

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

ТЕКСТИ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «**Реакційна здатність органічних сполук**»
для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – бакалавр,
денної та заочної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та
інженерія

ЗАТВЕРДЖЕНО

на засіданні кафедри хімічної інженерії та екології
Протокол № 10 від 23.05..2025 р.

КИЇВ, 2025

УДК: 547.022.1: 544.1:544.4

Тексти лекцій з дисципліни «Реакційна здатність органічних сполук» для здобувачів вищої освіти, що навчаються за освітнім рівнем – магістр, денної та заочної форми навчання спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія // укладач С. О. Кондратов. – Київ: СНУ ім. В. Даля, 2024 – 158 с.

Рецензент: д.т.н., професор І. М. Глікiна

Зміст

ЛЕКЦІЯ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ.....	5
1.1 Типи хімічних реакцій.....	5
1.2 Поняття реакційної здатності, її місце в органічній хімії.....	6
1.4. Кількісні міри оцінки реакційної спроможності.....	8
1.5 Термодинамічний і кінетичний підходи.....	11
1.6 Характеристика реакцій за швидкістю.....	18
1.7 Кінетичний та термодинамічний контроль реакцій.....	18
1.8 Поняття об експериментальних методах вивчення реакційної здатності.....	20
1.9 Фактори, що впливають на реакційну здатність.....	24
Питання для самоперевірки.....	27
ЛЕКЦІЯ 2. БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	28
2.1 Основи будови хімічних сполук.....	28
2.2 Основні типи хімічних зв'язків.....	31
2.3 Принципи утворення молекулярних орбіталей.....	32
2.4 Гібридизація орбіталей.....	34
2.5 Види зв'язків гібридизованих орбіталей.....	36
2.6 Кількісні характеристики ковалентного зв'язку.....	38
2.7 Системи з подвійними зв'язками.....	38
Питання для самоперевірки.....	46
ЛЕКЦІЯ 3. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....	48
3.1 Поняття механізмів реакції.....	48
3.2 Проміжні продукти та активні проміжні частини.....	49
3.3 Типи активних проміжних часток в органічних реакціях.....	51
3.3.1 Вільні радикали.....	52
3.3.2 Карбени та нітрени.....	54
3.3.3 Аріни.....	55
3.3.4 Молекулярні комплекси.....	56
3.3.5 Іони.....	57
3.3.6. Іон-радикали.....	57
3.4 Класифікація органічних реакцій та їх механізмів.....	60
Питання для самоперевірки.....	64
ЛЕКЦІЯ 4. ЕЛЕКТРОННІ ТА СТРУКТУРНІ ЕФЕКТИ Й РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ.....	66
4.1 Індуктивний та мезомерний ефекти. Теорія резонансу.....	66
4.2 Резонанс у карбонільній групі.....	69
4.3 Використання електронних ефектів.....	70
4.4 Кількісна оцінка електронних ефектів.....	72
4.5. Зв'язок електронних ефектів та реакційної здатності. Кореляційні рівняння.....	75
4.6 Просторові (стеричні) ефекти.....	78
Питання для самоперевірки.....	80
ЛЕКЦІЯ 5. БАЗОВІ МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ. РАДИКАЛЬНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНІ РЕАКЦІЇ.....	82
5.1 Реакції радикального заміщення.....	82
5.1.1 Способи генерації вільних радикалів.....	82
5.1.2 Механізми реакцій радикального заміщення.....	84
5.1.3 Чому реакції називаються ланцюгові?.....	85
5.1.4 Які реакції перебігають за ланцюговим механізмом?.....	86

5.1.5 Електронні ефекти і напрямок радикальних реакцій.....	87
5.1.6 Стабільні радикали.....	90
5.2 Електрофільні реакції.....	93
5.2.1 Електрофільні реагенти.....	93
5.2.2 Реакції електрофільного приєднання.....	93
5.2.3 Електрофільне заміщення в ароматичному ряду.....	97
5.2.4 Базові реакції електрофільного заміщення.....	101
Питання для самоперевірки.....	113
ЛЕКЦІЯ 6. НУКЛЕОФІЛЬНІ РЕАКЦІЇ.....	115
6.1 Нуклеофільні реагенти.....	115
6.2 Нуклеофільне приєднання за кратними зв'язками (A_N).....	115
6.3 Нуклеофільне заміщення у насиченого атома карбону.....	121
6.4 Реакції ароматичного нуклеофільного заміщення.....	126
6.5 Нуклеофільне заміщення біля карбонільного атома карбону похідних карбонових кислот.....	130
Питання для самоперевірки.....	133
ЛЕКЦІЯ 7. ВЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ.....	136
7.1 Кислотність за Бренстедом-Лоурі (протолітична теорія).....	136
7.2 Функція кислотності Гаммета.....	140
7.3 Кислоти та основи Льюїса.....	145
7.4 Суперкислоти.....	147
7.5. Супероснови.....	150
7.5 Жорсткі та м'які кислоти й основи.....	152
Питання для самоперевірки.....	155
Література.....	157

ЛЕКЦІЯ 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕОРІЇ РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ

Мета: ознайомити слухачів з

- ☑ базовими поняттями теорії реакційної здатності, її місцем в органічній хімії,
- ☑ кількісними характеристиками реакційної здатності,
- ☑ основами експериментальних методів її визначення.

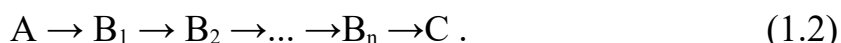
1.1 Типи хімічних реакцій

Органічні реакції зазвичай перебігають складно і містять сукупність окремих простих реакцій, які називаються *елементарними*. Базовими типами складних реакцій є такі:

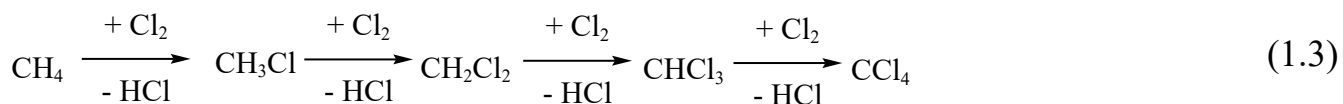
1. Послідовні (консекутивні) реакції. У них *вихідна* речовина А перетворюється спочатку на якусь *проміжну речовину* В і далі на *кінцеві продукти* С:



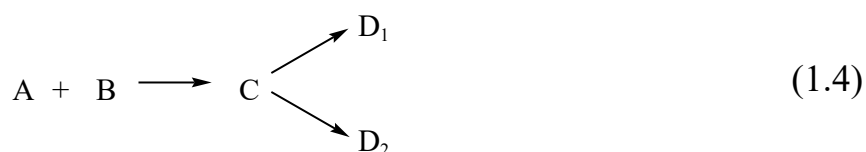
У більш складних випадках можуть існувати декілька проміжних продуктів:



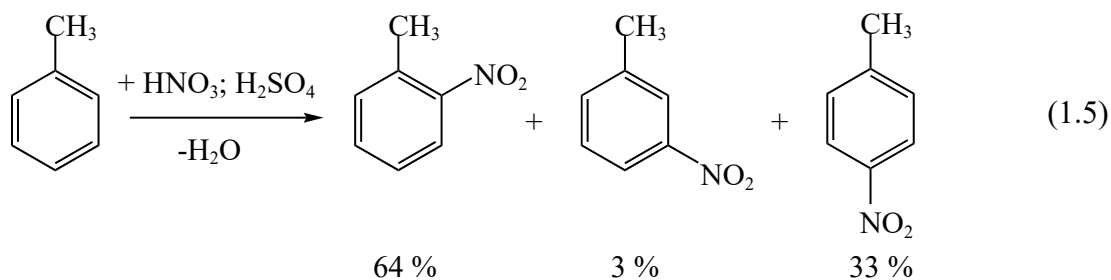
Приклад: хлорування метану, що перебігає в кілька послідовних стадій і супроводжується послідовним заміщенням одного, двох, трьох і чотирьох атомів гідрогену на хлор:



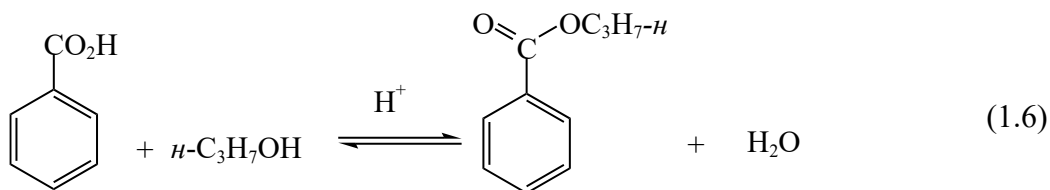
2. Паралельні реакції: реагенти А і В перетворюються на деякий проміжний продукт С, який далі перетворюється на кілька продуктів D₁ та D₂:



Приклад: отримання ізомерних мононітротолуенів під час нітрування толуену в суміші сульфатної та нітратної кислот:



3. Оборотні (рівноважні) реакції. Ці реакції можуть протікати як у прямому, так і у зворотному напрямку зі встановленням у часі рівноваги. Приклад: утворення складних естерів, наприклад, пропілового естеру бензойної кислоти під час взаємодії бензойної кислоти з пропіловим спиртом у кислому середовищі:



Характерною ознакою оборотних реакцій є встановлення рівноваги при тривалому проведенні реакції. Для того щоб зрушити рівновагу в бік продуктів, необхідно використати принцип Ле Шательє та видалити один із компонентів (наприклад воду) із зони реакції. Зазвичай органічні реакції перебігають складно і являють собою комбінації елементарних реакцій усіх трьох типів. Послідовність стадій протікання хімічної реакції називається *механізмом реакції (процесу)*

1.2 Поняття реакційної здатності, її місце в органічній хімії

Основними розділами сучасної органічної хімії є.

- Синтетична органічна хімія*, що займається синтезом і дослідженням властивостей органічних сполук;

- ☑ *фізична органічна хімія*, що займається дослідженням кінетики та механізмів органічних реакцій;
- ☑ *теоретична органічна хімія*, що займається теоретичним вивченням структури органічних сполук і шляхів реакцій методами квантової хімії (її ще називають «комп'ютерна хімія»),
- ☑ *експериментальна структурна органічна хімія*, яка займається експериментальним вивченням структури органічних речовин у різних агрегатних станах і сумішах за допомогою сучасних фізичних методів (спектральних, хроматографічних, електрохімічних тощо);
- ☑ *аналітична органічна хімія*, що займається розробкою методів кількісного та якісного аналізу органічних сполук та їхніх сумішей.

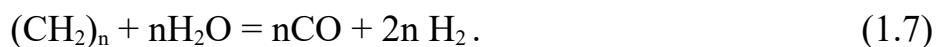
Для всіх розділів органічної хімії виняткову важливість відіграє поняття реакційної здатності сполук. На відміну від більшості реакцій неорганічної хімії органічні реакції протікають досить повільно і, як правило, неоднозначно.

Під *реакційною здатністю* в хімії розуміється міра того, наскільки легко речовина вступає в ту чи іншу хімічну реакцію. Речовина може брати участь у реакції окремо або в комбінації з іншими сполуками, Процес взаємодії супроводжується вивільненням *енергії протікання хімічної реакції*

Міри реакційної здатності можуть бути *якісними та кількісними*. Якісна міра вказує, чи відбувається під час взаємодії помітною мірою зміна речовини або характеристик процесу. Наприклад, натрій бурхливо реагує з водою з виділенням великої кількості тепла, аж до вибуху. Це вказує, що натрій має високу реакційну здатність щодо взаємодії з водою. З іншого боку, поліетилен не виявляє жодних ознак взаємодії з водою за кімнатної температури: воду можна зберігати протягом дуже тривалого часу в посуді з поліетилену без жодних змін. Тобто, при кімнатній температурі поліетилен має низьку реакційну здатність до взаємодії з водою. Кількісні міри будуть розглянуті у 1.3.

Відмітимо, що реакційна здатність може змінюватися зі зміною *умов взаємодії*. Наприклад, натрій й воду у замороженому стані при температурі

рідкого нітрогені (-196°C) можна сумісно зберігати як завгодно довго, а поліетилен при температурі вище за 800°C буде реагувати швидко з водяною парою з утворенням оксиду карбону і водню за умовним рівнянням:



Таким чином, реакційна здатність завжди умовною, вона залежить від умов проведення процесу. Тому порівнювати реакційну здатність декількох речовин коректно порівнювати лише для той же самої реакції й у тих же самих умовах.

1.4. Кількісні міри оцінки реакційної спроможності

Конверсія. Оскільки хімічні реакції перебігають в часі, за кількісні міри оцінки реакційної здатності можна використовувати часову характеристику перебігу реакцій: *конверсію (ступень перетворення)*. Вона визначається як частина вхідної речовини, яка прореагувала в даних умовах у частках або у відсотках від вихідної кількості або концентрації:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (1.8)$$

C_0 , C — початкова та поточна концентрації речовини, що реагує (в моль/л або моль/кг).

Замість концентрації можна використовувати кількість речовини в молях

$$\eta = \frac{M_0 - M}{M_0} \cdot 100\%, \quad (1.9)$$

M_0 і M — кількість вхідного реагенту, що завантажено в реакцію і залишилось через певний заданий час.

Зручність конверсії пов'язано з тим, що це — безрозмірна величина. Але для коректності завжди слід вказувати, за який час досягнута конверсія.

Якщо в реакції бере участь декілька речовин й вони використовуються у нестехіометричних співвідношеннях, конверсію розраховують по реагенту, який

знаходиться в *недостатній кількості* в порівнянні з іншими. Цій реагент називають *базовим*.

Оскільки конверсія залежить від часу перебігу реакції, за міру реакційної здатності можна використовувати час досягнення певного ступеню перетворення, частіше за все, 50-відсоткового. Ця величина називається *період напів перетворення* і позначається, як $t_{1/2}$ або $\tau_{1/2}$. Для розрахунку цієї величини необхідно мати залежність ступеня перетворення від часу, по якій можна графічно її визначити

Приклад. В деяку реакцію, що перебігає у розчині було завантажено 1,2 моль/л базового реагенту. В процесі реакції відбирали проби реакційної маси і визначали поточну концентрацію реагенту (табл. 1.1). Розрахувати період напів перетворення.

Таблиця 1.1 — Залежність поточної концентрації реагенту від часу

t , год	0	1	2	3	5
C , моль/л	1,2	0,75	0,52	0,35	0,25

Рішення. За даними табл. 1.1 розраховуємо у кожній точці ступінь перетворення за рівнянням (1.9). Концентрація у початковий момент часу: $C_0=1,2$ моль/л, відповідно, початкова конверсія 0%. Конверсія при $t = 1$:

$$\eta_1 = \frac{1,2 - 0,75}{0,75} \cdot 100\% = 37,5\%$$

Аналогічно розраховуємо ступінь перетворення в усіх інших точках (табл.1.2)

Таблиця 1.2 — розрахунок ступеню перетворення

t , год	0	1	2	3	5
η , %	0	37,5	56,5	70,8	79,2

За даними набл. 1.2 будуємо графік. (рис. 1.1). З графіку знаходимо, що період напів перетворення $t_{1/2} = 1,7$ год.

Очевидно, чим менше час напів перетворення, тим вище реакційна здатність.

Вихід. Селективність. В органічному синтезі, наряду с конверсією, для характеристики перебігу реакцій використовують *вихід продукту*. Як правило в органічних реакціях утворюється декілька продуктів. При цьому слід розрізняти такі випадки:

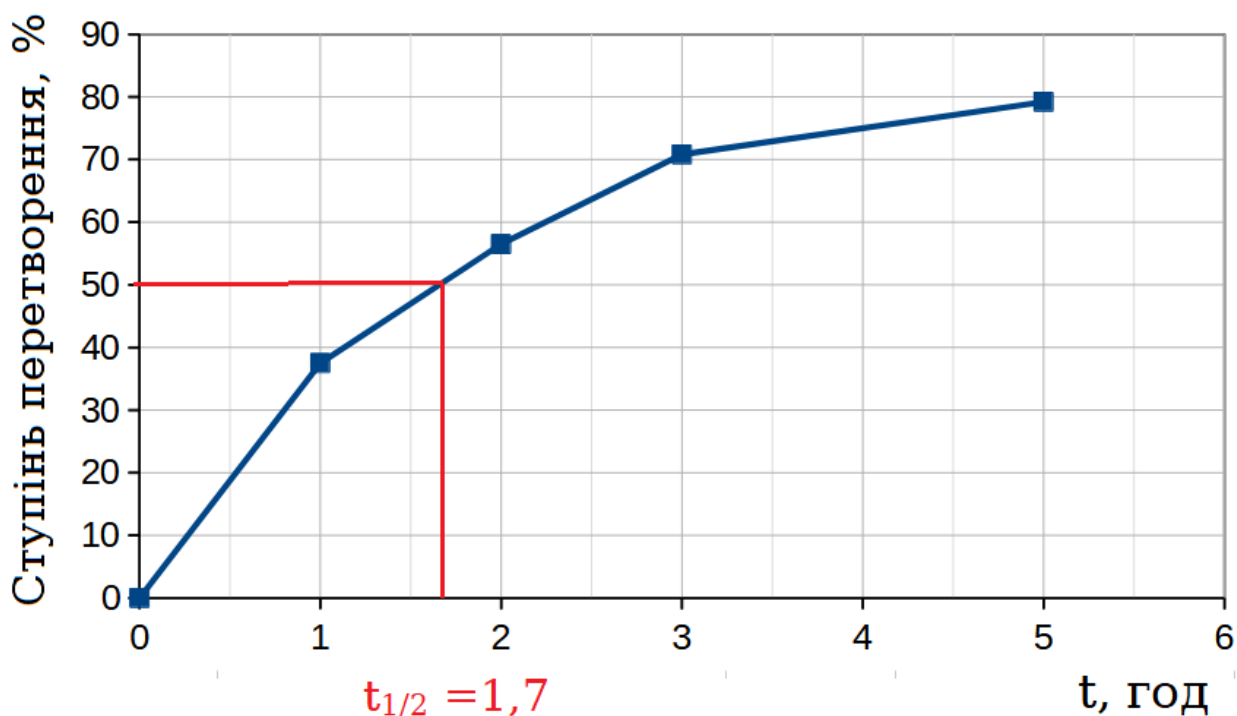
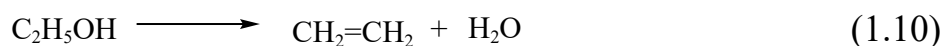


Рис. 1.1 — Находження ступеню напів перетворення

а) В системі перебігає єдина реакція, у якої утворюються декілька продуктів. Прикладом може бути реакція дегідратації етанолу:



В ней в одній реакції одночасно утворюються 2 продукти: етилен і вода, в стехіометичних кількостях. Продукт який цікавить дослідника (в даному випадку етилен) називається *цільовим продуктом*, а другий продукт, що утворюється за цією реакцією, називається *супутнім продуктом*.

б) В системі перебігають декілька реакцій одночасно. Прикладом може бути реакція нітрування (1.5), де одночасно перебігає взаємодія по 3

положенням толуену з утворенням 3 ізомерів нітротолуену. У такому випадку один з продуктів вважається *цільовим*, а інші — *побічними*. Наприклад в реакції (1.5) найбільший практичний інтерес має 4-ізомер, що утворюється в кількості 33 %, а інші ізомери слід розглядати, як побічні. При цьому вода, що утворюється за реакцією нітрування для усіх трьох ізомерів, є супутнім продуктом.

Якщо в хімічному процесі перебігають декілька реакцій з утворенням різних продуктів, то говорять, що процес перебігає *не селективно* (не вибірково). *Мірою селективності* може служити *вихід* цільового продукту, який визначається, як співвідношення кількості молів продукту, що реально отриманий в процесі, до кількості, що слід очікувати теоретично за рівнянням реакції:

$$p = \frac{M_{\phi}}{M_{теор}} \cdot 100 \% \quad (1.11)$$

Вихід збігається з конверсією *тільки в разі коли у системі протікає єдина реакція*. Повну селективність прийнято вимірювати при повній (100 %-ній) конверсії. Оскільки вихід і конверсія пов'язані один з одним, вихід також може служити мірою реакційної здатності.

Слід мати на увазі, що в синтетичній органічній хімії вихід використовують частіше за селективність, як правило, після виділення цільового продукту з реакційної маси. У такому випадку невраховані втрати речовини у процесі виділення, тому результати можуть бути суттєво заниженими. Краще визначати кількість безпосереднє в реакційній масі за результатами визначення концентрації продуктів в системі.

1.5 Термодинамічний і кінетичний підходи

Нині у фізичній органічній хімії використовуються два кількісні підходи до вивчення хімічних реакцій — термодинамічний і кінетичний.

Термодинамічний підхід описує енергетику процесів і явищ у сталому (стаціонарному) стані. *Він не використовує час серед змінних!* Сутність термодинамічного підходу: на основі експериментальних даних щодо теплот і ентропій згоряння або утворення органічних речовин та їхньої теплоємності можна розрахувати зміни вільної енергії (ΔG) реакції, яка вивчається.

За знаком зміни вільної енергії можна судити про можливість перебігу реакції:

- ☑ якщо $\Delta G < 0$, то реакція можлива,
- ☑ якщо $\Delta G > 0$, то реакція в даних умовах неможлива.

