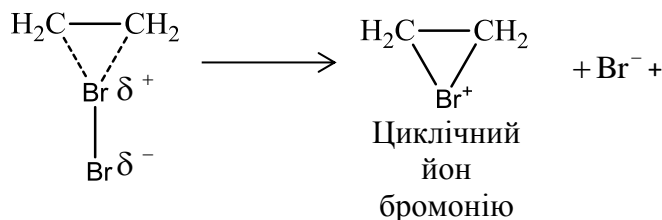
1 Утворення π -комплексу: при наближенні галогену до π -зв'язку, неполярна молекула галогену поляризується \rightarrow перетворюється на активну електрофільну частинку.



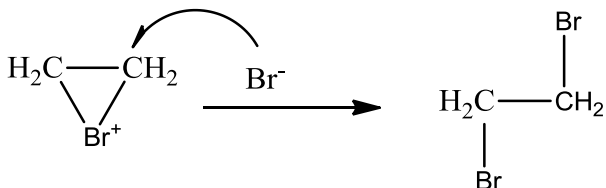
Електрофіль Br^+ реагує з π -електронною густиною подвійного зв'язку \rightarrow утворюється нестійкий π -комплекс, який є нестійкою сполукою.



2 Перетворення π -комплексу на бромонісвий 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 броду відбувається з протилежного боку по відношенню до атому Броду, який вже є у бромонієвому катіоні \rightarrow утворюється продукт транс-приєднання.



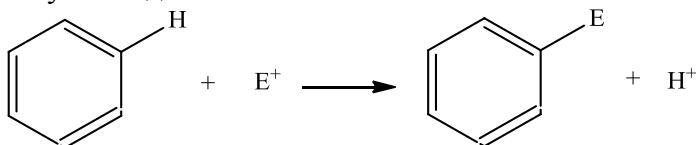
Ця реакція характеризується просторовою направленістю.

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 гідрогенованого атому Карбону подвійного зв'язку (такому, який сполучений з більшою кількістю атомів Гідрогену).

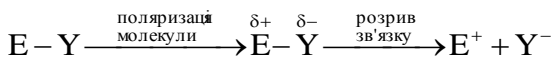
Електрофільне заміщення S_E

для ароматичних вуглеводнів

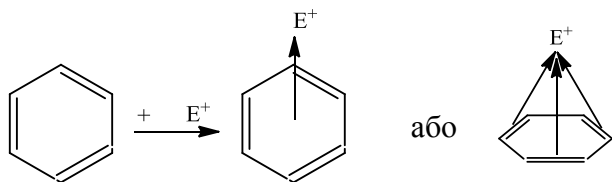
Наявність π -електронної густини з обох боків плоского ароматичного циклу призводить до того, що ароматичні сполуки бензенового ряду (арени) є нуклеофілами і відповідно схильні до дії електрофільних реагентів. Наведемо механізм реакції S_E на прикладі бензену у загальному вигляді.



1 Утворення електрофільної частинки в присутності каталізатору:



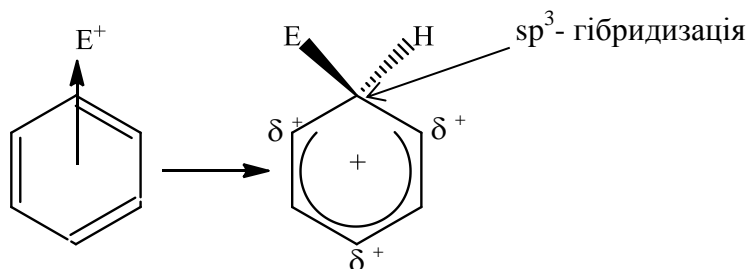
2 Утворення π -комплексу. Електрофільна частинка атакує ароматичний субстрат \rightarrow утворюється нестійкий π -комплекс, у якому електрофільна частинка одночасно сполучена з усіма π -електронами ароматичної системи.



π -комплекс

3 Перетворення π -комплексу на σ -комплекс (повільна стадія).

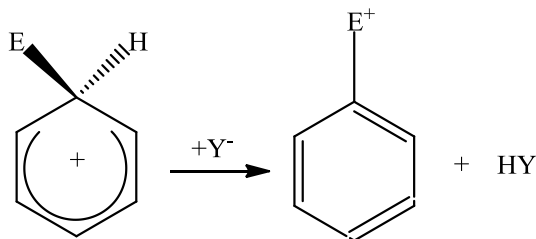
Електрофіл забирає 2 електрони π -системи, утворюючи σ -зв'язок з одним з атомів Карбону бензинового кільця.