Це може бути наочно проілюстровано графічно за допомогою енергетичної діаграми (рис. 1.2)

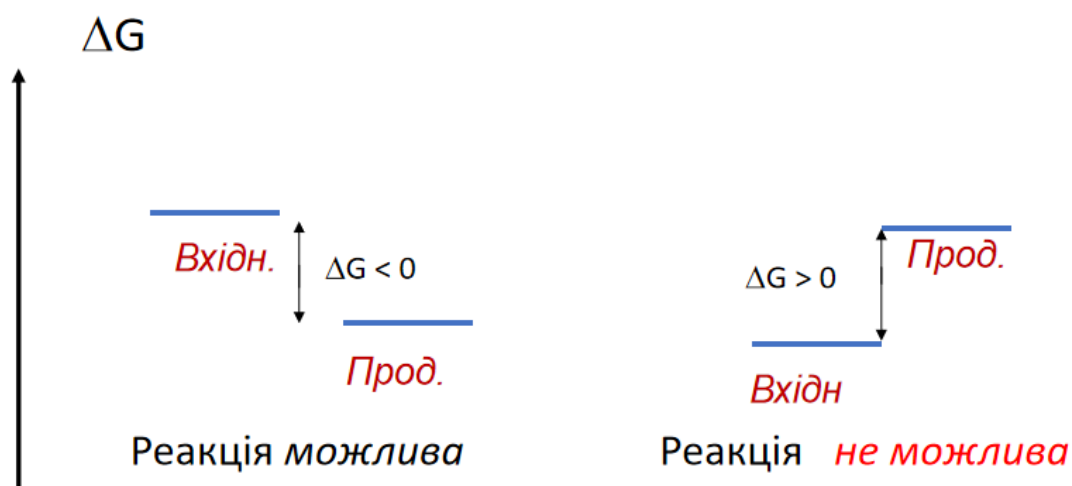


Рисунок 1.2 — Енергетична діаграма реакції

На енергетичній діаграмі наведені випадки ΔG в залежності від енергії вхідних і кінцевих продуктів. Вона показує, що для можливого перебігу реакцій необхідно, щоб енергетичний рівень продуктів реакції був нижчим за енергетичні рівні продуктів. Більш детально з термодинамікою хімічних реакцій можна ознайомитися в курсі фізичної хімії.

Можливість протікання реакції в термодинамічному підході *нічого не говорить про її швидкість за даних умов*. Наприклад реакція синтезу аміаку при кімнатній температурі має $\Delta G = -16,7$ КДж/моль. Однак за цієї температури швидкість реакції настільки низька, що її можна вважати нульовою.

Кінетичний підхід ґрунтується на законах хімічної кінетики — науки про швидкості та механізми хімічних реакцій. Хімічна кінетика займається вивченням закономірностей протікання реакцій у часі та чинників, які на них впливають. По суті справи вона вивчає реакційну здатність і слугує доповненням термодинамічного підходу.

У результаті кінетичних експериментів отримують таблицю значень у різні моменти часу від початку спостереження концентрацій реагентів, продуктів, проміжних речовин. Графічне представлення цих таблиць — кінетичні криві, що будують у координатах час-концентрація або час-ступінь перетворення.

Швидкість хімічної реакції. Найважливішим поняттям хімічної кінетики є швидкість хімічної реакції. Вона визначається як похідна від молярної концентрації за часом:

$$r = \frac{dC}{dt}. \quad (1.12)$$

Її розмірність у системі СІ: *моль/(л·с)* або *кмоль/(м³·с)*. Замість секунд після перерахунку можна використовувати інші одиниці часу: хвилини й години.

На рис. 1.3, 1.4 подано графічну інтерпретацію швидкості. З визначення похідної, швидкість — це тангенс кута нахилу дотичної кінетичної кривої в даній точці. При цьому для вихідних реагентів швидкість у нас завжди менша за нуль, оскільки концентрація продуктів зменшується, і похідна стає від'ємною, а для кінцевих продуктів швидкість завжди позитивна, оскільки кінетичні криві тільки зростають.

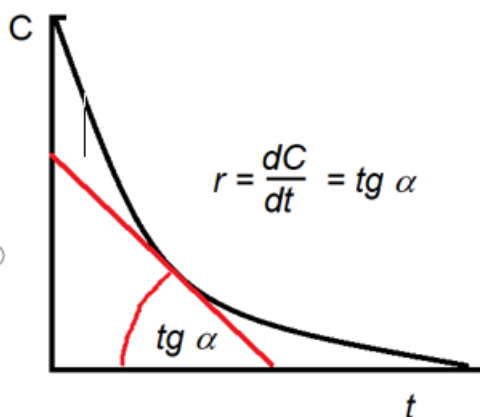


Рисунок 1.3. Графічна інтерпретація швидкості реакції

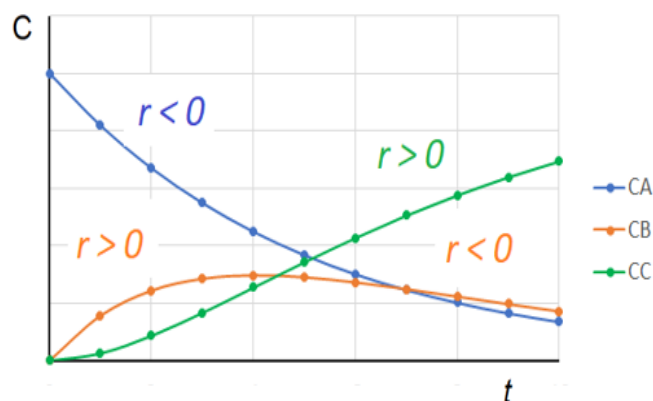


Рисунок 1.4 — Кінетичні криві й знаки швидкості для послідовної реакції $A \rightarrow B \rightarrow C$

У разі проміжних продуктів кінетична крива спочатку зростає, потім проходить через максимум, а потім починає зменшуватися (рис. 1.4). Тому швидкість на початковій ділянці (ділянці накопичення) більша за нуль, а , на ділянці витрачання після проходження максимуму стає меншою за нуль. Таким чином кінетичні криві вже самі по собі несуть суттєву інформацію про реакцію та реакційну здатність.

Залежність швидкості від концентрації реагентів. Швидкість хімічної реакції залежить від концентрації вихідних речовин, що реагують, відповідно до *закону діючих мас* швидкість пропорційна добутку концентрації вихідних речовин у деяких степенях m та n :

$$r = k \cdot C_A^m \cdot C_B^n, \quad (1.13)$$

Коефіцієнт пропорційності k має назву *константи швидкості* або *питомої швидкості*. Сенс цієї величини: *швидкість за одиничних концентрацій реагентів*.

Показники m та n називаються *порядками реакції за реагентами A та B*. Їх сумарне значення називається *сумарним або загальним порядком реакції*.

Експериментально виявлено, що в більшості органічних реакцій порядки за реагентами найчастіше набувають невеликих цілочисельних значень (0; 1 або

2). Іноді трапляються дробові й навіть негативні порядки. Вони свідчать однозначно, що досліджувана реакція — складна (протікає в кілька стадій). Разом з тим, зазначені цілочисельні порядки *аж ніяк не означають, що реакції — прості та протікають в одну стадію (тобто, є елементарними)*, оскільки такі порядки трапляються й у складних реакцій.

Реакції першого порядку. Диференціальне рівняння кінетики має вигляд:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A. \quad (1.14)$$

Інтегрування (1.14) при початковій умові: $C_A(t=0) = C_A^0$:

$$C_A = C_A^0 \cdot \exp(-k \cdot t). \quad (1.15)$$

Рівняння (1.15) можна привести до лінійного виду шляхом логарифмування:

$$\ln(C_A) = \ln(C_A^0) - k \cdot t. \quad (1.16)$$

Тангенс кута нахилу залежності (1.16) є константою швидкості першого порядку. Розмірність цієї величини в системі СІ: 1/с. Можна використовувати й інші одиниці часу: 1/хв, 1/год. На практиці за (1.16) можна розрахувати константи швидкості графічним або аналітичним методами. З (1.16):

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{C_A^0}{C_A}\right) = -\frac{1}{t} \cdot (1 - \eta_A), \quad (1.17)$$

де η_A — ступінь перетворення.

За експериментальними даними для серії точок за формулою (1.17) розраховують серію з n значень констант швидкості при ступенях перетворення від 10 до 80-85 %. За істинне значення приймають середнє значення константи:

$$\bar{k} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n k_i, \quad (1.18)$$

Паралельно розраховують стандартне відхилення σ_k , що характеризує розкид значень констант:

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (k_i - \bar{k})^2}{n-1}}. \quad (1.19)$$

В органічній хімії дуже поширені реакції другого порядку: $A + B = C + D$.

Їх кінетика описується диференціальним рівнянням:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B \quad (1.20)$$

Для цих реакцій можливі два випадки: коли концентрації реагентів різні ($C_A \neq C_B$) або однакові ($C_A = C_B$). У першому випадку інтегрування (1.20) дає:

$$k = \frac{1}{(C_A^0 - C_B^0) \cdot t} \cdot \ln \frac{C_B^0 \cdot C_A}{C_A^0 \cdot C_B}. \quad (1.21)$$

В другому випадку після інтегрування вираз для константи швидкості має вид:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} \right) \quad (1.22)$$

Розмірність констант швидкості 2-го порядку в системі СІ: $\left[\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right]$

Особливості реакцій 1 порядку: ступінь перетворення в них за однакові проміжки часу від початку реакції не залежить від початкової концентрації реагенту. Це впливає з їх розмірності. На відмінність від них, розмірності констант швидкості іншого порядку *залежать* від концентрації реагентів. Тому ступінь перетворення в них буде залежить не тільки від тривалості, але й від початкової концентрації реагенту.

Для реакцій першого порядку період напів перетворення пов'язаний з константою швидкості простим співвідношенням:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (1.23)$$

Реакцію другого порядку можна перетворити на реакцію першого порядку, якщо використовувати значний (не менше, ніж 20-кратний) надлишок

другого реагенту. У цьому випадку зміною цього реагенту в ході реакції можна нехтувати. У цьому випадку рівняння (1.20) можна записати:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k \cdot C_A \cdot C_B = (k \cdot C_B^0) \cdot C_A \approx k' \cdot C_A \quad (1.24)$$

Величина $k = k' \cdot C_B^0$ називається *ефективною константою швидкості першого порядку*.

Ще одною характеристикою реакційної здатності може бути *початкова швидкість реакції*, r_0 , яка може бути отримана, як похідна до кінетичній кривій у точці часу $t=0$. Її можна розрахувати з наступних міркувань. Як правило, на початковій ділянці кінетичних кривих залежність концентрації від часу добре описується лінійним рівнянням:

$$C_A \approx a_0 + a_1 \cdot t \quad (1.24)$$

Кутовий коефіцієнт цієї залежності є шуканою початковою швидкістю:

$$r_0 = \left(\frac{dC_A}{dt} \right)_{t=0} = \frac{d}{dt} (a_0 + a_1 \cdot t)_{t=0} = a_1 \quad (1.25)$$

Початкова швидкість грає важливу роль в каталітичних і ферментативних реакціях, де часто утворюються побічні продукти, що змінюють активність каталізатору і спотворюють загальну картину. Тому початкова швидкість описує неспотворену картину на початковій ділянці часу, де ще немає помітного впливу побічних продуктів.

1.6 Характеристика реакцій за швидкістю

Для загальної класифікації реакцій за швидкістю використовують час напів перетворення ($\tau_{1/2}$). За його величиною прийнято розділяти хімічні органічні реакції на:

дуже швидкі ($\tau_{1/2}$ порядку 10^{-10} — 10^{-5} с.) Це — реакції протонування-депротонування, солеутворення, комплексоутворення, нейтралізації, а також деякі ланцюгові радикальні реакції

швидкі ($\tau_{1/2}$) порядку 10^{-4} — 10 с.). Сюди відносяться певні реакції за участь вільних радикалів, а також ряд каталітичних реакцій.

Процеси з помірною швидкістю ($\tau_{1/2}$) порядку 1 — 600 хв.). До цієї групи відноситься більшість органічних реакцій.

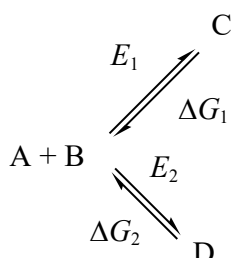
Повільні процеси ($\tau_{1/2}$) більше за 10-20 год.).

Такий розподіл, незважаючи на його умовний характер, свідчить, що реакційна здатність може змінюватися у дуже широких границях. Однією з основних задач органічної хімії є керування реакційною здатністю: її збільшення для бажаних реакцій та придушення для небажаних.

1.7 Кінетичний та термодинамічний контроль реакцій

Серед складних багатостадійних органічних реакцій існують такі, в яких усі процеси можуть бути рівноважними. У таких системах, в залежності від температури процесу, можуть створюватися різні продукти.

Розглянемо схему процесу паралельного рівноважного утворення з тих же самих реагентів двох різних продуктів:



У цієї схемі E_1, E_2 - енергії активації створення продуктів С и D, $\Delta G_1, \Delta G_2$ – вільні енергії реакцій утворення цих продуктів. Часто реалізується такий випадок, що для однієї з реакцій, наприклад, утворення С, енергія активації менше, а вільна енергія — більше, ніж для D (нагадаємо, що величина ΔG є від'ємною). Це зображено на енергетичній діаграмі (рис. 1.5). Тоді, внаслідок меншої енергії активації реакції утворення С швидкість його утворення буде вище за швидкість утворення продукту D, й на короткому часовому інтервалі серед продуктів буде домінувати С. Така ситуація носить назву *кінетичного контролю реакції*. На великому інтервалі часу, однак, тобто

при встановленні рівноважного стану, внаслідок меншої величини ΔG_2 для реакції утворення D константа рівноваги утворення цього продукту вище, ніж для C. Тому в умовах встановлення рівноваги основним продуктом реакції становиться D. Це носить назву термодинамічного контролю.

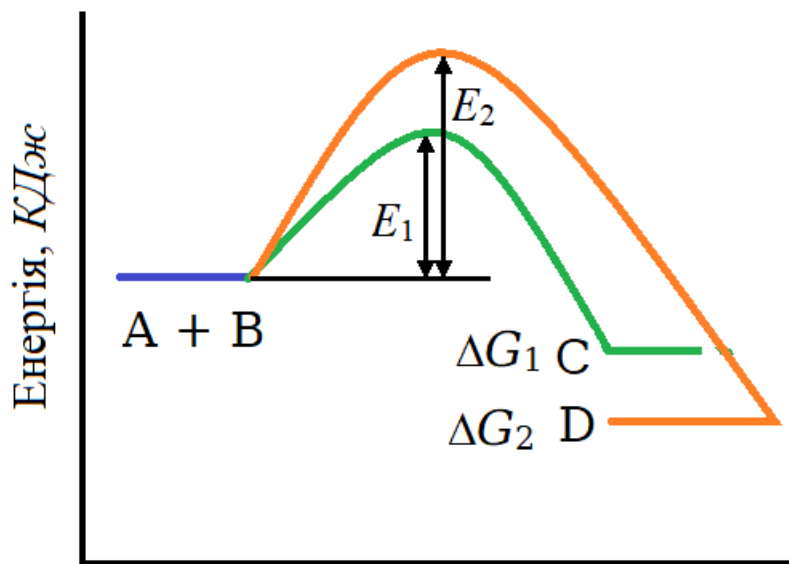
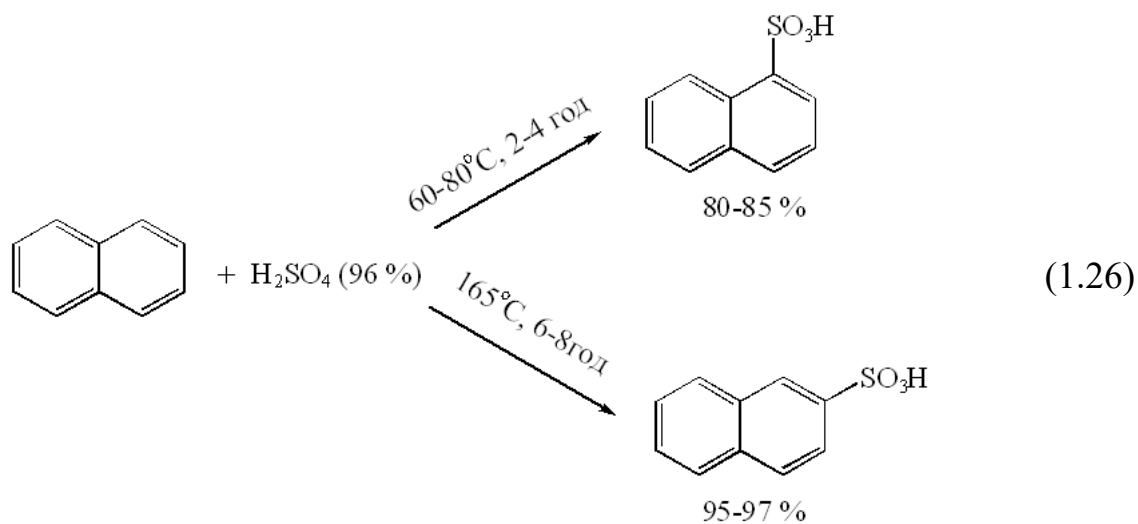


Рисунок 1.5 — Енергетична діаграма для кінетичного і термодинамічного контролю.

Таким чином, проводячи рівноважні процеси наведеного типу в умовах невеликого часу і м'яких умовах, можна отримати поширеність у суміші продукту кінетичного контролю. Якщо процес проводити протягом тривалого часу (й при підвищенні температури для прискорення утворення рівноважного стану) — у суміші буде домінувати продукт термодинамічного контролю.

Це знаходить застосування в органічному синтезі, у тому числі — у промисловості. Наприклад при сульфюванні нафталену у концентрованій сульфатній кислоті при температурі $\sim 70-80^\circ\text{C}$ протягом 1-2 год. утворюється суміш 1-нафталенсульфо кислоти й 2-нафталенсульфо кислоти, що містить 80-85 % 1-ізомеру. При проведенні сульфювання при 165°C протягом 6-8 год. ця суміш вже містить до 95-97% 2-ізомеру:



1.8 Поняття об експериментальних методах вивчення реакційної здатності

Вивчення реакційної здатності базується на експериментальних дослідженнях, що засновані на вимірюваннях зміни в процесі хімічних реакцій кількості або концентрації вхідних речовин, кінцевих продуктів і за можливості, проміжних речовин. Нині в арсеналі хіміків-органіків наявна значна кількість методів досліджень. Не претендуючи на повноту, розглянемо деякі найбільш важливі з них.

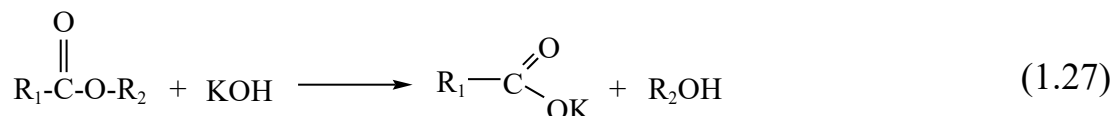
Методи препаративної органічної хімії засновані на проведенні той же самої реакції для серії вхідних речовин в однакових умовах (при той же самій температурі, тиску, тривалості процесу, розчиннику, каталізаторі і т. д.) з подальшим виділенням продуктів і визначення їх кількості. В результаті можна отримати інформацію стосовно виходів той же самої реакції для різних речовин і робити якісні ряди відносної реакційної здатності.

Методи фізико-органічної хімії, що засновані на більш детальних дослідженнях кінетики та механізмів органічних реакцій з вимірюванням зміни з часом концентрацій реагентів, кінцевих і проміжних продуктів в залежності від широкого кола факторів: температури, каталізаторів, розчинників, домішок

інших речовин і т. д. Основна проблема — це визначення концентрацій речовин.

Для цього використовують:

а) методи хімічного аналізу, що засновані на специфічних методах визначення концентрацій. Наприклад в реакціях лужного гідролізу естерів:



спостерігається витрата їдкого калі, концентрація якого легко може бути знайдена титруванням. Для цього з реакційного розчину треба відібрати певну аліквоту, зупинити реакцію шляхом додання контрольованого надлишку титрованого розчину соляної кислоти і титруванням розчином лугу залишкової концентрації кислоти. Такий метод носить назву *метод відбору проб*.

б) фізико-хімічні методи аналізу, що засновані на вимірюванні властивостей, що пов'язані кількісно з концентрацією. До цих методів відносяться:

- ☑ *електрохімічні методи*: потенціометрія, що заснована на вимірюванні різниці потенціалів розчину і стандартного електроду, кондуктометрія, що заснована на вимірюванні електропровідності розчинів, полярографія, що вимірює різниці потенціалів між розчином і ртуттю, що капає у розчин;
- ☑ *оптичні методи*: фотоколориметрія, що заснована на вимірюванні поглинання світла розчинами, нефелометрія, що заснована на вимірюванні поглинання світла колоїдними системами, рефрактометрія, що заснована на вимірюванні куту заломлення світла розчинами, та ін. Характеристики, що вимірюються оптичними методами, що кількісно пов'язані з концентрацією певних речовин;
- ☑ *хроматографічні методи*, що засновані на процесах адсорбції-десорбції речовин пористими твердими речовинами або на розподілі їх рідкими речовинами, що адсорбовані. Зараз це — основні методи розділення

складних сумішей органічних речовин і визначення їх складу. Розрізняють такі основні типи хроматографії: газова і газо-рідинна (розділення відбувається у потоці інертного газу) і рідинна хроматографія високого тиску (розподіл відбувається у рідкій фазі). Особової уваги заслуговує метод хромато-мас-спектрометрії, що дозволяє не тільки розділити суміші і визначити кількість компонентів, але й визначити з високою точністю їх молекулярну масу.

☑ Спектральні методи, що засновані на вивченні спектру речовини: залежності поглинання випромінювання від його частоти або довжини хвилі. В залежності від частоти випромінювання розрізняють:

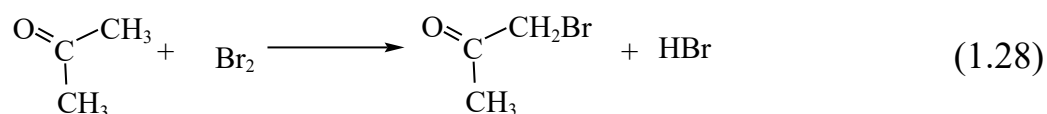
- спектроскопію у видимій та ультрафіолетовій області,
- спектроскопію в інфрачервоній області,
- радіоспектроскопію в області радіочастот речовини, що поміщають в сильне магнітне поле. Сюди відносять спектроскопію ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Радіоспектроскопічні методи дозволяють визначати структуру органічних сполук та їх концентрації.

Усі сучасні аналітичні прилади містять, як частини, комп'ютери, що дозволяє значно полегшити трудомістку обробку результатів аналізу, яка вимагає великої кількості обчислень.

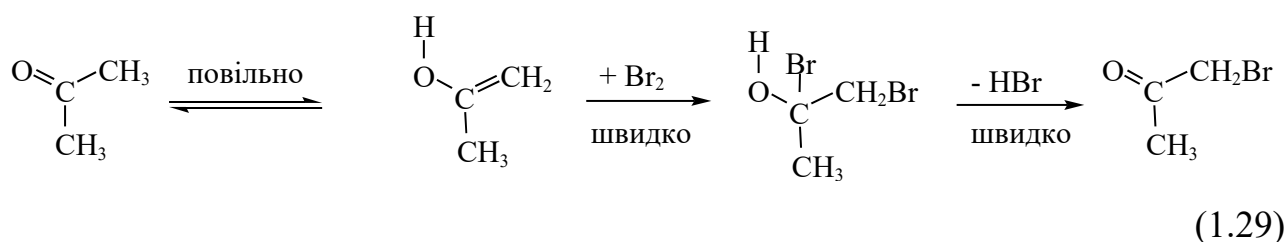
Кінетичний ізотопний ефект. Для встановлення механізмів реакцій в органічній хімії часто використовують ізотопи, частіше за все- ізотоп гідрогену дейтерій. В основі ефекту лежить той факт, що міцність зв'язку між двома атомами залежить від їхньої маси. Тому заміна атома на його ізотоп призводить до того, що міцність зв'язку небагато, але все ж помітно змінюється. Найсильніше цей ефект виражається під час заміни протона на дейтерій, оскільки в цьому випадку відносна різниця мас становить 100 %. Зв'язок C-D міцніший за зв'язок C-H, тому, якщо в перехідному стані ці зв'язки зачіпаються, дейтерій-заміщені речовини реагують повільніше. Спостережувану при цьому

відмінність у швидкості реакції називають *кінетичним ізотопним ефектом* і виражають співвідношенням констант швидкості k_D/k_H .

Вивчення відносної швидкості реакцій за участю дейтерозаміщених дозволяє надійно встановити, чи є стадія заміщення атомів гідрогену такою, що лімітує процес. Якщо це так — швидкість реакції з дейтерозаміщеним зменшує швидкість реакції у порівнянні з гідрогеновою сполукою. Наприклад було встановлено, що швидкість бромовання ацетону:



не залежить від концентрації бромованого. При цьому наявний значний ізотопний ефект дейтерію (~7). Це свідчить, що стадією, яка лімітує процес, є утворення таутомеру ацетону, який далі швидко реагує з бромом:



Даний стислий огляд не дозволяє більш детально зупинитися на будові та принципів роботи кожного з методів. Більш повну інформацію про методи можна знайти у літературі.

1.9 Фактори, що впливають на реакційну здатність

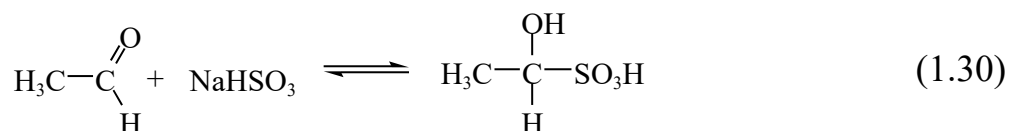
В органічних реакціях як правило беруть участь декілька компонентів. Серед них можна виділити такі:

Реагенти — найбільш загальне позначення речовин, що беруть участь в реакціях для отримання цільових продуктів. Для зручності, з позиції хімічного перетворення реагуючи речовини інколи умовно ділять на субстрат і реагент. Під субстратом розуміють вхідні органічні речовини, перетворення яких приводить до утворення цільових продуктів. Тобто, субстрат - це об'єкт

перетворення (речовина, що атакується). Субстратом, як правило, вважають молекулу, яка надає атом вуглецю для нового зв'язку.

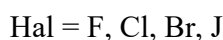
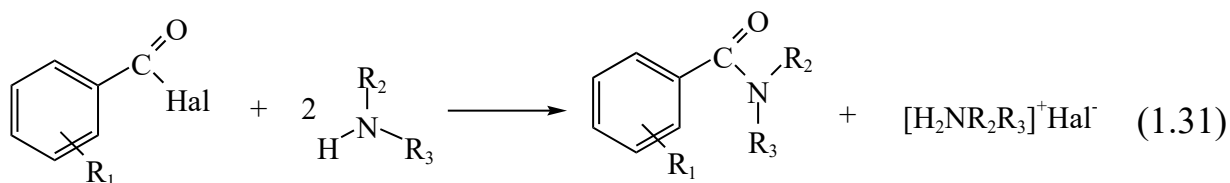
Під реагентом розуміють неорганічні або органічні речовини, які взаємодіють з субстратом з утворенням цільових продуктів. Тобто, реагент — це речовина, що атакує

Приклад: реакція приєднання гідросульфїту натрію до альдегідів



В цій реакції відбувається модифікація органічної молекули — оцетальдегіду, під дією неорганічного реагенту. При цьому оцетальдегід надає атом вуглецю для утворення нового зв'язку. Тому молекула альдегіду є субстратом, а молекула гідросульфїту — реагентом.

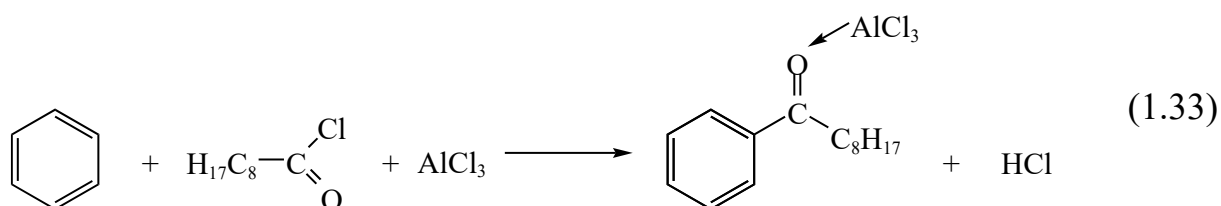
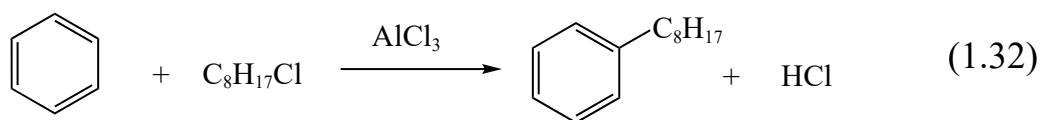
Відмітимо, що розділення речовин, що реагують, на субстрат і реагент в більшості реакцій є умовним і визначається тим, реакційний центр якої молекули більш цікавить дослідника. Наприклад в реакції амінолізу галогенангідридів карбонових кислот:



дослідника може цікавити реакційна здатність карбонільної групи. У цьому випадку доцільно вважати галогенангідрид субстратом, а амін — реагентом. З іншого боку, якщо дослідник вивчає реакційну здатність атому нітрогену аміногрупи — доцільно вважати за субстрат ароматичний амін, а галогенангідрид вважати реагентом. Для запобігання плутанини у наукових статтях прийнято встановлювати, що є субстратом і реагентом у кожному конкретному випадку.

Каталізатори- речовини, що використовують для прискорення реакцій, але які самі при цьому не витрачаються. Як правило, каталізатори використовують у кількості 1-10 % мольних від кількості базового реагенту (того, чия мольна кількість є найменшою). Але це не є обов'язковим. Наприклад реакцію нітрування (1.5) проводять у середовищі концентрованої сульфатної кислоти, яка в цій реакції не витрачається і грає роль каталізатору, але її кількість є більшою, ніж кількість реагентів.

Промотори — речовини, що використовуються для прискорення реакцій за рахунок утворення активних сполук з одним з реагентів. При цьому вони самі витрачаються. Часто ті ж самі сполуки у схожих реакціях можуть грати різну роль. Прикладом можуть бути реакції алкілування (1.32) і ацилювання (1.33) бензену у присутності безводного хлориду алюмінію. У відсутності $AlCl_3$ обидва процеси не перебігають. Але в реакції алкілування бензену $AlCl_3$ використовується у кількості до 0,1 % моль і грає роль каталізатору і відбувається його повна регенерація. У схожій реакції ацилювання бензену (1.33) також спостерігається утворення зв'язку C-C і відщеплення HCl , але при цьому не відбувається регенерації хлориду алюмінію: він зв'язується у міцний комплекс з карбонільною групою продукту, внаслідок чого $AlCl_3$ виводиться з реакції. Тому для успішного перебігу використовують стехіометричні кількості цієї речовини, яка виступає не як каталізатор, а як промотор.



Розчинники. Органічні реакції як правило проводять в середовищі розчинників. Інколи розчинником може бути один з реагентів. Дослідження показують, що розчинники грають важливу роль у перебігу реакцій і можуть сильно впливати на реакційну здатність.

Виходячи з цього, можна виділити групи факторів, що впливають на реакційну здатність органічних сполук:

а) Внутрішні фактори — будова сполук, що беруть участь в реакції, включаючи не тільки вхідні, але й проміжні речовини і активовані комплекси,

б) Зовнішні фактори: природа розчинників, каталізаторів промоторів, фізичні впливи.

Ці фактори слід розглядати системно, тобто у взаємозв'язку один з одним, розглядаючи органічні реакції, як складні системи, що створюють цілісності у взаємозв'язку їх складових частин.

Питання для самоперевірки

1 Яки типи хімічних реакцій Ви знаєте? Наведіть приклад реакцій кожного типу.

2 Надайте визначення поняттю «реакційна здатність». Які кількісні міри реакційної здатності Ви знаєте?

3 Чим конверсія в реакції відрізняється від виходу?

4 В чому сутність термодинамічного і кінетичного підходу до вивчення хімічних реакцій?

5 Що можна зобразити на енергетичній діаграмі?

6 Що таке швидкість хімічної реакції? У яких одиницях вона вимірюється?

7 Як швидкість реакції залежить від концентрацій реагентів?

8 В реакції якого порядку ступінь перетворення за певний час не залежить від його початкової концентрації?

9 В чому полягає сутність кінетичного і термодинамічного контролю хімічних реакцій?

10 Які фізико-хімічні методи експериментального вивчення реакційної здатності Ви знаєте?

11 На якому явищі засновані хроматографічні методи? Що вони дозволяють?

12 На чому засновані спектральні методи досліджень? Які види спектроскопії Ви знаєте?

13 У чому полягає сутність кінетичного ізотопного ефекту? Для якого атому він проявляється найбільш сильно?

14 Які фактори впливають на реакційну здатність?

15 У чому різниця між каталізаторами та промоторами?

ЛЕКЦІЯ 2. БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Мета лекції: ознайомити слухачів з:

- ☑ основами теорії будови органічних сполук,
- ☑ принципами утворення хімічних зв'язків,
- ☑ їх кількісними характеристиками,
- ☑ особливостями систем з подвійними зв'язками

2.1 Основи будови хімічних сполук

Хімічні властивості органічних сполук обумовлені у першу чергу природою хімічного зв'язку атомів у молекулах і взаємним впливом атомів і груп у молекулах. Ці фактори визначаються електронною будовою атомів і взаємодією їх атомних орбіталей (АО) й вивчаються з позиції квантової механіки.

Квантова (хвильова) механіка — фундаментальна фізична теорія, яка описує природу в масштабі атомів та субатомних частинок.

На відмінність від класичної механіки:

- ☑ енергія, імпульс, кутовий момент та інші величини, що пов'язані зі станом системи, *не можуть набувати довільних значень*. Вони обмежені веріями дискретних значень (це називається *квантуванням*),
- ☑ мікрооб'єкти мають властивості як частинок, так і хвиль (корпускулярно-хвильовий дуалізм);
- ☑ неможливо *точно* передбачити значення фізичної величини до її виміру при заданому повному наборі початкових умов (*принцип невизначеності*).

Для опису поведінки мікрочастинок, зокрема для опису руху електрону навколо ядра в рамках принципу невизначеності й корпускулярно-хвильових властивостей, використовується хвильова функція $\Psi(x, y, z)$, де x, y, z — просторові координати. Вона є рішенням рівняння Шредингера:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m}{h^2} \cdot (E - V) \cdot \Psi = 0, \quad (2.1)$$

де V – потенційна енергія електрона (притягання до ядра),

E – загальна енергія електрона,

m – маса електрона,

h – постійна Планка

Квадрат модуля функції $|\Psi|^2$ визначає *щільність ймовірності* – ймовірність знаходження електрона в елементарному об'ємі. Тому хвильове рівняння *не може дати точної відповіді* на питання:

- про координати перебування електрона в будь-який певний відрізок часу;
- про швидкість його руху,

Замість цього воно показує *ймовірність перебування* електрона в будь-якій певній області простору

Простір навколо ядра, в якому *найімовірніше* перебування мікрочастинки (електрону) називається *орбіталлю*. Положення і форма орбіталей і електронів обумовлені їх певними характеристикам, що називаються квантовими числами.

Серед них такі:

- ☑ Головне квантове число n , що характеризує загальну енергію електрона в межах певної орбіталі.
- ☑ Побічне (орбітальне) квантове число ℓ , що визначає форму орбіталей:
 - $\ell = 0$: АО має сферичну форму (s-орбіталь) (рис. 1);
 - $\ell = 1$: 3 АО, що мають форму об'ємної вісімки і позначається як p-орбіталь. Характеризується наявністю однієї вузлової площини (рис.2). Ймовірність знаходження електрона в цій площині дорівнює 0. Мають осі симетрії, що збігаються з осями координат (відповідно, p_x , p_y , p_z -орбіталі)
- Магнітне квантове число m , що визначає орієнтацію орбіталей у просторі

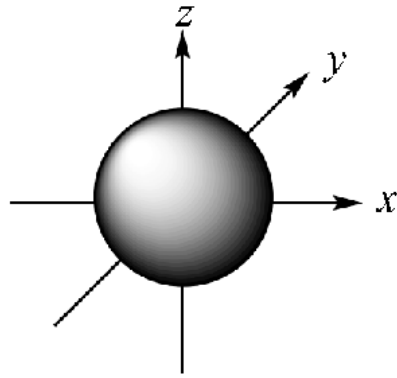


Рисунок 2.1 - Форма s- орбіталі

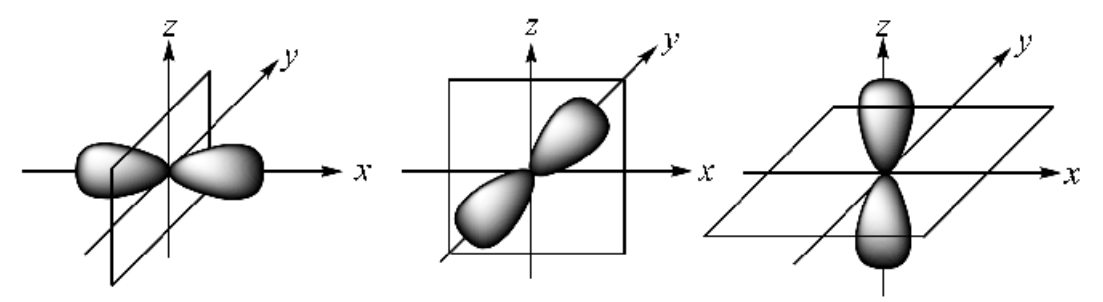


Рисунок 2.2 — Форма p_x , p_y , p_z -орбіталей.

- ☑ Спин. Обертання електрона навколо власної осі утворює магнітний момент кількості руху, який називають спіном електрона. Число, що його характеризує, називають спіновим квантовим числом s , значення якого дорівнює $+1/2$ та $-1/2$.

Заповнення атомних орбіталей атомів відбувається у відповідності до *принципу Паулі й правила Гунда*.

Згідно з принципом Паулі, на будь-якій орбіталі може перебувати не більше ніж два електрони, і то лише в тому разі, якщо вони мають протилежні спіни (неоднакові спінові числа). Тому в атомі не повинно бути двох електронів з однаковими чотирма квантовими числами (n, l, m_l, m_s).

Правило Гунда визначає порядок заповнення орбіталей певного прошарку і формулюється так: сумарне значення спінового квантового числа електронів цього прошарку має бути максимальним. Це означає, що в кожній з орбіталей

прошарку заповнюється спочатку один електрон, а тільки після вичерпання незаповнених орбіталей на цю орбіталь додається другий електрон. При цьому на одній орбіталі перебувають два електрони з напівцілими спінами протилежного знака, які спаровуються (утворюють двоелектронну хмару) і, в результаті, сумарний спін орбіталі дорівнює нулю.

Органогени — хімічні елементи, що входять до складу всіх органічних сполук. В табл. 2.1. наведена електронна структура найбільш важливих органогенів

Таблиця 2.1 — Електронна структура найважливіших органогенів. Кольором виділені вищі заповнені рівні

Елемент	Атомний номер	Заповнення орбіталей				
		1s	2s	2p	3s	3p
H	1	1				
C	6	2	2	2		
N	7	2	2	3		
O	8	2	2	4		
P	15	2	2	6	2	3
S	16	2	2	6	2	4
Cl	17	2	2	6	2	5

2.2 Основні типи хімічних зв'язків

В хімічних речовинах реалізуються 2 основних типів зв'язків: іонний та ковалентний. Іонний зв'язок утворюється внаслідок перенесення неспареного електрона від одного атома до іншого з утворенням протилежно заряджених іонів:



Ковалентний зв'язок утворюється внаслідок узагальнення електронів двох атомів:

$$A \cdot + B \cdot = A : B. \quad (2.3)$$

Для утворення ковалентного зв'язку необхідно, щоб:

- ☑ орбіталь одного атома перекривалась з орбітальною другого,
- ☑ на кожній орбіталі повинен перебувати один електрон.

У цьому разі об'єднуються дві атомні орбіталі з утворенням однієї орбіталі зв'язку (МО – молекулярної орбіталі), на якій перебувають два електрони. Ці два електрони повинні бути спареними (мати протилежно напрямлені спіни).

Кожний електрон перебуває на *спільній молекулярній орбіталі* і можна вважати, що він *належить обом атомним ядрам*. Таке розміщення електронів і ядер має меншу енергію, ніж при розміщенні їх в ізольованих атомах, тому утворення зв'язку відбувається з виділенням енергії.

Кількість енергії (на 1 моль), яка виділяється у момент утворення зв'язку (або його розриву), називається *енергією дисоціації зв'язку*. Для даної пари атомів чим більша область перекривання атомних орбіталей, тим більше енергії при цьому вивільнюється, тим міцніший зв'язок утворюється між атомами.

2.3 Принципи утворення молекулярних орбіталей.

З математичної точки зору хвильова функція Ψ_{AB} молекулярної орбіталі будується з функцій атомних орбіталей Ψ_A і Ψ_B атомів А і В, як їх лінійна комбінація:

$$\Psi_{AB} = a \cdot \Psi_A \pm b \cdot \Psi_B, \quad (2.4)$$

a, b - коефіцієнти лінійної комбінації. Звідси назва: метод молекулярних орбіталей як лінійних комбінацій атомних орбіталей, скорочено МО ЛКАО.

Правила утворення:

1. Під час зближення атомів до відстаней хімічних зв'язків з атомних орбіталей (АО) утворюються молекулярні орбіталі (МО).
2. Кількість отриманих МО дорівнює кількості вихідних АО.

3. Перекриваються атомні орбіталі, що близькі за енергією. У результаті перекривання двох АО утворюються дві МО. Одна з них має меншу енергію порівняно з початковими атомними і називається *зв'язуючою*. Друга молекулярна орбіталь має більшу енергію, ніж початкові атомні орбіталі, і називається *розпушувальною*.
4. При перекриванні атомних орбіталей можливе утворення σ -зв'язку (перекривання по осі хімічного зв'язку), і π -зв'язку (перекривання по обидва боки від осі хімічного зв'язку).
5. Молекулярна орбіталь, що *не бере участі в утворенні хімічного зв'язку*, називається *незв'язуючою*. Її енергія дорівнює енергії вихідної АО.
6. На одній молекулярній орбіталі (як, зрештою, й атомній) можливе перебування не більше двох електронів. Їх спіни мають бути протилежними.
7. Електрони займають молекулярну орбіталь із найменшою енергією (*принцип найменшої енергії*).
8. Якщо утворилися МО з однаковою енергією (*вироджені орбіталі*), їх заповнення відбувається *послідовно по одному електрону на кожну з них*. Графічно утворення орбіталей зображено на рис. 2.3 і 2.4.