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:

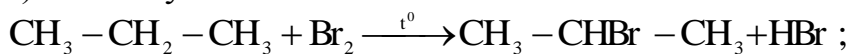


5 Типові властивості вуглеводнів та їх функціональних похідних (спиртів, фенолів, альдегідів кетонів, карбонових кислот, амінів)

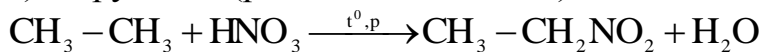
Зауважимо, що при розгляді властивостей вуглеводнів, як і властивостей їх похідних з одного боку буде наведено тільки основні типові властивості відповідних класів органічних сполук в зв'язку з їхньою будовою. З іншого боку увагу буде приділено тільки класам сполук, які мають тип зв'язку, що зустрічається в біоорганічних сполуках.

Алкани: типовою для алканів є реакція заміщення, що відбувається за радикальним механізмом S_R :

а) галогенування



б) нітрування (реакція Коновалова)

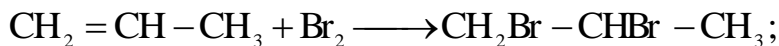


Алкани не беруть участь у реакціях приєднання, не окиснюються KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

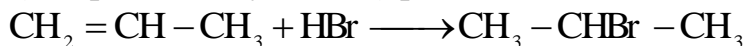
Алкени: типовими для алкенів є реакції: **приєднання**, що відбувається за механізмом електрофільного приєднання A_E та **часткового окиснення** за місцем розриву π -зв'язку:

Приєднання (відбувається легко)

а) галогенування



б) гідрогалогенування (приєднання галогеноводнів)

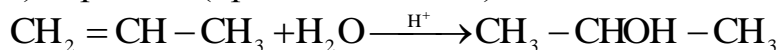


Правило Марковникова: у разі приєднання галогеноводнів до несиметричних алкенів за місцем подвійного зв'язку атом Гідрогену приєднується до

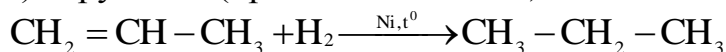
того атома Карбону, який сполучений з більшим числом атомів Гідрогену (більш гідрогенізованого).

Пояснити правило Марковникова можна з позиції взаємного впливу атомів у молекулі. Під впливом подвійного зв'язку метильна група $-\text{CH}_3$ виявляє позитивний індуктивний ефект, тобто відштовхує від себе електрони σ -зв'язку. В результаті вздовж ланцюга спряжених між собою σ і π - зв'язків електронна густина рухливого π -зв'язку зміщується до більш гідрогенізованого атома Карбону, на якому виникає частковий негативний заряд; подвійний зв'язок поляризується: $\text{CH}_3^{\delta+} - \text{CH} = \text{CH}_2^{\delta-}$. Позитивно заряджений атом Гідрогену спрямовується до негативно зарядженого атома Карбону, а негативно заряджений атом Броду - до позитивно зарядженого атома Карбону.

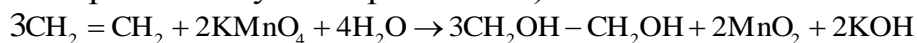
в)гідратації (приєднання води)



г)гідрування (приєднання водню)



Часткового окиснення (відбувається легко, розчин калій перманганату знебарвлюється)



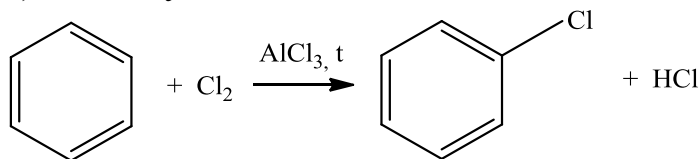
Заміщення за місцем кратного зв'язку неможливе.

Для якісного визначення подвійного зв'язку використовують реакції знебарвлення бромної води або розчину калій перманганату.

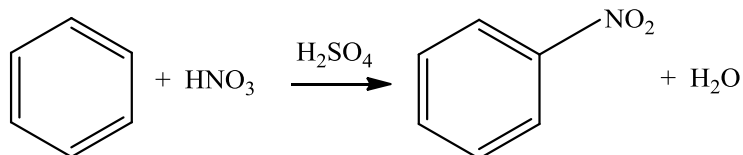
Ароматичні вуглеводні: типовими для ароматичних вуглеводнів є реакції: **заміщення**, що відбувається за електрофільним механізмом (S_E) та **приєднання**:

Заміщення (відбувається легше, ніж у насичених вуглеводнів)

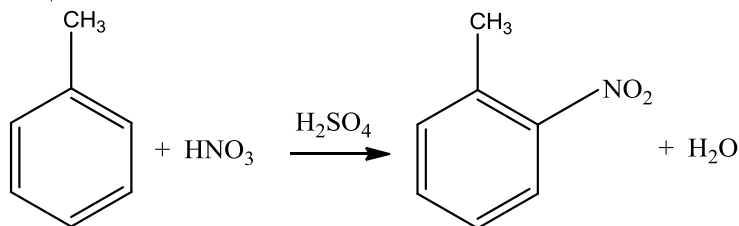
а) галогенування



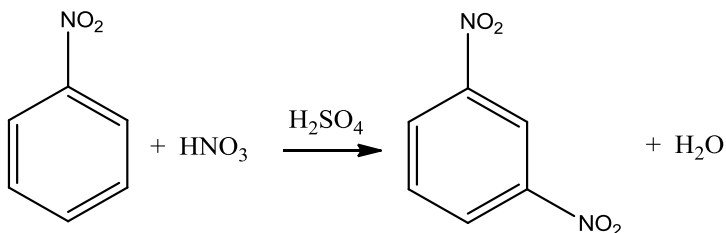
б) нітрування



Якщо бензенове ядро містить замісник I роду, то внаслідок дії такого замісника відбувається перерозподіл електронної густини в бензеновому ядрі, вона зростає у положеннях орто- і пара. Саме в цих положеннях і відбуваються реакції електрофільного заміщення:

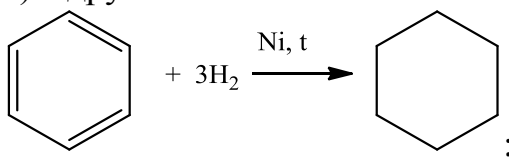


Замісники II роду є акцепторами електронів, вони відтягують на себе електронну густину бензенового ядра, зменшуючи її в орто- і пара-положеннях. У мета-положеннях вона виявляється вищою, тому електрофільне заміщення відбувається саме в цьому положенні:

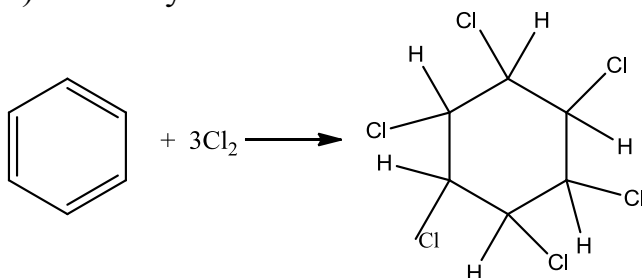


Приєднання (відбувається важче, ніж у ненасичених вуглеводнів – з бромною водою не реагує).

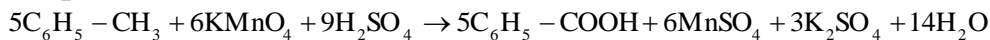
а) гідрювання



б) галогенування



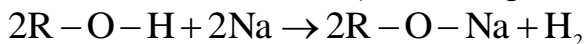
Бензенове ядро стійке проти дії окисників (розчин калій перманганату не знебарвлюється). Проте, якщо у бензеновому кільці є вуглеводневі замісники, то вони підлягають частковому окисненню в кислому середовищі, наприклад:



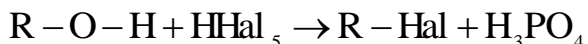
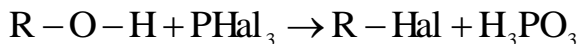
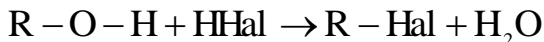
Спирти

1 Утворення алкоголятів є виявом **кислотних властивостей** спиртів (відбувається розрив O-H зв'язку)

Взаємодія з активними металами (K, Na, Mg)



2 **Заміщення гідроксильної групи** на атоми галогенів (реакція нуклеофільного заміщення S_N), реагентами в таких реакціях є: галогеноводні або галогеноводневі кислоти в присутності катализаторов, галогеніди фосфору (PCl_3 , PCl_5) тощо.