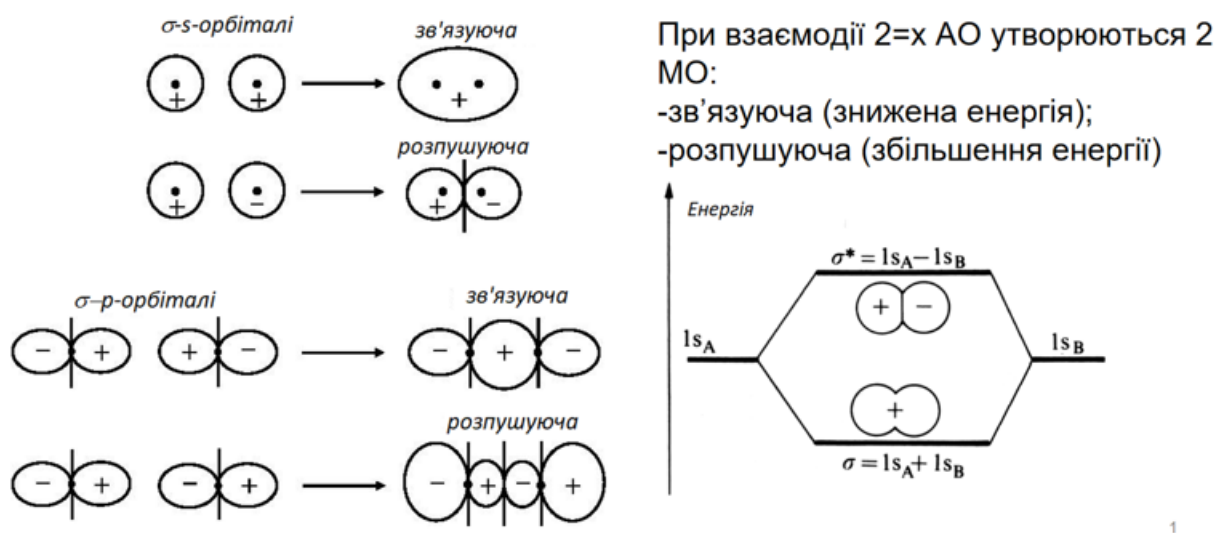


Рисунок 2.3 — Утворення молекулярних орбіталей з утворенням σ - зв'язку

2.4 Гібридизація орбіталей

Гібридизація АО – змішування АО, що належать однієї електронної оболонці з метою створення нових орбіталей, які дозволяють краще описати якісно зв'язки між атомами. Вона необхідна в тих випадках, коли *число неспарених електронів в основному стані атома менше числа зв'язків, які утворюються.*

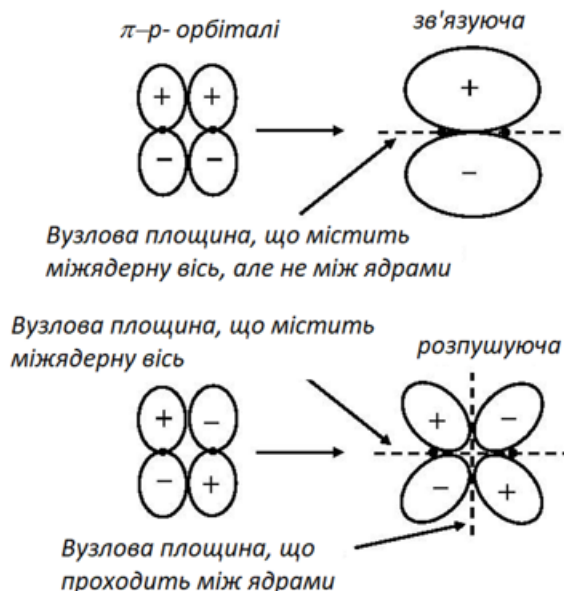


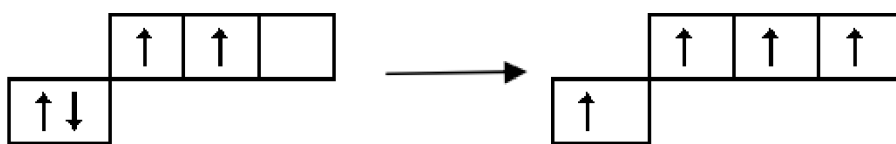
Рисунок 2.4 — Утворення π -орбіталей з p -орбіталей

Перевага:

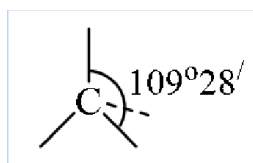
- ☑ Різні атомні орбіталі, які мають близьке значення енергетичних рівнів, взаємодіють між собою, утворюючи гібридні орбіталі з однаковою формою і енергією.
- ☑ Гібридизовані орбіталі внаслідок більшого перекривання утворюють більш міцні зв'язки, ніж негібридизовані орбіталі.

Стани гібридизації атом Карбону: sp^3 , sp^2 , sp

sp^3 -Гібридизація. Атом Карбону з основного стану $1s^2 2s^2 2p^2$ переходить в збуджений стан $1s^2 2s^1 2p^3$:

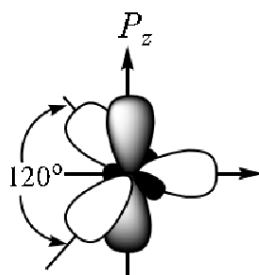


Одна s - і три p -орбіталі утворюють чотири sp^3 -гібридні орбіталі, які розташовані від центра тетраедра до його вершини. Кути між ними дорівнюють $109^\circ 28'$:



Особливості: В sp^3 -гібридизації зв'язки більш міцні та інертні. Тому органічні сполуки, які утримують тільки sp^3 -гібридизований атом Карбону, є найбільш хімічно-інертними сполуками (приклад – насичені вуглеводні).

sp^2 -Гібридизація. Одна $2s$ - і дві $2p$ -атомні орбіталі збудженого атома Карбону утворюють *три* рівноцінні sp^2 -гібридизовані орбіталі, які розташовані в одній площині під кутом 120° :



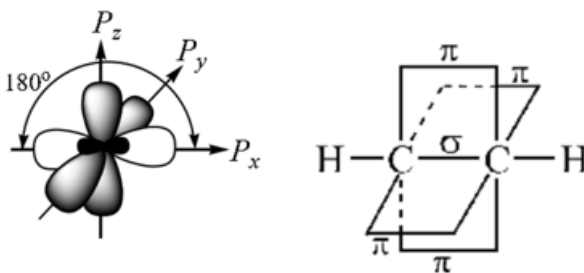
Електронна конфігурація С в стані sp^2 -гібридизації: $1s^2(2sp^2)^32p$. Негібридизована $2p_z$ -орбіталь знаходиться в перпендикулярній площині.

Sp^2 - Карбон характерний для:

- ненасичених вуглеводнів (алкенів);
- відповідних радикалів,
- деяких функціональних груп (карбонільної, карбоксильної)

Особливості: Сполуки, які містять атом Карбону в стані sp^2 -гібридизації, є реакційно здатними. Вони легко вступають до реакцій приєднання або відщеплення з розривом π -зв'язку.

sp –Гібридизація. З однієї $2s$ - і однієї $2p$ - орбіталей збудженого атому Карбону утворюються дві рівноцінні sp -гібридні атомні орбіталі, розташовані лінійно під кутом 180° . Електронна конфігурація: $1s^2(2sp)^22p^2$. Залишаються дві не гібридизовані $2p$ -орбіталі, які розміщуються у взаємно перпендикулярних площинах:



2.5 Види зв'язків гібридизованих орбіталей

σ -Зв'язок — це зв'язок, у якому перекриття орбіталей відбувається вздовж осі, що з'єднує ядра атомів. σ -Зв'язок може бути утворений *будь-якими типами орбіталей* (s , p , d , гібридизованими). σ -Зв'язок — це основний зв'язок у молекулі, який переважно утворюється між атомами. Між двома атомами можливий лише один σ -зв'язок. Графічно утворення таких зв'язків зображено на рис. 2.5.

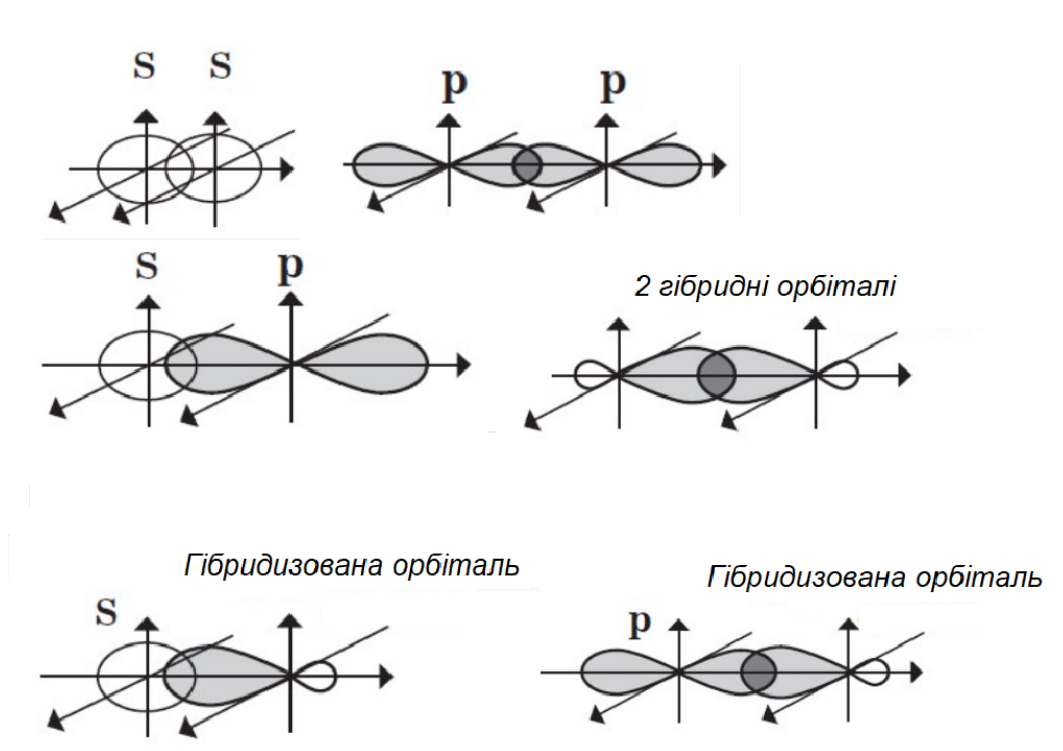


Рисунок 2.5 — Утворення σ -зв'язку для різних типів орбіталей

π -Зв'язок — це зв'язок, в якому перекриття орбіталей відбувається в площині перпендикулярної осі, що з'єднує ядра атомів, зверху і знизу від осі зв'язку (рис. 2.6).

π -Зв'язок утворюється при перекриванні *тільки* p - (або d) орбіталей, перпендикулярних лінії зв'язку та паралельних один одному.

π -Зв'язок є додатковим до σ -зв'язку, він менш міцний і легше розривається при хімічних реакціях.

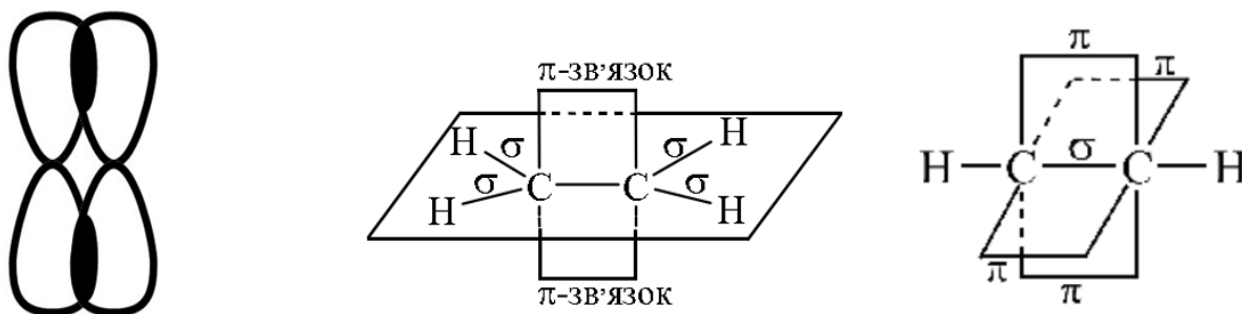


Рисунок 2.6 — Структура π -зв'язку

2.6 Кількісні характеристики ковалентного зв'язку

Ковалентні зв'язки характеризуються наступними кількісними показниками:

Енергія зв'язку відображає собою енергію, що виділяється при утворенні або роз'єднанні двох зв'язаних атомів.

Довжина зв'язку – це відстань між центрами зв'язаних атомів. Подвійні і потрійні зв'язки значно зближують атоми Карбону (для етану довжина зв'язку С-С дорівнює 0,154 нм; для етену довжина зв'язку С=C дорівнює 133 нм; для етину довжина зв'язку С≡С дорівнює 0,120 нм).

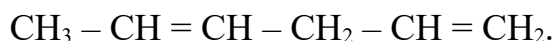
Полярність зв'язку обумовлена нерівномірним поділенням (поляризацією) електронної густини. Полярність молекули кількісно оцінюють величиною її дипольного моменту, який вимірюється у кулон-метрах чи дебаях ($1\text{Д} = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \times \text{м}$). Із дипольних моментів молекули можуть бути обчислені дипольні моменти зв'язків. Причиною полярності зв'язку є різниця *електронегативностей* атомів, які утворюють цей зв'язок.

Кількісні значення цих величин наведені у табл. 2.2

2.7 Системи з подвійними зв'язками

Системи з подвійними зв'язками грають значну роль в органічній хімії. Тому нижче, на прикладі вуглеводнів, будуть розглянуті особливості систем з подвійними зв'язками.

Системи з ізольованими, кумульованими та кон'югованими зв'язками. Ненасичені вуглеводні, які містять два або більше подвійних зв'язків С=C, що розділені групами $-(\text{CH}_2)_n-$, де $n \geq 2$, називаються сполуками з ізольованими подвійними зв'язками. Приклад: *n*-гексادیєн-2,5:



Особливістю таких сполук є відносна віддаленість подвійних зв'язків один від одного. Внаслідок цього, подвійні зв'язки практично не надають впливу на сусідні, тому їх можна розглядати, як незалежні один від одного.

Таблиця 2.2 — Кількісні значення енергій, довжин зв'язку і дипольних моментів для зв'язків, найбільш характерних для органічних сполук

Зв'язок	Вид гібридизації атома Карбону	Енергія (середнє значення), кДж/моль (ккал/моль)	Довжина зв'язку, нм	Дипольний момент, Д
C–C	sp^3	348 (83)	0,154	0
C=C	sp^2	620 (148)	0,134	0
C≡C	sp	874 (194)	0,120	0
C–H	sp^3	414 (99)	0,110	0,4
C–H	sp^2	435 (104)	0,107	–
C–O	sp^3	344 (82)	0,143	0,70
C=O	sp^2	708 (169)	0,121	2,40
C–F	sp^3	473 (116)	0,140	1,39
C–Cl	sp^3	331 (71)	0,176	1,47
C–Br	sp^3	277 (60)	0,194	1,42
C–I	sp^3	239 (57)	0,213	1,25
C–N	sp^3	293 (70)	0,147	0,45
C–S	sp^3	260 (62)	0,181	0,80
O–H	–	460 (111)	0,096	1,51
N–H	–	390 (93)	0,101	1,31
S–H	–	348 (83)	0,130	0,70

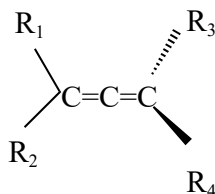
Вуглеводні, які мають систему атомів карбону, що одночасно пов'язані із сусідами ліворуч і праворуч двома подвійними зв'язками, називаються *сполуками, що мають кумулятивні зв'язки*. Простіший представник — пропадієн (аллен) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ і бутатриєн (кумулен) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$.

Особливістю таких сполук є наявність системи кумульованих подвійних зв'язків, у якій крайні атоми вуглецю перебувають у стані sp^2 -гібридизації, а центральні - sp -гібридизації. Наслідком є:

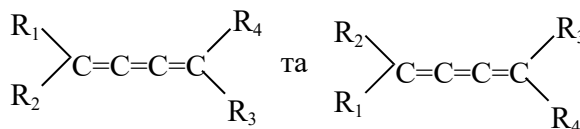
- лінійність системи кумульованих зв'язків;

☑ залежність орієнтації π -зв'язків і кінцевих замісників від довжини ланцюга кумульованих зв'язків:

- за *парної кількості зв'язків* (та непарної кількості (n) кумулятивних атомів C) кінцеві π -зв'язки та замісники орієнтовані *взаємно перпендикулярно*, вони дають оптичні ізомери:



- за *непарної кількості* кумульованих зв'язків кінцеві π -зв'язки та замісники *лежать в одній площині*, вони дають *геометричні ізомери*:



В кумуленових та алленових структурах виникають певні енергетичні напруженості у подвійних зв'язках. Внаслідок цього подвійні зв'язки відносно легко розриваються і ці сполуки вельми реакційноздатні.

Системи з кон'югованими (сполученими) подвійними зв'язками — це вуглеводні з декількома подвійними зв'язками $C=C$, що розділені метиленою групою $-CH_2-$. Приклад – бутадієн $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

Вуглеводні з кон'югованими системами можна розділити на дві групи:

- ☑ системи з відкритим ланцюгом сполучення (бутадієн)
- ☑ системи замкнутим ланцюгами сполучення (кон'югації) – бензен, циклічні вуглеводні з подвійними зв'язками.

Особливості лінійних кон'югованих систем. В 1,3-бутадієні:

- ☑ всі чотири атоми Карбону мають sp^2 -гібридизацію,
- ☑ атоми Карбону скелету σ -зв'язків *компланарні*, тобто лежать в одній площині, й кути між σ -зв'язками дорівнюють 120° (рис. 2.7)

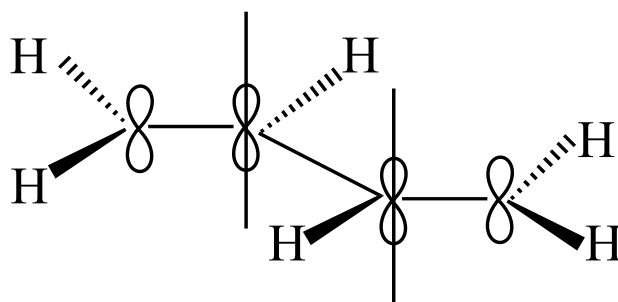
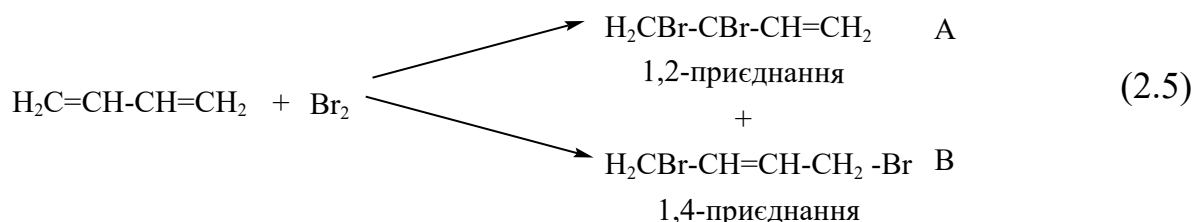


Рисунок 2.7 - Електронна структура бутадієну-1,3.

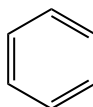
Завдяки цьому у кон'югованих системах подвійні зв'язки *утворюють єдину сполучену (кон'юговану) систему π -зв'язків, що розповсюджується на усі кон'юговані атоми Карбону*. Це додає:

- Підвищену стійкість (кон'югація *енергетично вигідна*)
- Специфічні фізичні та хімічні властивості

Так, молекула бутадієну здатна приєднати 1 молекулу галогенів (хлору і бром). Якби кон'югації не було (для ізольованих подвійних зв'язків) — спостерігалось б утворення тільки продуктів 1,2-приєднання (А). Але внаслідок кон'югації спостерігається також створення продукту 1,4-приєднання — 1,4-дибромбутилену-2,3 (В) При цьому спостерігається пересування подвійного зв'язку:



Ароматичність. В циклічних системах, що містять систему кон'югованих зв'язків, зокрема бензену:



спостерігаються наступні властивості:

- підвищена енергія утворення у порівнянні з ізольованими подвійними зв'язками (енергія кон'югації, 36 КДж/моль для бензену),
- підвищена стабільність,
- схильність до реакцій заміщення у порівнянні з реакціями приєднання, що характерні для сполук з ізольованими подвійними зв'язками.

Це свідчить про наявність у системі бензенового кільця єдиної замкненої системи π -електронів (рис. 2.8),

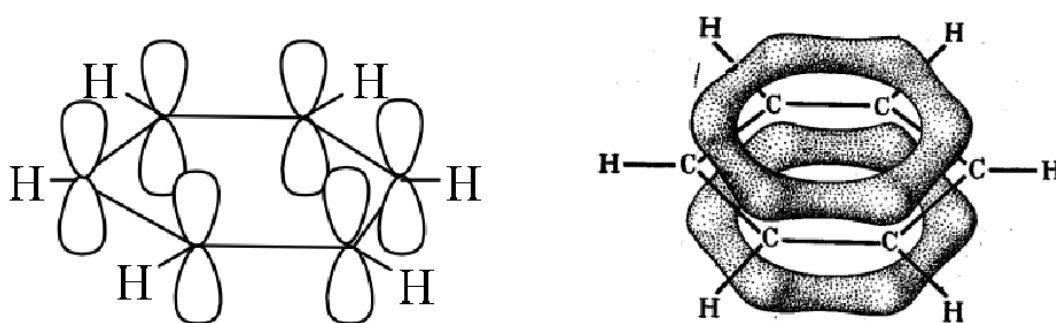


Рисунок 2.8 — Утворення єдиної системи π -електронів бензену

Явище підвищеної стабільності та особливостей реакційної здатності циклічних систем, що містять єдину π -електронну систему носить назву *ароматичності*. У 30-х роках німецький хімік-теоретик Е.Хюкель обґрунтував правило, що дозволяє передбачити ароматичність сполук. Згідно правила Хюкеля, сполука буде ароматичним, якщо кількість N π -електронів в системі підпорядковується рівнянню:

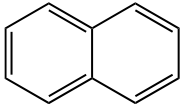
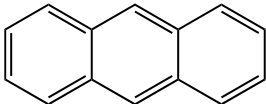
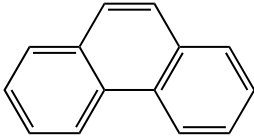
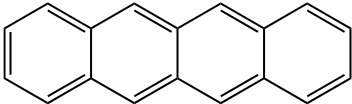
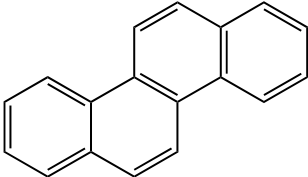
$$N = 4 \cdot n + 2 \quad (2.6)$$

n – довільне ціле число.