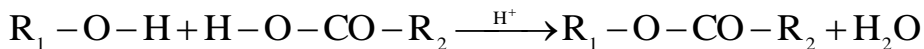


3 **Міжмолекулярна дегідратація (утворення етерів)** відбувається в м'якших умовах, ніж внутрішньомолекулярна, між молекулами одного й того ж самого спирту або різних спиртів за схемою:



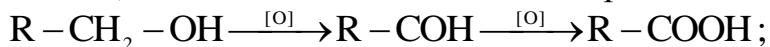
В результаті такої реакції утворюються прості ефіри (етери).

4 **Реакція естерифікації** взаємодія спиртів з органічними або мінеральними кислотами, в результаті якої утворюються естери:

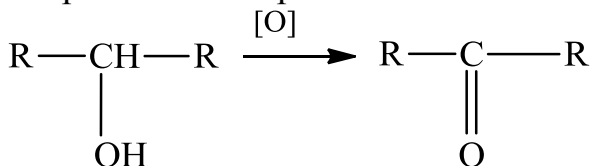


В результаті такої реакції утворюються прості ефіри (етери), *причому атом Гідрогену відщеплюється від спирту, а гідроксид від карбонової кислоти.*

6 **Окиснення:** первинні спирти окиснюються о альдегідів, як і потім окислюються до карбонових кислот:



Вторинні спирти окиснюються до кетонів:

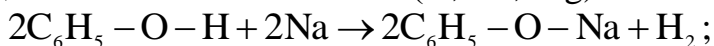


Окиснення третинних спиртів, як і подальше окиснення кетонів чи кислот, відбувається лише з розщепленням карбонового скелета атома Карбону і зумовлює утворення суміші карбонових кислот та кетонів.

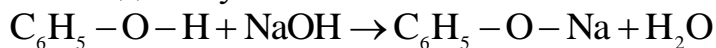
Феноли

1 Утворення фенолятів є виявом **кислотних властивостей** фенолів (відбувається розрив O-H зв'язку), які у фенолів виражені сильніше, ніж у спиртів (феноли здатні реагувати з лугами)

Взаємодія з активними металами (K, Na, Mg):

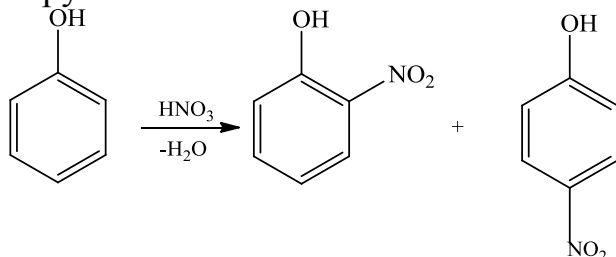


Взаємодія з лугами:

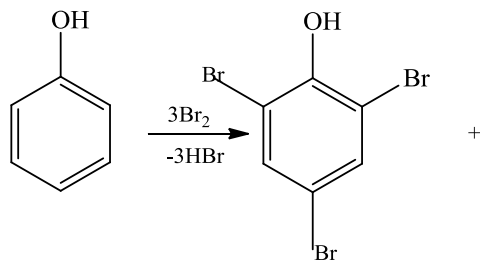


2 Заміщення у бензеновому кільці гідроксильна група є замісником I роду, отже спрямовує наступний замісник у положення орто-, пара-