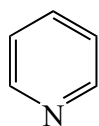
Як антитеза ароматичним сполукам, є *антиароматичні сполуки*. До них відносяться циклічні сполуки, що містять циклі подвійні зв'язки, але число π -електронів дорівнює $4n$. Ці сполуки не є плоскими, на відміну від ароматичних сполук. Часто вони є дуже нестійкими і реакційноздатними.

До числа ароматичних сполук відносяться бензен та його заміщені ($n=1$, $N=6$). Приклади деяких інших ароматичних сполук наведені у табл.2.3

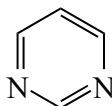
Таблиця 2.3 — Деякі ароматичні сполуки

№	Назва	Формула	n	N
1	Нафтален		2	10
2	Антрацен		3	14
3	Фенантрен		3	14
4	Тетрацен		4	18
5	Хризен		4	18

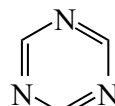
Властивостями ароматичних сполук володіють деякі шестичленні гетероциклічні сполуки: піридин, піримидин, сим-триазин:



Піридин



Піримидин



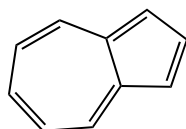
сим.-Триазин

Кожна з цих сполук містить у своєму складі 6 π -електронів, у тому числі - за рахунок кон'югації p -орбіталей нітрогену, що містять неподілені електронні пари:

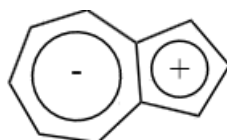


Ці два фрагменти є такими, що подібні один одному за електронною будовою і симетрією. Такі фрагменти називають ізолобальними. Молекули наведених шестичленних гетероциклічних сполук мають пласку структуру з утворенням єдиної π -електронної системи.

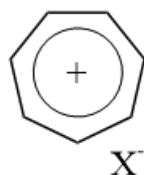
Значну групу ароматичних сполук складають так звані *небензоїдні ароматичні сполуки*. До їх числа відносяться сполуки, що підпорядковуються правилу Хюккеля, мають пласку циклічну структуру, але не мають шестичленних циклів. Прикладом такої сполуки є азулен,



що містить два сконденсованих (анельованих) кільця (5- та 7-членне), що містять подвійні зв'язки. Ці зв'язки утворюють єдину кон'юговану систему, що містить 10 електронів, тобто підпорядковується правилу Хюккеля. Цікаво відмітити, що ця молекула, незважаючи на те, що є вуглеводнім, є полярною і має високий дипольний момент (2,7 Д), а також глибокий синьо-фіолетовий колір. Це пов'язано з тим, що в молекулі азулену відбувається внутрішньомолекулярний перенос електрона. Внаслідок цього π -електронна система містить 2 частини: п'ятичленного циклу, що несе від'ємний заряд і семичленного, що несе додатний заряд по π -системам.



Ще однією небензоїдною ароматичною системою є катіон тропілію:

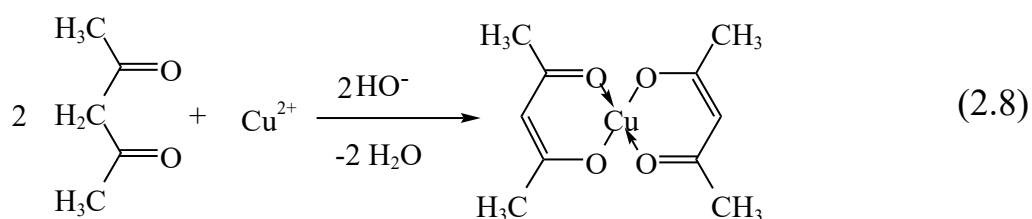


Синтез солей тропілію оснований на реакції циклогептатриєна з пентахлоридом фосфору:



Солі тропілію $[C_7H_7]^+X^-$ - стабільні, високоплавкі речовини. Температури плавлення: для $X=Cl$: $102^\circ C$, для $X = Br$: $203^\circ C$, для $X = J$: $136^\circ C$. Солі тропілію ведуть себе подібно типовим солям: вони не розчиняються в неполярних органічних розчинниках, але добре розчиняються у воді та етанолі, їх розчини проводять електричний струм.

Концепція ароматичності грає значну роль в органічній та металоорганічній хімії. До складу ароматичних сполук відносяться деякі циклічні комплекси перехідних металів, у яких в утворенні ароматичної системи грають d-електрони перехідних металів. Прикладом таких циклічних (їх ще називають *хелатними*) комплексів можуть слугувати комплекси перехідних металів з ацетилацетоном та іншими β -дікетонами:



У цьому комплексі, що утворюється, р-електрони атомів карбону і кисню, а також d-електрони атома міді утворюють єдину циклічну π -електронну систему, яка відрізняється підвищеною міцністю. Цій комплекс за певними властивостями нагадує скоріше органічні, ніж неорганічні сполуки. Він не розчиняється у воді, але добре розчиняється в органічних розчинниках, має глибоке забарвлення.

Подібні комплекси мають великий практичний інтерес. Серед них багато проявляють каталітичні властивості в багатьох реакціях і являються активними групами ферментів. До їх числа відносяться такі важливі природні сполуки, як гемоглобін та хлорофіл. Багато комплексів використовуються, як барвники, тепло-та термостійки полімери, органічні напівпровідники.

Питання для самоперевірки

- 1 У чому полягають основні принципи квантової механіки?
- 2 Що виражає хвильова функція?
- 3 Зміст поняття «орбіталь». Якими величинами характеризуються орбіталі?
- 4 У чому полягає зміст принципу Паулі і правило Гунда?
- 5 Які типи зв'язків існують? У чому їх особливості?
- 6 Як утворюються молекулярні орбіталі з атомних? Як вони заповнюються?
- 7 У чому полягає сутність концепції гібридизації орбіталей? Які типи гібридних орбіталей створює атом карбону?
- 8 Які типи зв'язків може утворювати атом карбону? У чому їх особливості?
- 9 Які кількісні характеристики ковалентного зв'язку Ви знаєте? У чому їх сутність?
- 10 У чому особливості і різниці систем з ізольованими, кумульованими та кон'югованими подвійними зв'язками?
- 11 У чому є особливості лінійних кон'югованих систем? Як вони проявляються?
- 12 У чому зміст поняття ароматичність? У чому полягає критерій ароматичності? Наведіть приклади ароматичних сполук.

13 Які сполуки називаються небензоїдними ароматичними сполуками?

Наведіть приклади

14 Що таке хелатні ароматичні комплекси? Де вони використовуються?

ЛЕКЦІЯ 3. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕХАНІЗМІВ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Мета: ознайомити слухачів:

- з поняттями «механізм реакції», «активна проміжна частка»;
- з основними типами проміжних часток в органічних реакціях, їх властивостями і методами генерації;
- з хімічних реакцій та їх механізмів.

3.1 Поняття механізмів реакції

Хімічні реакції, у тому числі, органічні, рідко перебігають у одну стадію. Як правило, утворення продуктів реакції відбувається через послідовність декількох процесів, що перебігають в часі й просторі. У такому випадку мова йде про механізм реакції. Згідно визначення IUPAC¹, механізм реакції - це детальний опис процесу перетворення реагентів на продукти, що містить у собі якомога повніший опис складу, будови, геометрії, енергії та інших властивостей інтермедіатів, перехідних станів і продуктів. Часто в опис механізму включають позначення, що стосуються руху електронів у частинках, якими супроводжується перехід від продуктів до реагентів. Прийнятний механізм реакції має узгоджуватися з експериментальними даними, наприклад, стереохімією реакції, її стехіометрією, кінетичним рівнянням тощо.

Відмітимо, що мова може йти тільки про прийнятний механізм, оскільки нерідко трапляються випадки, коли отриманим даним задовольняє кілька можливих механізмів. Для більшості реакцій невідомий весь набір даних, необхідних для точного встановлення механізму, і пропонувані механізми ґрунтуються на неповних даних. З цієї причини можна або запропонувати, або

¹ IUPAC - Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) - міжнародна неурядова організація. Членами ІЮПАК є наукові організації 57 країн (академії наук, хімічні товариства та наукові ради), вчені-хіміки), у тому числі -Україна. ІЮПАК заснований у 1919 р. і зареєстрований у Цюріху, Швейцарія, а адміністративний офіс, відомий як "Секретаріат ІЮПАК", розташований у парку дослідницького трикутника, штат Північна Кароліна, США. Цей адміністративний офіс очолює виконавчий директор ІЮПАК, нині це професор Ехуд Кейнан (Ізраїль)

спростувати раніше запропонований механізм реакції. Твердження про доведеність механізму реакції видається некоректним.

Для вивчення механізмів реакцій використовують комплекс методів: хімічних, кінетичних, фізико-хімічних, спектральних, теоретичних (квантово-хімічних). Основний експериментальний підхід можна назвати «методом збурень» - відбувається вивчення наслідків змін, які вносяться в реакцію, що вивчається. Зокрема зміни можуть стосуватися структури реагентів, різних домішок (кислот, основ, йонів перехідних металів і т. д.). Вихідними змінними можуть бути структура і кількість продуктів, концентрації проміжних речовин, швидкості реакцій і т. д.

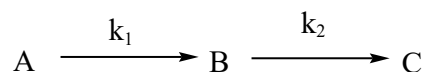
3.2 Проміжні продукти та активні проміжні частини

Як відмічено у лекції 1, органічні реакції перебігають, як сукупність послідовних, паралельних і обернених реакцій. При цьому утворюється серія проміжних продуктів, які можуть накопичуватися і витрачатися у процесі взаємодії. Проміжні сполуки (або інтермедіати) утворюються на окремих етапах процесу, це - індивідуальні хімічні сполуки, які можна виділити та характеризувати. На відміну від вихідних речовин і кінцевих продуктів, вони володіють великим запасом енергії та відповідно високою реакційною здатністю. Але концентрації проміжних речовин можуть сильно відрізнятись в залежності від співвідношення швидкостей їх утворення і витрати. Це можна проілюструвати наступною аналогією, що заснована на класичній задачі про басейн, що заповнюють водою і одночасно вода витікає з нього (рис. 3.1). Для цього можуть бути такі випадки:

а) Швидкість надходження води перевищує швидкість витікання. У цьому випадку басейн за певний час повністю заповниться водою.

б) Швидкість витікання перевищує швидкість заповнення. У цьому випадку басейн практично спорожниться, і, оскільки вода все ж таки продовжує надходити, на дні басейну залишиться тонкий шар води (рис. 3.1 б).

Останній випадок представляє найбільший інтерес з точки зору хімії. Розглянемо простішу послідовну реакцію першого порядку:



Випадок б) реалізується, коли для констант швидкості $k_2 \gg k_1$, тобто реакційна здатність проміжного продукту В набагато перевищує реакційну здатність вхідної речовини (або вхідних речовин для більш складних схем).

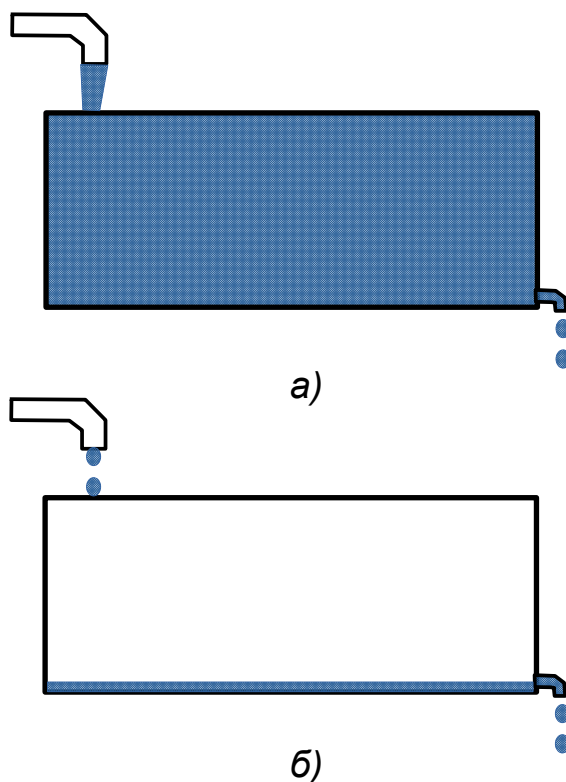


Рисунок 3.1 — Аналогія хімічної реакції та басейну

Тобто, стадією, що лімітує процес, є створення проміжного продукту, а його перетворення перебігає набагато скоріше.

На практиці часто зустрічаються випадки, коли різниця між константами швидкостей окремих стадій складає до 6-10 порядків! У таких випадках в системі швидко встановлюється своєрідна рівновага: швидкість створення проміжного продукту дорівнює швидкості його витрати. При цьому концентрація інтермедіату залишається *стаціонарною* (такою, ще є постійною протягом значного часу) і вкрай низькою за рахунок його високої реакційної

здатності. Такі інтермедіати прийнято називати *активними проміжними частинами* (для скорочення — просто проміжними частинами). На відміну від «звичайних» інтермедіатів, які можна виділити з реакційної суміші та характеризувати, активні проміжні частини, внаслідок їх високої реакційної здатності, можливо лише зафіксувати опосередковано за допомогою або сучасних фізичних методів, або за результатами їх перетворень.

Активні проміжні частини *не слід змішувати* з перехідними станами. Перехідний стан не є індивідуальною сполукою, це є миттєвий стан системи, що реагує, який виникає під час зіткнення частинок. Він несе у себе властивості вхідних і вихідних речовин і має період життя, що відповідає періоду двох міжатомних коливань ($\sim 10^{-13}$ с). Це на кілька порядків менше, ніж час життя активних проміжних часток. Після цього перехідний стан розпадається на вихідні або нові речовини. Він нестабільний, характеризується максимумом енергії; своєю чергою, енергія, необхідна для його досягнення, є енергія активації.

3.3 Типи активних проміжних часток в органічних реакціях

Проміжні частинки, що утворюються в хімічних реакціях, посідають центральне місце при описі механізмів органічних реакцій і становлять одну з основних концепцій органічної хімії, що застосовуються для пояснення реакційної здатності органічних молекул. Сучасний підхід в оцінці реакційної здатності молекули базується на знанні механізму реакції, тобто інформації про окремі стадії перетворення та проміжні сполуки (інтермедіати). При цьому аналізується найповільніша стадія процесу й оцінюється відносна стабільність інтермедіатів, що утворюються.

На теперішній час відомо багато активних проміжних часток. Частина з них зафіксована, частина запропонована гіпотетично на основі теоретичного обґрунтування на основі аналізу складу продуктів і квантовохімічних розрахунків.

Активні проміжні частини можна умовно розділити на дві групи: заряджені та незаряджені (електронейтральні) (рис. 3.2) Перша група утворюється за рахунок або гомолітичного розриву зв'язків, або шляхом реакцій приєднання за рахунок донорно-акцепторних зв'язків. У цю групу входять вільні радикали, карбени і карбеноподібні частини і молекулярні комплекси. У групу заряджених часток входять іони, іон-радикали, а також сігма-комплекси. Розглянемо стисло кожні типи частинок.

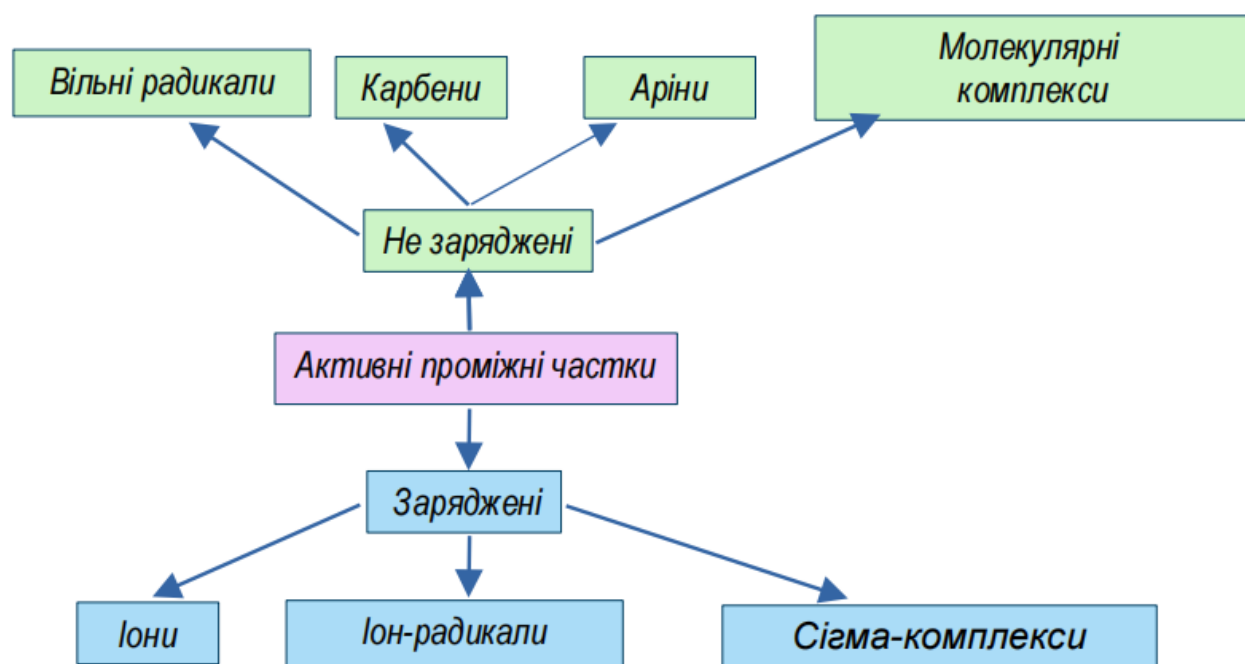
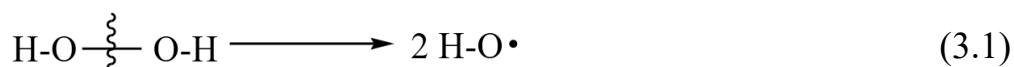


Рисунок 3.2 — Класифікація активних проміжних часток

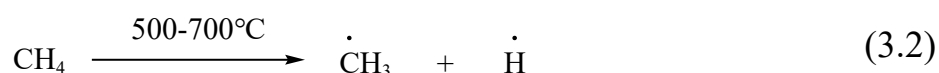
3.3.1 Вільні радикали

Вільними радикалами називають молекули, що містять неспарений електрон, але не несуть заряду. Найпростішим вільним радикалом є атомарний гідроген $H\bullet$, що утворюється у процесі взаємодії феруму або цинку з кислотою. Він відрізняється дуже великою активністю у відновленні органічних сполук (кетонів нітросполук і т.д.). Далі атомарний гідроген перетворюється в молекулярний (H_2), у якого реакційна здатність набагато нижче у відсутності каталізаторів. Період напівперетворення атомарного гідрогену — порядку 20

сек. Інший важливий для органічної хімії радикал — це гідроксильний радикал $\bullet\text{OH}$. Він утворюється при гомолітичному розкладанні перекису гідрогену у присутності каталізаторів або при підвищенні температури:



Простішим органічним вільним радикалом є метильний радикал $\text{CH}_3\bullet$. Він утворюється при піролізі метану внаслідок *гомолізу* — гомолітичного розриву зв'язку C-H:



Одночасно утворюється атомарний гідроген.

Вільні радикали можна отримувати з різних органічних молекул. Вони є вкрай реакційноздатними і здатні вступати у значну кількість реакцій, які будуть розглянуті нижче. Внаслідок цього час їх середній час життя не перевищує 10^{-13} с. Незважаючи на це, їх утворення можна доказати експериментально. Для цього реакційну суміш швидко заморожують до температури рідкого нітрогену (-196°C) в матриці аргону. При цьому швидкість усіх хімічних процесів різко уповільнюється, стаціонарна концентрація радикалів зростає до такого рівня, що дозволяє записати їх спектр електронного парамагнітного резонансу, що однозначно доводить їх утворення і дозволяє встановити структуру.

Крім піролізу, вільні радикали можна отримувати шляхом гомолізу за рахунок дії на молекули високої енергії, зокрема УФ- та гамма-опромінювання, а також, шляхом ініціювання за допомогою деяких хімічних процесів.

Крім високореакційних вільних радикалів, існують і довгоживучі вільні радикали, вони будуть розглянуті нижче.

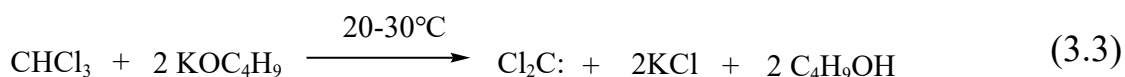
3.3.2 Карбени та нітрени

Карбени - сполуки двовалентного вуглецю. Це нестабільні високо реакційноздатні сполуки з двома валентними електронами та загальною формулою:

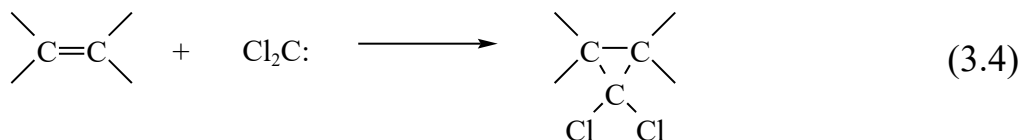


(два замісники та електронна пара). Більшість карбенів існують дуже короткий час, хоча також відомі й стабільні карбени. Подібно вільним радикалам, зафіксувати карбени можна в аргоновій матриці за дуже низьких температур. Назви карбенів є похідними від назви відповідної валентно-насиченої сполуки із заміною закінчень "-ан", "-ен", "-ін" на "-іліден", "-еніліден", "-ініліден" відповідно. Застосовується також замісна номенклатура, наприклад, дифенілкарбен, діхлоркарбен, а для частинки CH_2 : зберегли назву "метилен".

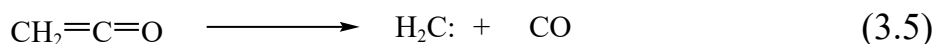
Уперше карбен (діхлоркарбен) був отриманий американським хіміком Хайном у 1951 р. за реакцією хлороформу з сильними основами, зокрема, з бутилатом калію:



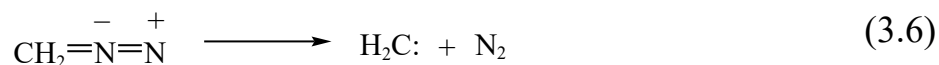
Його утворення було доведено хімічними методами, зокрема, за реакцією приєднання за подвійним зв'язком з утворенням циклопропанового кільця:



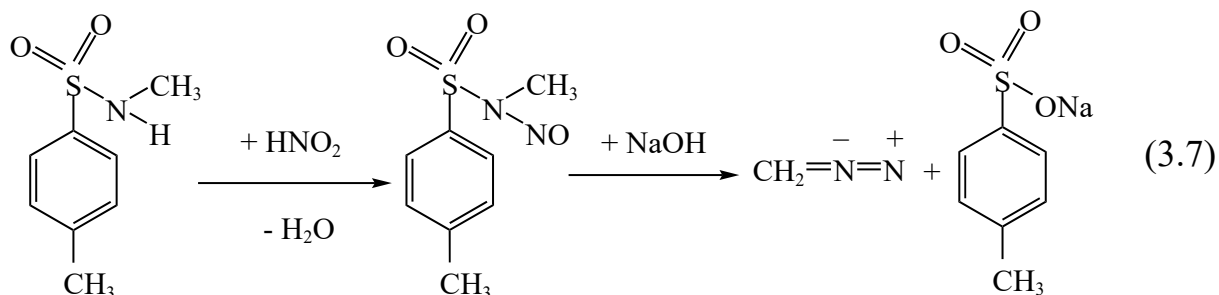
Найпростіший карбен, метилен, отримують при піролізі кетена:



Для лабораторних досліджень найкращим попередником метилену є діазометан:



Діазометан — це газ, що легко отримується у вигляді розчину у діетиловому естері при розкладанні деяких N-метилнітрозоамідів у лужному середовищі:

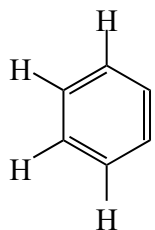


Реакцію (3.7) проводять у системі вода-етер. Діазометан, що утворюється у вигляді жовтого газу, переходить у шар естеру, його можна зберігати декілька дію у холодильнику.

Нітрогеновими аналогами карбену є нітрени, сполуки одновалентного нітрогену формули R-N:, що містять вільну електронну пару. Вони також володіють високою реакційною здатністю і широко використовуються в органічному синтезі.

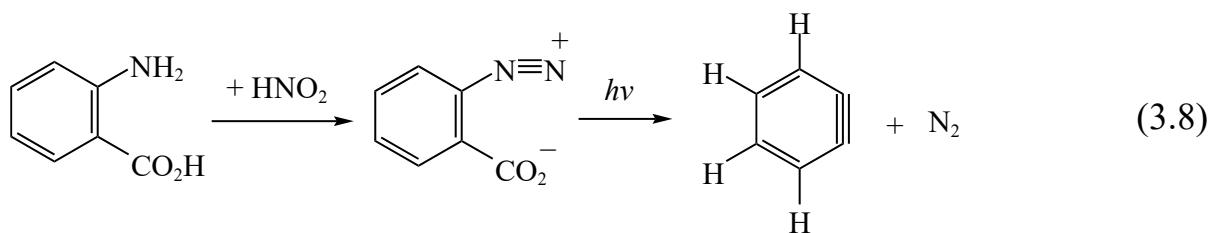
3.3.3 Аріни

Важливими реакційноздатними сполуками в хімії ароматичних сполук є аріни — шестичленні циклічні сполуки, що містять два подвійних та один потрійний зв'язок. Найважливішим їх представником є дегідробензен (бензін), що має формулу:



Його створення постулюється у деяких реакціях ароматичного нуклеофільного заміщення. Генерація дегідробензену, як такого, можливо при

фотохімічному розкладанні діазоантранілової кислоти при невисокій температурі:

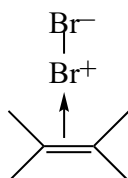


Це дозволяє використовувати цю високореакційну сполуку для отримання поліциклічних карбоциклічних або гетероциклічних органічних сполук.

3.3.4 Молекулярні комплекси

В цю групу входять широке коло проміжних сполук, що утворюються шляхом реакцій приєднання за типом утворення донорно-акцепторних або гідрогенових зв'язків. Сюди можуть входити, наприклад, комплекси реагент-розчинник, субстрат-реагент, субстрат-реагент-каталізатор. Вони можуть бути не тільки електронейтральними, но і зарядженими. За рахунок створення таких комплексів перебігають, зокрема, каталітичні реакції.

Значну роль в розвитку теорії механізмів реакції грає уявлення о так званих π -комплексах. Це — специфічні комплекси субстрат-реагент, що утворюються з речовинами, що містять π -системи, еакими, як алкени, арени й гетарени. Прикладом може бути реакція бромовання алкенів. Молекулу бромоводню розглядати, як дипольну $\text{Br}^+—\text{Br}^-$. На першій стадії відбувається взаємодія акцепторного позитивного (електрофільного) кінця молекули з електродонорною π -системою алкену з утворенням нестабільного інтермедіату — молекулярного комплексу:



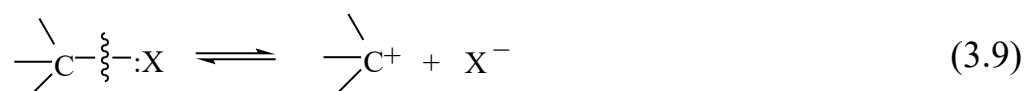
Ця стадія перебігає швидко і попереджає подальшим перетворенням. Подібні π -комплекси постульовані, як перша стадія багатьох реакцій.

Більш детально молекулярні комплекси будуть розглянуті при опису механізмів реакцій.

3.3.5 Іони

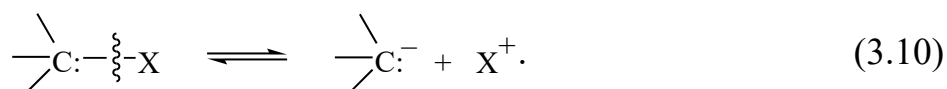
В перебігу органічних реакцій велику роль грають іонні частинки, що утворюються на основі атомів нітрогену, сірки, кисню. Але найбільший інтерес, як активні проміжні частини, мають іонні частини на основі атомів карбону: карбокатиони і карбаніони.

Карбокатиони утворюються з органічних речовин в кислих середовищах, шляхом гетеролітичного розриву зв'язку:



При цьому, наряду з катіоном, завжди утворюється відповідний аніон. Карбокатиони є вельми реакційноздатними проміжними частинами у багатьох хімічних реакціях, що перебігають у кислому середовищі.

Карбаниони. У разі приєднання зайвого електрона до атома вуглецю (це відбувається, коли під час відщеплення будь-якого атома або групи атомів обидва загальні електрони, що утворюють зв'язок, залишаються при вуглецевому атомі) утворюється негативно заряджений атом — карбаніон:



Для того, щоб рівновага (3.10) могла реалізуватися помітною мірою, необхідно, щоб карбоновій центр був більш електронегативним, ніж X. Таке можливо, зокрема, для металорганічних сполук. Утворення карбаніонів грає важливу роли в реакціях карбонільних сполук й буде розглянуто у наступних лекціях.

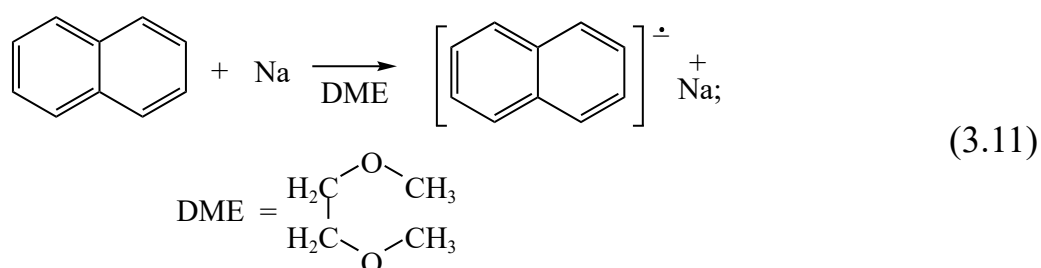
Крім C-аніонів, важливу роль, як інтермедіати, грають N, O і S-аніони.

3.3.6. Іон-радикали

Вільні радикали утворюються при розриві σ -зв'язків, тому носять назву σ -радикалів. Інший тип радикальних частинок являють π -радикали,

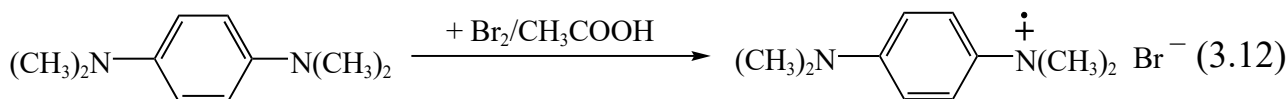
утворюються в системах, що містять системи π -зв'язків, шляхом відняття або додання електрону з π -системи. При цьому, на π -системи виникає не тільки спінова густина, але й заряд. Тобто ці частинки мають властивості як радикалів, так і йонів. Тому вони носять назву йон-радикалів, відповідно, аніон-радикалів, що несуть негативний заряд за рахунок надлишкового електрону і катіон-радикали, у яких у π -системи не вистачає одного електрона. Зрозуміло, надлишковий заряд π -системи системи компенсується протилежним зарядом відповідного катіону або аніону.

В першу чергу утворення іон-радикалів характерно для ароматичних та гетероароматичних сполук, що володіють протяжними π -системами. Це дозволяє вносити лише невеликі енергетичні збурення при віднятті або доданні електронів у цій системі. Зокрема ще у другій половині 19 сторіччя було встановлено, що нафталін і антрацен у розчинах у діметоксиетані (DME) реагують з розплавами лужних металів з утворенням розчинів, що забарвлені у темно-фіолетовий колір. З появою методу електронного парамагнітного резонансу було встановлено, що забарвлення обумовлено утворенням аніон-радикалів цих сполук:



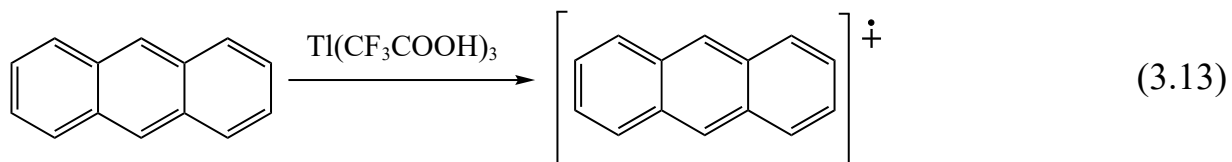
Позначка \bullet означає, що частинка є аніон-радикалом. Квантовохімічні розрахунки та вимірювання методом ЕПР показують, що від'ємний заряд і спінова густина делокалізовані по ароматичній системі, що робить молекулу відносно стабільною у відсутності кисню. Утворення аніон-радикалів є процес відновлення, пов'язаний з переносом одного електрона, він перебігає тільки у сильно основному середовищі.

Схильність до передачі одного електрона, що призводить до утворення катіон-радикалів, особливо яскраво виражена у сполук, що містять гетероатом (O, N, S), який має неподілену пару електронів. Одним із перших стабільних катіон-радикалів, отриманих ще 1889 року, був "синій Вюрстер", названий на ім'я хіміка, який синтезував його. Він утворюється під час окислення тетраметил-*p*-фенілендіаміну бромом в оцтовій кислоті і має глибоке синє забарвлення.

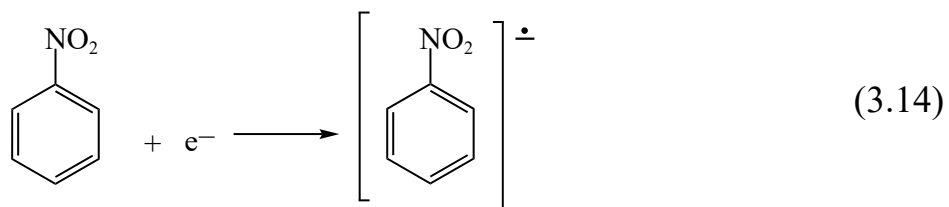


У 60-х роках методом ЕПР було доведено, що ця сполука є катіон-радикалом. Утворення катіон-радикалів є процесом окиснення, оскільки з системи π -орбіталей молекули передається один електрон і виникає «дірка» - позитивний заряд. Як правило процес перебігає у кислих та сильно кислих середовищах.

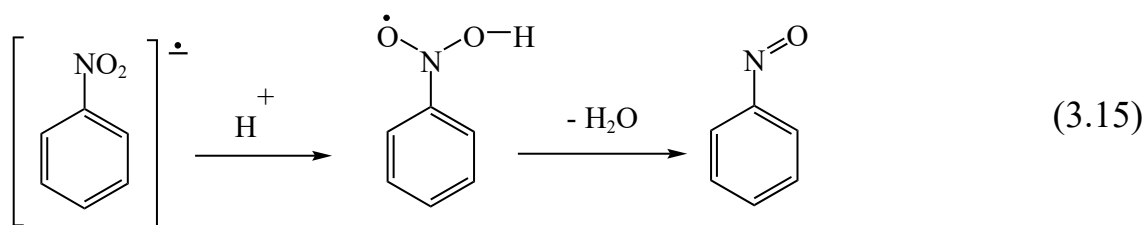
Стабільні катіон-радикали утворюються під час окиснення конденсованих ароматичних вуглеводнів, при цьому уходить один електрон з вищої зайнятої молекулярної орбіталі:



Іон-радикали є активними проміжними частинками у багатьох реакцій. Так, при відновленні нітробензену гідрогеном утворюється його аніон-радикал:



Далі цій аніон-радикал протонується, зокрема за рахунок взаємодії з водою з утворенням фенілнітрокислого радикалу і далі перетворюється у нітробензен, перший продукт відновлення:



Нітрозосполука, що утворилася, далі відновлюється за таким самим механізмом, до серії проміжних речовин, аж до утворення кінцевого продукту, аніліну.

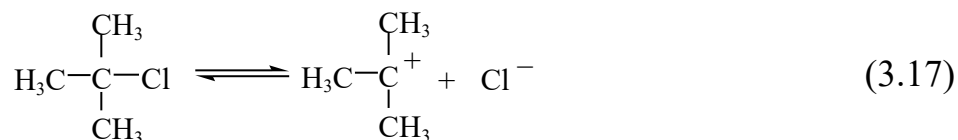
3.4 Класифікація органічних реакцій та їх механізмів

Класифікації органічних реакцій враховують різні особливості перетворень. На наступний час можливі декілька типів класифікацій. Найбільш розповсюджена класифікація наведена на рис.3.2¹⁾. Проаналізуємо основні характеристики неї.

За типом розриву зв'язків в хімічній реакції реакції можуть бути гомолітичними і гетеролітичними. У першому випадку вона розривається на два радикала:



У другому випадку відбувається розрив, у результаті якого електронна пара повністю переходить у найбільш електронегативну частину молекули з утворенням йонних часток. Прикладом може бути дисоціація трет-бутилхлориду в полярних розчинниках, в якій утворюється трет-бутильний катіон і хлорид-аніон:



1) За основу положена класифікація, що наведена у підручнику Швед Н. (див перелік літератури)

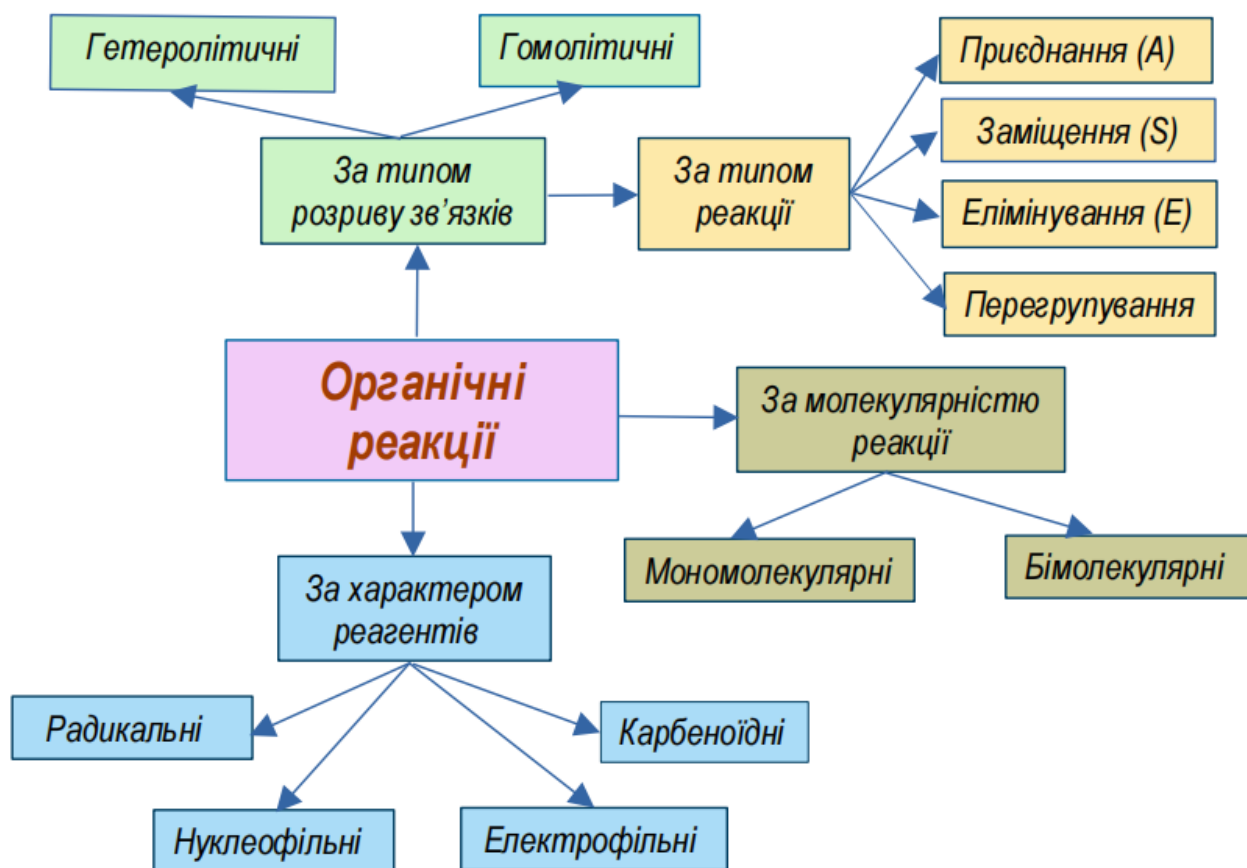
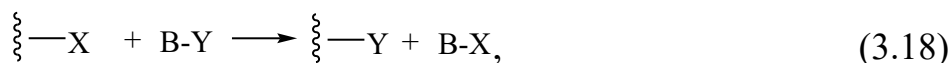


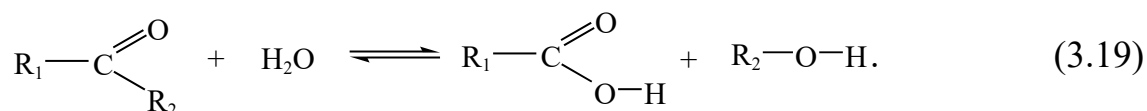
Рисунок 3.2 — Класифікація органічних реакцій

За напрямком процесу розрізняють:

☑ реакції заміщення (*Substitution, S*):



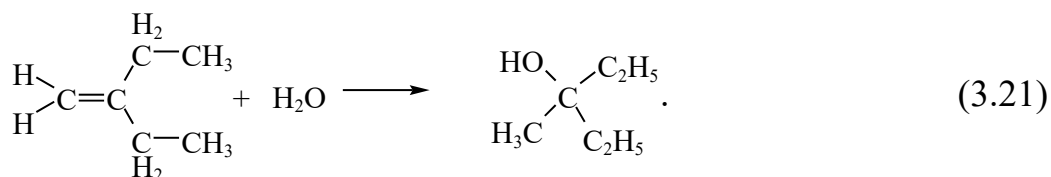
ζ -органічний радикал, X — група, що заміщається, Y – група, що заміщає, B — атом або група атомів, що зв'язана з Y. Прикладом реакції заміщення може бути гідроліз естерів карбонових кислот:



☑ Реакції приєднання (*Addition, A*), яки формально можна зобразити, як об'єднання двох молекул у одну:

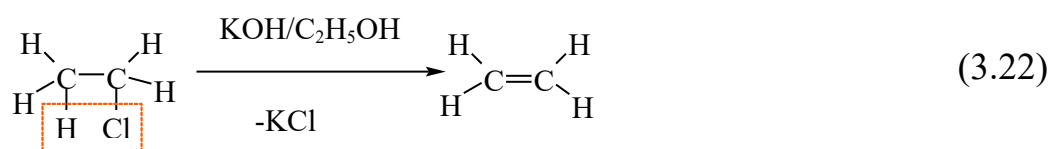


Приклад: реакція приєднання молекули води за подвійним зв'язком:



☑ Реакції елімінування або відщеплення (Elimination, E).