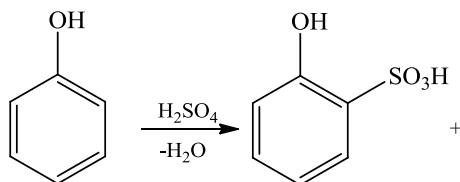
а) нітрування



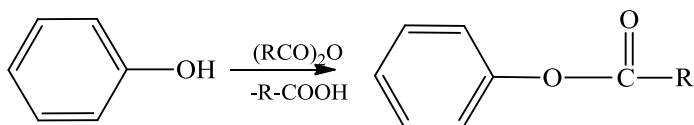
б) галогенування



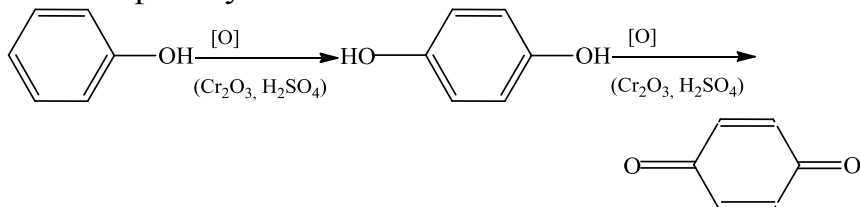
в) сульфування



3 Утворення естерів відбувається внаслідок дії на феноли ацилюючих агентів (ангідридів або галогенангідридів кислот)



4 Окиснення фенолів відбувається досить легко, навіть киснем повітря, і супроводжується зміною забарвлення. Дія такого окисника як хромова суміш призводить до окиснення фенолу за такою схемою:

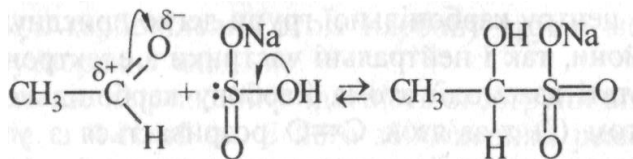


Фенол

Гідрохінон

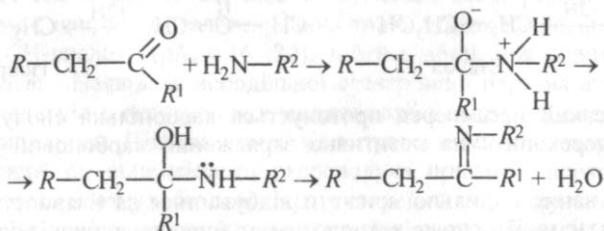
p-Бензохінон

Альдегіди та кетони



Із кетонів в реакцію вступають лише метилкетони $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{R}$ та деякі кетони циклічного ряду, наприклад циклогексанон.

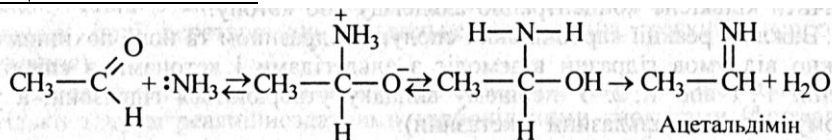
г) приєднання N-нуклеofilів (амоніаку, первинних та вторинних амінів, гідразину та його похідних гідроксиламіну та інших сполук з первинною або вторинною аміногрупою.

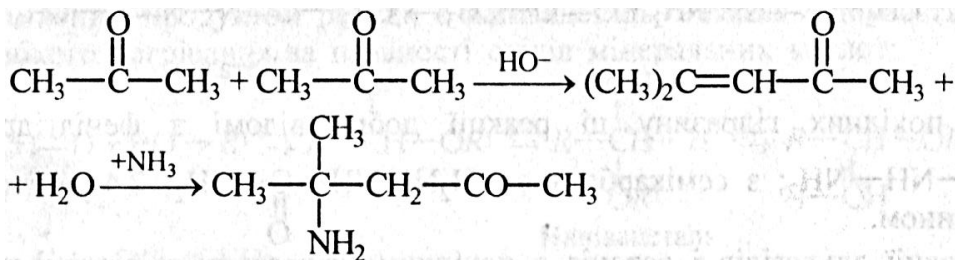


Реакція майже завжди закінчується відщепленням молекули води від продукту приєднання і утворенням сполук з подвійним зв'язком $\text{C}=\text{N}$. Нітрогеновмісні похідні карбонільної групи називають так:

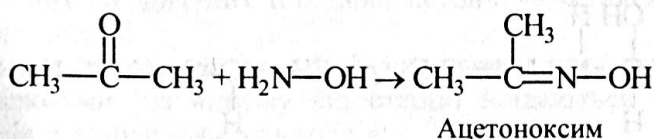
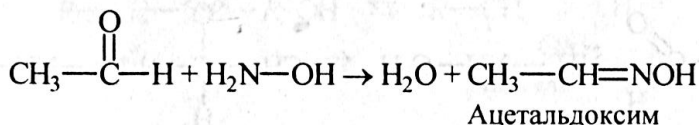
- R^2-OH — оксим
- R^2-NH_2 — гідразон
- $\text{R}^2-\text{NHC}_6\text{H}_5$ — фенолгідразон
- $\text{R}^2-\text{NHCONH}_2$ — семікарбазон