Ці реакції можна розглядати, як обернені до реакцій приєднання: з однієї молекули утворюються дві. Наприклад, під час нагрівання етилхлориду з лугом у спирті відбувається елімінування HCl і йде утворення етилену:



☑ реакції перегрупування (молекулярні перегрупування)

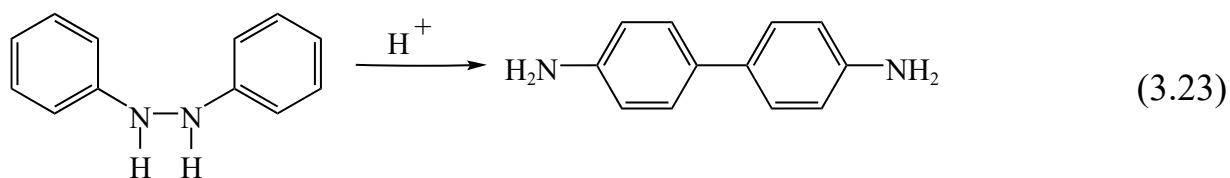
Це- хімічні реакції, унаслідок яких відбувається зміна взаємного розташування атомів у молекулі, місця кратних зв'язків і їхньої кратності; можуть здійснюватися зі збереженням атомного складу молекули (ізомеризація) або з його зміною.

Усі молекулярні перегрупування поділяють на два основні типи:

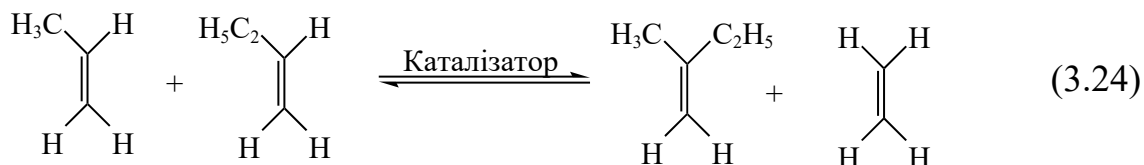
- міжмолекулярні*, коли група атомів або атом (скорочено - група), що мігрує, повністю відокремлюється від молекули та може приєднатися до док.-л. атома ін. такої самої молекули;
- внутрішньомолекулярні*, коли група, що мігрує, переходить від одного атома до іншого в одній і тій самій молекулі.

Молекулярні перегрупування, в результаті яких утворюються молекули, ідентичні вихідним, називаються *виродженими*.

Приклад внутрішньомолекулярного перегрупування — бензидинове перегрупування — отримання 4,4'-діамінобіфенілу (бензидину) з гідробензену:



Приклад міжмолекулярного перегрупування — реакція метатезису алкенів - хімічної реакції, у результаті якої відбувається перерозподіл замісників шляхом послідовного розриву та утворення подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків у молекулах алкенів:



Каталізатори процесу — комплекси деяких перехідних металів.

За **характером реагентів** у хімічних реакціях розрізняють *субстрат* — основну сполуку, для якої оцінюється реакційна здатність, і *реагент* — частинку, що його атакує.

Залежно від **характеру реагенту** розрізняють реакції:

- ☑ *радикальні* (R), реагенти — вільні радикали, атоми або групи атомів, що мають неспарений електрон: $\bullet\text{Cl}$, $\bullet\text{CH}_3$, $\bullet\text{NO}_2$;
- ☑ *нуклеофільні* (Nu), реагенти — аніони й молекули, що містять атоми з неподіленими парами: CH_3O^- (з CH_3ONa), HO^- , R-S^- ; $:\text{NH}_3$ та ін. Вони атакують у молекулі субстрату електронodefіцитний реакційний центр;
- ☑ *електрофільні* (E), реагенти - катіони й молекули, в яких є атоми з незаповненими валентними орбіталями (вакантними орбіталями): Cl^+ , Br^+ , NO_2^+ , SO_3H^+ , SO_3 , AlCl_3 , FeBr_3 , BF_3 та ін. Вони атакують в органічному субстраті нуклеофільний реакційний центр .

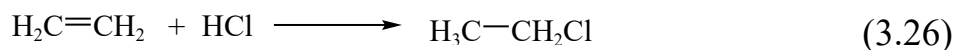
За молекулярністю реакції. Молекулярність реакції визначають за числом молекул, що реагують в елементарній реакції, тобто в яких відбувається зміна характеру ковалентних зв'язків в елементарній стадії. Якщо в ній бере участь одна молекула, то реакцію вважають мономолекулярною (індекс 1), якщо дві — біномолекулярною (індекс 2).

Для зручності позначення процесів використовують символи, що характеризують механізм реакції, наприклад, A_R – реакція радикального приєднання, E_2 – бімолекулярного елімінування, S_{N1} – мономолекулярного нуклеофільного заміщення та ін.

Безумовно, наведена класифікація далеко не повна, але вона є зручною для практики і дозволяє легко визначити тип більшості реакцій. При цьому слід звертати увагу на умови проведення реакції. Зокрема, якщо реакція перебігає під впливом випромінювання або дії перекисів — це свідчить про її перебіг за радикальним механізмом. Якщо реакція перебігає в середовищі полярних розчинників — вона, скоріше за все буде гетеролітичною реакцією (електрофільною або нуклеофільною). Наприклад, реакцію:



слід віднести до процесів радикального заміщення, оскільки наявність ініціювання випромінюванням свідчить про можливість створення вільних радикалів. Навпаки, реакція приєднання:



відноситься до процесів електрофільного приєднання, оскільки в молекулі субстрату, етилену, наявна зона підвищеної електронної густини (подвійний зв'язок), а реагент, HCl , електронодефіцитну електрофільну частинку — H^+ .

Напрямок реакції можна пояснити дією факторів, пов'язаних з будовою реагентів (електронних та стеричних факторів), а також, ефектами, пов'язаними з середовищем і деякими доданками (активаторами і каталізаторами).

Питання для самоперевірки

- 1 Поясніть сенс поняття «механізм реакції»
- 2 Який метод використовують при експериментальному вивченні механізмів реакцій? В чому його суть?

3 У чому особливість активних проміжних частинок, яв проміжних продуктів реакції?

4 У чому різниця понять «активна проміжна частинка» і «перехідний стан»?

5 Які проміжні частинки називаються вільними радикалами? Як можна довести їх існування?

6 Як можна генерувати вільні радикали?

7 Які частинки називаються карбенами? Як їх можна генерувати?

8 Які частинки називаються аринами? Як їх можна генерувати?

9 У чому сутність поняття «молекулярний комплекс»?

10 Як побудовані карбокатиони і карбаніони?

11 У чому особливість будови іон-радикалів?

12 Як класифікуються органічні реакції за типом розриву зв'язків?

13 Як класифікуються реакції за напрямком процесу?

14 Ще таке молекулярне перегрупування? Які типи перегрупувань Ви знаєте?

15 За яким принципом речовини, що реагують розділяють на субстрат і реагент?

16 Як класифікуються реакції за типом реагентів?

ЛЕКЦІЯ 4. ЕЛЕКТРОННІ ТА СТРУКТУРНІ ЕФЕКТИ Й РЕАКЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ

Мета: Ознайомити слухачів:

- ☑ з електронними ефектами, що виникають в органічних сполуках;
- ☑ характером їх впливу на реакційну здатність
- ☑ методами якісного та кількісного опису електронних ефектів
- ☑ ролі стеричних ефектів у хімічних реакціях

4.1 Індуктивний та мезомерний ефекти. Теорія резонансу

Якщо позитивний або негативний заряд «передається» (делокалізується) ланцюжком атомів за рахунок електростатичної індукції, то такий електронний ефект називається індуктивним і позначається латинською буквою I. Засувник може бути електронегативним атомом і відтягувати на себе електронну щільність, у цьому разі говорять про негативний індуктивний ефект (-I). До числа елементів, що виявляють негативний індуктивний ефект у вуглецевому ланцюжку, належать, наприклад, галогени або амонійний катіон. Електропозитивний атом має позитивний електронний ефект (+I); до числа таких атомів належать лужні метали. Прийнято також вважати, що позитивний індуктивний ефект притаманний алкільним групам. Індуктивний ефект важливий для пояснення поведінки σ -електронних систем, він доволі швидко загасає під час передачі ланцюжком атомів. Класичним прикладом дії індуктивного ефекту є зміна кислотності оцтової та трьох хлороцтових кислот (табл. 4.1).

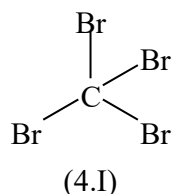
Таблиця 4.1 - Константи кислотної дисоціації хлороцтових кислот

Кислота	Хімічна формула	pK_a
Оцтова	$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	4,7
Монохлороцтова	$\text{ClCH}_2 - \text{COOH}$	2,9

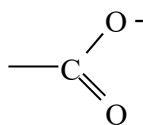
Кислота	Хімічна формула	pK_a
Діхлороцтова	$\text{Cl}_2\text{CH} - \text{COOH}$	1,3
Трихлороцтова	$\text{Cl}_3\text{C} - \text{COOH}$	0,7

Другий вид електронних ефектів — так званий мезомерний ефект. Его сутність полягає у поляризації π - зв'язків.

Для розуміння сутності цього ефекту попередньо слід розглянути поняття делокалізації зв'язків. Вважається, що в молекулах, де атоми пов'язані тільки σ -зв'язками, зокрема у тетраброміді карбону (4.1):



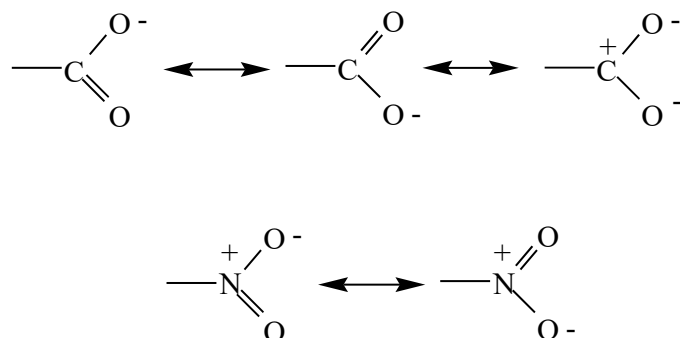
У нього нього електронні пари локалізовані на зв'язках C-Br, тобто в цій молекулі є чотири незалежні σ -електронні хмари. Такий опис зв'язків у молекулі CBr_4 дозволяє задовільно описати його властивості. Однак варто перейти до розгляду систем, що включають π -зв'язки і неподілені електронні пари, як ця модель виявиться недостатньою. Наприклад, рентгеноструктурні дослідження показують, що в аніоні карбонової кислоти:



обидві відстані C-O однакові, отже, і характер зв'язування атомів карбону та кисню має бути однаковим. У нітросполуках також рівними виявляються відстані N-O, хоча, здавалося б, один атом кисню приєднаний до азоту подвійним зв'язком, а другий — донорно-акцепторним.

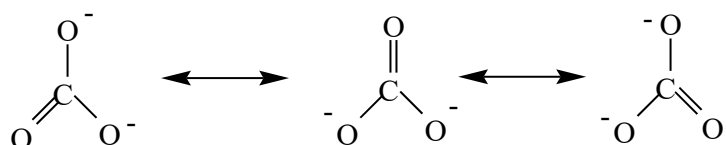
Розв'язання проблеми було запропоновано американським хіміком Лайнусом Полінгом, який у 30-х роках запропонував для використання термін

«резонанс». У цьому випадку цей термін має інший зміст, ніж у фізиці. Для карбоксилат-аніону і нітро-групи можуть бути написані такі формули:



Ці формули відрізняються одна від одної тим, що атом кисню є в одній із них сполучений із сусіднім атомом простим зв'язком, а в другій — подвійним зв'язком. Третя формула карбоксилат-аніону не містить кратних зв'язків, натомість атоми в ній мають три заряди: два від'ємні й один позитивний.

Кожна з цих формул називається *граничною* або *резонансною структурою*. Стрілка з двома гострими кінцями, що стоїть між двома граничними структурами, означає, що реальний розподіл електронної густини, який відповідає реальній молекулі, резонансному гібриду, є середнім між цими структурами. З цього випливає, що електронні хмари π -зв'язку і неподіленої електронної пари кисню *делокалізовані* й охоплюють три атоми: два атоми кисню й один атом вуглецю в карбоксилат-аніоні та два атоми кисню й один атом азоту в нітрогрупі. Резонансний гібрид має менший запас енергії, ніж будь-яка гранична структура: чим більше граничних структур можливо написати (де що більше делокалізовані електронні хмари), тим більшим виявляється вигреш енергії. Він ще більше збільшується, якщо граничні структури однакові, як, наприклад, у карбонат-аніоні:



Правила укладання резонансних формул:

1. Не можна переміщати ядра атомів.

2. Для елементів другого періоду число електронів на зовнішній електронній оболонці не може бути більше восьми.
3. Число розділених зарядів у резонансній формулі має бути мінімальним, тому формула карбоксилат-аніону з одним позитивним і двома негативними зарядами не може вважатися правильною і має бути виключена з розгляду.
4. Природно, що р-електронні хмари, що утворюють π -зв'язки, найкращим чином взаємодіють, коли їхні осі паралельні. З цього випливає, що резонанс найчіткіше проявляється в плоских молекулах.

4.2 Резонанс у карбонільній групі

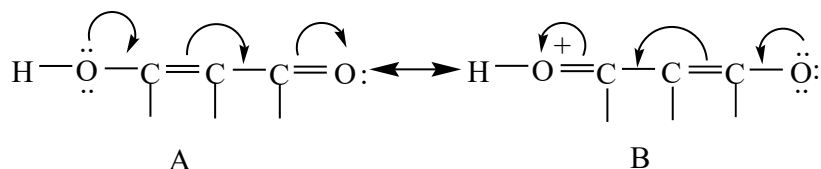
Подивимося як проявляється резонанс у карбонільній групі, одній з найважливіших функціональних груп,



Зсув електронної пари показано *зігнутою стрілкою*, що починається біля тієї електронної пари, яка зсувається, і закінчується там, куди ця електронна пара переміщується. У лівій формулі π -електронна пара переміщується на кисень. Якби це переміщення було повним, атом вуглецю виявився б оточеним шістьма електронами (незаповнена електронна оболонка!) і набув би позитивного заряду. Атом кисню набув би негативного заряду, але залишився б оточеним електронним октетом. Така ситуація показана в правій формулі. Природно, що атом із незаповненою електронною оболонкою прагне її заповнити (показано стрілкою). Отже, реальний розподіл електронів у карбонільній групі такий, що атом вуглецю відчуває деякий електронний дефіцит.

Таким чином, карбонільна група є *акцептором електронів* й кажуть, що вона має *негативний мезомерний ефект -M*. Подібно до карбонільної, від'ємний мезомерний ефект мають ціаногрупа $-\text{C}\equiv\text{N}$, нітрогрупа $-\text{NO}_2$ та деякі інші.

Навпаки, атоми, що несуть на собі неподілені електронні пари і є донорами електронів, мають позитивний мезомерний ефект +M. π -Електронна пара етиленового зв'язку вельми рухлива, тому вона може мати як позитивний, так і негативний мезомерний ефект. Володіючи цими знаннями, можна описати дію електронних ефектів у молекулі з граничними структурами А і В:



Оскільки у формулі В лівий атом оксигену несе позитивний заряд, можна припустити, що він легко віддаватиме протон. Дійсно, сполука ця є сильнішою кислотою, ніж звичайний спирт, як це впливало б тільки з формули А.

За рахунок мезомерного ефекту, внаслідок суперпозиції резонансних структур, відбувається «вирівнювання» зв'язків по π -електронній системі, як у теорії молекулярних орбіталей. Відмітимо, що теорія резонансу з'явилася практично одночасно з теорією молекулярних орбіталей. Теорія резонансу зручна тим, що якісно, без складних розрахунків, дозволяє отримати цінну інформацію про якісний розподіл електронної густини. Вона не має суттєвих суперечностей з теорією МО, яка є більш кількісною, але вимагає складних комп'ютерних розрахунків. Тому вона широко використовується у органічній хімії, зокрема для якісних висновків про реакційну здатність і стійкість органічних сполук

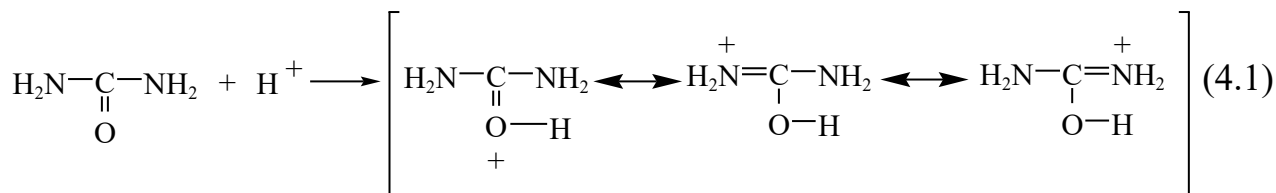
4.3 Використання електронних ефектів

Використання моделі електронних ефектів дає змогу пояснити багато явищ в органічній хімії. Добре відомо, наприклад, що дві гідроксильні групи зазвичай не можуть перебувати біля одного вуглецевого атома. Однак є й винятки, найвідомішим з яких є хлоральгідрат $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$, стабільна кристалічна речовина. При нагріванні він, щоправда, втрачає воду, утворюючи хлораль $\text{CCl}_3\text{-CHO}$, але останній легко гідратується при кімнатній температурі

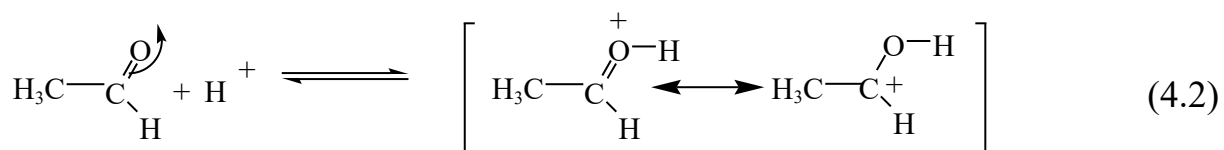
У молекулі хлоралю (C) два негативних ефекти: індуктивний хлору та мезомерний кисню карбонільної групи. Вони створюють ситуацію, коли безпосередньо зв'язаними виявляються два електрондефіцитні атоми карбону. Така ситуація енергетично невигідна. Навпаки, у молекулі хлоральгідрату (D) від'ємний індуктивний ефект хлору компенсований позитивним мезомерним ефектом двох гідроксильних груп, у результаті молекула стабілізується.



Ще один приклад, що ілюструє користь застосування моделі електронних ефектів, - пояснення основності карбаміду. Відомо, що ця речовина, водні розчини якої мають нейтральну реакцію, утворює солі з одним еквівалентом кислоти. Протон у цих солях приєднаний не до азоту, як це можна було припустити, а до кисню. У цьому випадку відбувається делокалізація позитивного заряду і катіон виявляється стійким:

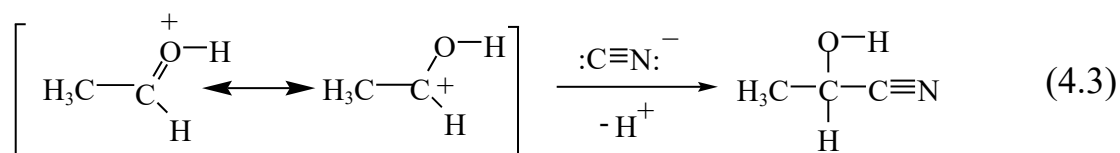


Користуючись моделлю електронних ефектів, можна передбачити напрямок реакції. Розглянемо взаємодію оцтового альдегіду із синильною кислотою. Карбонільна група альдегіду має негативний мезомерний ефект; протонування карбонільного кисню лише збільшує деформацію електронної хмаринки.



У результаті атом вуглецю карбонільної групи стає координаційно ненасиченим, зовнішня електронна оболонка його заповнена не повністю.

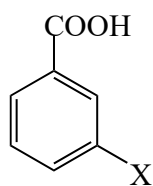
Ціанід-аніон, навпаки, електронно надлишковий, на вуглецевому атомі в ньому є неподілена електронна пара. Логічно припустити, що саме вона заповнить «електронну прогалину» карбонільного вуглецю. При цьому утворюється нітрил мигдальної кислоти:



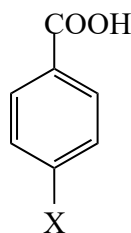
Подібним чином можна інтерпретувати перебіг багатьох кількості органічних реакцій.