Реакція з амоніаком

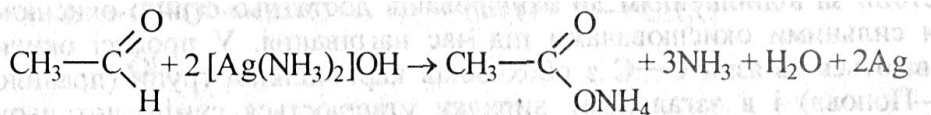




Реакція з гідроксиламіном

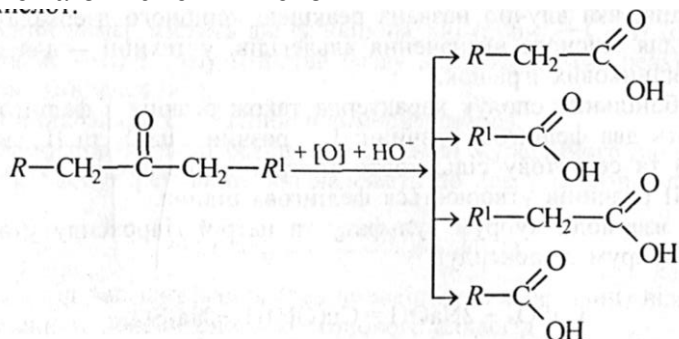


Реакції окиснення альдегідів відбувається значно легше, ніж кетонів. Під час окиснення альдегідів утворюються одноосновні карбонові кислоти. Кетони окиснюються у більш жорстких умовах з розривом карбонових зв'язків та утворенням суміші продуктів окиснення (карбонових кислот, кетону). Альдегіди окиснюються $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а кетони – ні.



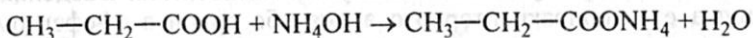
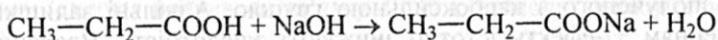
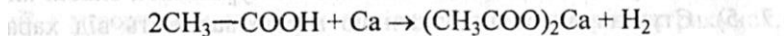
Реакція «срібного зеркала».

Схема окиснення кетонів

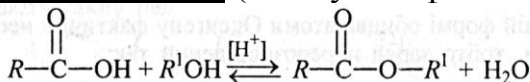


Карбонові кислоти виявляють:

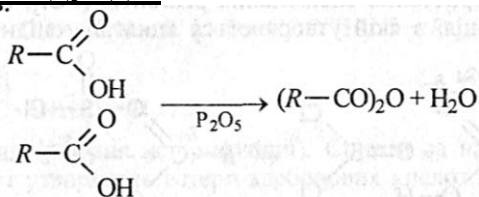
1 загальні кислотні властивості за рахунок розв'язку зв'язку між атомами Оксигену та Гідрогену карбоксильної групи при взаємодії металами, оксидами металів, основами, карбонатами, амоніаком.



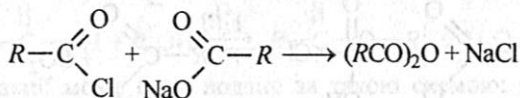
2 Реакція етерифікації (з O-нуклеофілами)



3 Утворення ангідридів

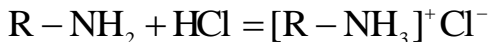


під дією галогенангідридів на солі кислот:

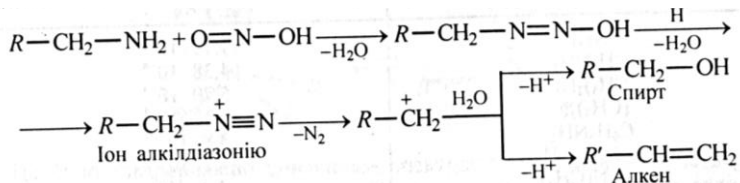


Аміни виявляють:

1 Основні властивості при взаємодії з мінеральними кислотами



2 Взаємодія з нітритною кислотою (HNO₂) первинних амінів



3 Ацилування аміногрупи