4.4 Кількісна оцінка електронних ефектів

Оскільки електронні ефекти впливають на силу карбонових кислот, а визначення константи дисоціації карбонової кислоти — досить проста операція, то, порівнюючи константи дисоціації заміщених карбонових кислот, можна зробити висновок і про величину електронного ефекту. Розглянемо ситуацію, що складається в молекулах мета- і пара-заміщених бензойних кислот формул, відповідно (4.II) і (4.III):



(4.II)



(4.III)

У молекулі мета-ізомеру замісник X не сполучений з карбоксильною групою по системі π -зв'язків. Отже, він може впливати на дисоціацію лише за механізмом індуктивного ефекту. Замісник, що перебуває в пара-положенні, сполучений із карбоксильною групою, він впливає на дисоціацію як індуктивним, так і мезомерним ефектом. Однак слід зауважити, що вплив індуктивного ефекту тут невеликий, оскільки замісник віддалений від

карбоксилу далі, ніж у мета-положенні. Порівняємо константи дисоціації деяких заміщених бензойних кислот (табл. 4.2).

Порівняння даних табл. 4.2 дає змогу помітити, наприклад, що метоксильна група в пара-положенні послаблює кислотність ($6,27 > 3,38$), а в мета-положенні посилює ($6,27 < 8,17$). Отже, метоксил має негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефект. Порівнюючи константи дисоціації пара-нітробензойної (37,0) і пара-хлорбензойної (10,5) кислот, ми бачимо, що негативний ефект нітрогрупи є більшим.

Таблиця 4.2 - Константи дисоціації ($10^5 K$) деяких 3- і 4-заміщених бензойних кислот у воді за 25°C .

Положення замісника	Константи кислотної дисоціації ($K \cdot 10^5$)					
	H	CH ₃	OCH ₃	F	Cl	NO ₂
3-	6,27	5,35	8,17	13,6	14,8	32,1
4-	6,27	4,24	3,38	7,22	10,5	37,0

Порівняння даних табл. 4.2 дає змогу помітити, наприклад, що метоксильна група в пара-положенні послаблює кислотність ($6,27 > 3,38$), а в мета-положенні посилює ($6,27 < 8,17$). Отже, метоксильна група має негативний індуктивний і позитивний мезомерний ефект. Порівнюючи константи дисоціації пара-нітробензойної (37,0) і пара-хлорбензойної (10,5) кислот, ми бачимо, що негативний ефект нітрогрупи є більшим.

Краще, однак, порівнювати не самі константи дисоціації, а логарифм відношення констант дисоціації заміщеної бензойної кислоти (K_X) до константи дисоціації незаміщеної бензойної кислоти (K_H):

$$\sigma = \lg \frac{K_X}{K_H}. \quad (4.4)$$

Ця величина характеризує електронний ефект замісника і, за пропозицією Л. П. Гаммета, отримала назву σ -константи замісника.

У табл. 4.3 наведено деякі значення констант σ . Неважко бачити, що *негативні ефекти* характеризуватимуться *позитивною константою σ* , а *позитивні ефекти* — *негативною константою σ* .

З табл. 4.3 випливає, що гідроксильна група має від'ємний індуктивний і позитивний мезомерний ефект. При цьому від'ємний індуктивний ефект у неї дещо більший, ніж у групи OCH_3 , але менший, ніж у атому F. Нітрогрупа має значні за модулем негативний індуктивний і мезомерний ефекти. Таким чином уявлення про індуктивний і мезомерний ефекти дають змогу краще розібратися в механізмі взаємного впливу атомів і груп у молекулі органічної сполуки.

Таблиця 4.4 — σ -Константи найважливіших замісників

Замісник	$\sigma_{\text{мета}}$	$\sigma_{\text{пара}}$
H	0,0	0,0
OH	+1,21	-0,37
OCH_3	+0,115	-0,268
CH_3	-0,069	-0,17
F	+0,337	+0,062
Cl	+0,373	+0,227
NO_2	+0,710	+0,778

4.5. Зв'язок електронних ефектів та реакційної здатності.

Кореляційні рівняння

Однієї з фундаментальних проблем хімії є передбачення швидкостей хімічних реакцій. Розв'язання цієї проблеми, що має велике практичне

значення, відбувається шляхом використання на теоретичних уявлень, заснованих на успіхах квантової хімії, а також на основі обробки великих масивів наявних експериментальних даних шляхом пошуку взаємозв'язку між реакційною здатністю та будовою реагентів, каталізаторів, розчинників методами математичної статистики та штучного інтелекту.

Першопрохідцем у галузі досліджень хімічних реакцій методами математичної статистики був американський хімік Л. П. Гаммет. На основі порівняльного вивчення кінетики реакції лужного гідролізу естерів *мета-* і *пара-*заміщених бензойних кислот (4.5), він встановив, що між логарифмами констант швидкості і σ -константами замісників (4.4) існує статистично значуща лінійна залежність (рис. 4.1):

$$\lg k = \lg k^o + \rho \cdot \lg \left(\frac{K}{K^o} \right) = \lg k^o + \rho \cdot \sigma, \quad (4.5)$$

Рівняння (4.5) носить назву *рівняння Гаммета*.

Поняття «статистично значуща лінійна залежність» означає, що експериментальні точки щільно розташовані навколо певної прямої. При цьому, вони не обов'язково точно лежать на цій прямій. Подібна статистична залежність називається кореляційною. Сила такого лінійного зв'язку між двома наборами змінних y та x об'єму n характеризується *коефіцієнтом кореляції*:

$$r_{x,y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{n \cdot \sigma_x \cdot \sigma_y}, \quad (4.5)$$

\bar{x} , \bar{y} - середні значення для кожного набору,

σ_x , σ_y - їх середні квадратичні відхилення.

Коефіцієнт кореляції (синоніми: коефіцієнт парної кореляції, коефіцієнт кореляції Пірсона) — безрозмірна величина, що розташована в інтервалі [-1; 1]. Якщо $r_{x,y} = 1$ або $r_{x,y} = -1$ - точки ідеально лежать на прямій. Якщо $r_{x,y} = 0$ - точки не групуються навколо певної прямої (випадкове розташування, великий

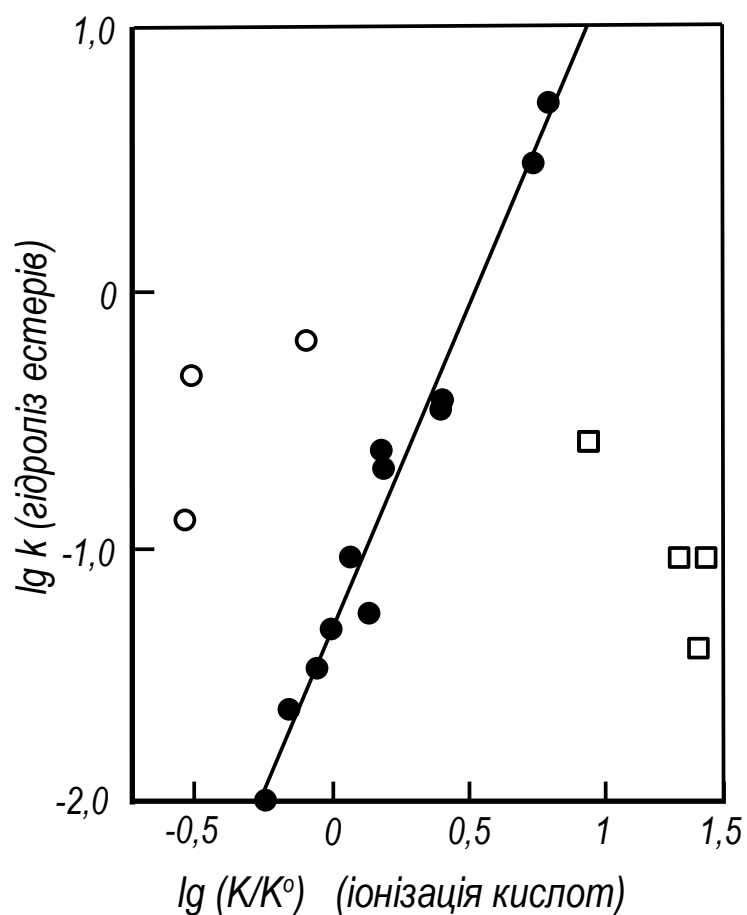


Рисунок 4.1 — Залежність між логарифмами констант швидкості гідролізу етилових естерів карбонових кислот і σ -константами (логарифмами відношення констант іонізації карбонових кислот). Позначення:

- - 3- та 4-заміщені бензойні кислоти,
- - 2-заміщені карбонові кислоти
- - аліфатичні карбонові кислоти

розкид). Американський хімік Джаффе у 50-х роках сформулював наступні критерії для кореляції в логарифмах:

- $r_{x,y} > 0,99$ – чудова кореляція;
- $0,99 > r_{x,y} > 0,95$ – задовільна кореляція;
- $0,95 > r_{x,y} > 0,90$ - приблизна кореляція.

Сенс параметрів, що входять у (4.5):

- ☑ вільний член $\lg k^0$ - константа швидкості 2 порядку гідролізу естеру незаміщеної бензойної кислоти;
- ☑ кутовий коефіцієнт ρ носить назву константи чутливості. Ця величина дозволяє визначити, наскільки сильно замісники впливають на константи швидкості реакцій¹⁾, а також оцінити, якою буде константа швидкості для замісника, з яким ще не проводили дослідження.

За знаком ρ можна судити про можливий механізм реакції: додана величина константи чутливості характерна для нуклеофільних реакцій (акцепторні замісники прискорюють реакцію). Від'ємна величина константи чутливості може свідчити, що реакція є електрофільною (донорні замісники прискорюють реакцію). Якщо ρ за модулем близько до 0 — це характерно для радикальних реакцій.

Величини коефіцієнту кореляції, в також, параметри рівняння Гаммета легко знаходяться за допомогою програми Excel або LibreOffice. Для поглибленого вивчення кореляційного аналізу рекомендуємо звернутися до книжок з математичної статистики, яких за останні роки видано багато.

Відмітимо, що рівняння Гаммета добре виконується лише для замісників, що знаходяться в положеннях 3- и 4- по відношенні до естерної групи. Для замісників у положенні 2 — кореляція відсутня (рис. 4.1). Також, кореляція відсутня і для гідролізу естерів аліфатичних кислот. Ці питання будуть обговорені у розд. 4.5.

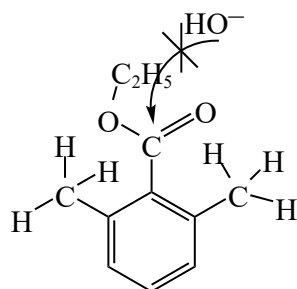
Напрямок, пов'язаний з пошуком кореляційних залежностей між кінетичними та термодинамічними характеристиками реагентів, складає важливий напрям сучасної фізичної органічної хімії і носить назву кореляційного аналізу органічних реакцій. Кореляційний аналіз, починаючи з 50-60 років 20 сторіччя став робочим приладом дослідників у галузі фізико-органічної хімії. Наявність кореляцій типу рівняння Гаммета було встановлено

1) Слід мати на увазі, що величини констант швидкості слід вимірювати (або розраховувати) при однаковій температурі

для дуже великої кількості реакцій, розроблені також інші типи кореляційних рівнянь, що дозволяють враховувати індукційні ефекти (рівняння Тафта), вплив розчинників (рівняння Коппеля-Пальма), багатопараметрові кореляції від декількох показників. Але їх розгляд виходить за рамки цього курсу

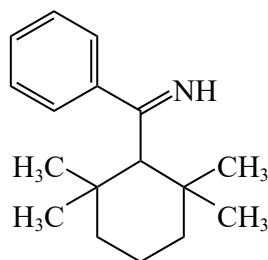
4.6 Просторові (стеричні) ефекти

Крім електронних ефектів, на реакційну здатність суттєво впливає найближче оточення реакційного центру — так звані стеричні фактори. При взаємодії можливі різні за величиною та напрямом ефекти. З одного боку, найближче оточення може запобігати доступу реагенту до реакційного центру. В результаті реакційна здатність може суттєво знижуватись. Наприклад, відомо, що естери 2,2-дізаміщених бензойних кислот гідролізуються з надзвичайними труднощами. В цьому випадку дві орто-розташованих метильні групи, разом з етоксигрупою естеру, блокують підхід реагенту, гідроксил-аніону, до реакційного центру — карбонільного атому карбону:



(4.IV)

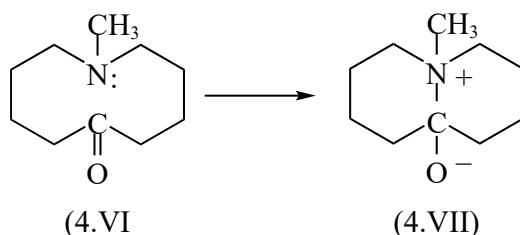
Ще один приклад — надзвичайна стійкість до гідролізу іміну формули (4.V):



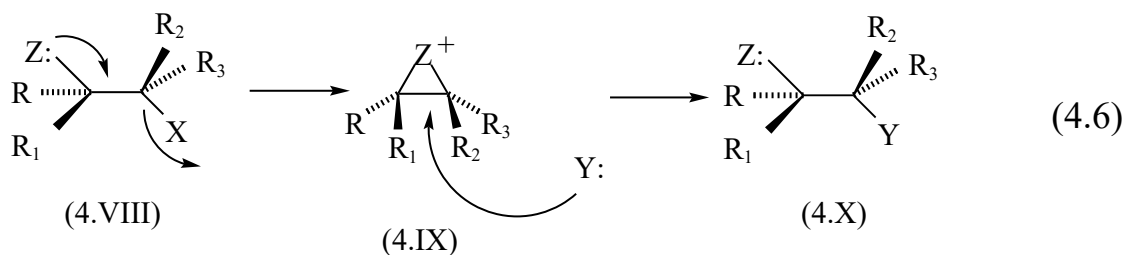
(4.V)

Зазвичай сполуки зі зв'язком C=NH гідролізуються просто водою. Сполука (4.V) не гідролізується під час кип'ятіння протягом 8-10 год із концентрованою соляною кислотою, 33%-вим водним або 10%-вим спиртовим розчином їдкого калі й не змінюється за годинного нагрівання з концентрованою сульфатною кислотою за 100°C.

Інший приклад пов'язаний із взаємодією функціональних груп через простір. Характерній приклад — циклічний амінокетон (4.VI). У ньому, завдяки просторової близькості виникає взаємодія між вільною електронною парою нітрогену і карбонільною групою зі створенням зв'язку з утворенням біполярного йона (4.VII). Подібні молекули, що несуть одночасно і позитивний, і негативний заряди, однакові за абсолютною величиною, носять назву *цвіттер-іонів*. Внутрішньомолекулярні взаємодії в циклічних сполуках з циклами (C₈-C₁₁), що відбуваються між незв'язаними між собою атомами, що знаходяться на протилежних сторонах кільця, но зближеними у просторі, носить назву *трансанулярної взаємодії*.



Іноді просторово близька група бере участь у реакції, що протікає по сусідньому реакційному центру. Наприклад, в реакції (4.6) функціональна група Z, що має неподілену електронну пару, може впливати на перебіг заміщення групи X у молекулі сполуки (4.VIII) таким чином, що утворюється нестійка проміжна сполука — циклічний катіон (4.IX). Тричленний цикл у ньому легко розщеплюється при підході реагенту Y



У цьому разі кажуть, що група Z надає *анхімерне сприяння*. У наведеному прикладі результатом його є збереження конфігурації атома вуглецю, у якого відбувається заміщення (продукт 4.X).

Таким чином, стеричні ефекти, наряду з електронними, можуть надавати сильний вплив на реакційну здатність. Цей вплив може бути як негативним, так і позитивним.

Питання для самоперевірки

1 У чому сутність і властивості індуктивного ефекту? За системою яких зв'язків він розповсюджується? У чому він проявляється?

2 У чому сутність і властивості мезомерного ефекту? За системою яких зв'язків він розповсюджується?

3 У чому сутність методу резонансу структур? Як будуються резонансні структури?

4 Як за допомогою методу резонансу описати карбонільну групу?

5 Як теорія резонансу пояснює наявність основних властивостей у карбаміду?

6 Надайте сутність поняття σ -констант замісників. У чому полягає їх сутність і як за їх допомогою можна кількісно оцінити електронні ефекти?

7 Якими є границі застосування σ -констант замісників? Де їх не можна використовувати?

8 У чому полягає сутність рівняння Гаммета? Для чого його можна використовувати?

9 Що характеризують параметри рівняння Гаммета?

10 Якою повинен бути коефіцієнт кореляції рівняння Гаммета, щоб отримати надійні дані для прогнозування реакційної здатності?

11 Як можуть проявлятися вплив стеричних ефектів на реакційну здатність. Наведіть приклади.

12 У чому полягає явище анхімерного сприяння хімічним реакціям?

ЛЕКЦІЯ 5. БАЗОВІ МЕХАНІЗМИ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ. РАДИКАЛЬНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЛЬНІ РЕАКЦІЇ

Мета: Ознайомити слухачів з базовими закономірностями реакційної здатності в радикальних та електрофільних реакціях

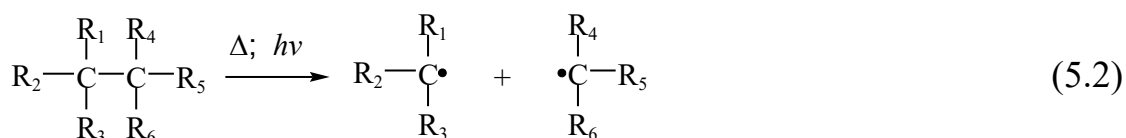
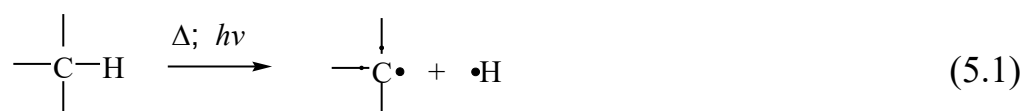
5.1 Реакції радикального заміщення

Для проведення процесів радикального заміщення (S_R) необхідно генерувати у системі вільні радикали.

5.1.1 Способи генерації вільних радикалів

Як відмічено у 3.3.1, вільні радикали можна генерувати декількома методами:

а) під впливом дії високої енергії: теплової (Δ) або випромінювання ($h\nu$): при піролізі органічних сполук, зокрема алканів, при 500-700°C, або при опромінюванні УФ-світлом (фотоліз) або γ -променями (радіоліз). При цьому температури відбувається гомолітичний розрив зв'язків С-Н і С-С з утворенням вільних радикалів:

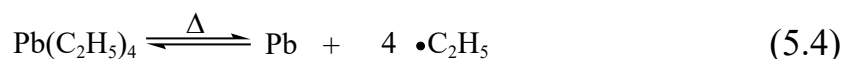


Ці процеси перебігають не селективно. Більш селективно перебігають процеси фотолізу інших сполук, зокрема хлору:



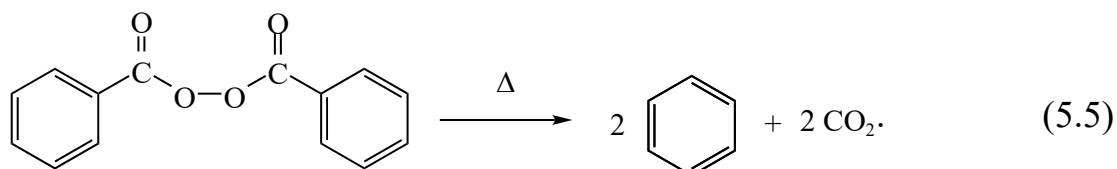
Атомарний хлор грає роль вільного радикалу, що ініціює процеси заміщення.

Селективно при нагріванні відбувається піроліз деяких металоорганічних сполук, зокрема тетраетилсвінець:

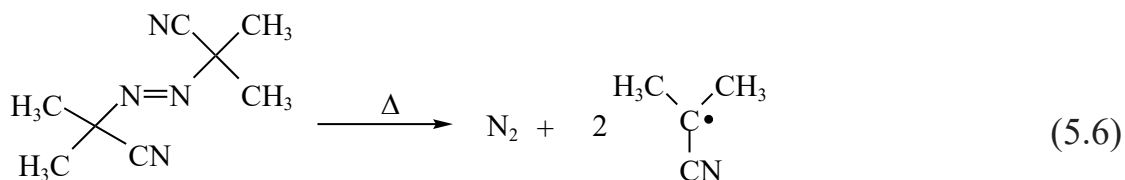


Реакція (5.4) була використана у 1920 р. німецьким хіміком Фридрихом Панетом для доведення існування метильних та етильних радикалів. Він нагрівав тетраметилсвінець або тетраетилсвінець в колбі, що була забезпечена горизонтальною скляною трубкою. Внутрі трубки було нанесено свинцеве дзеркало. Через колбу пропускався інертний газ (H_2). Він захоплював за собою вільні радикали, які виходили за реакцією (5.4). Ці радикали реагували зі свинцевим дзеркалом, знову утворюючи тетраалкілсвінець, який конденсувався в кінці установки. Цей експеримент дозволив оцінити середній час життя радикалів. В умовах досліду він становив близько 0,0084 секунд.

Селективно, з утворенням вільних радикалів відбувається розклад органічних перекисів та гідроперекисів. Зокрема, при розкладанні перекису бензоїлу, утворюються фенільні радикали:



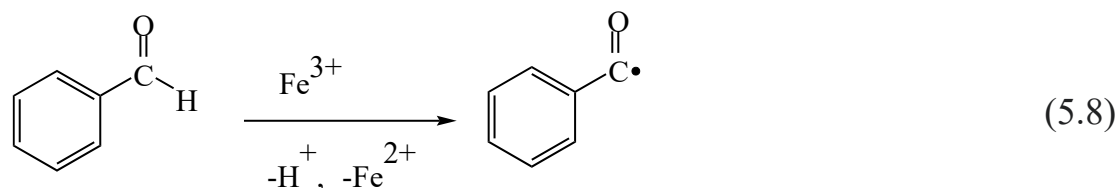
Хорошим джерелом вільних радикалів слугують азосполуки, зокрема, динітрил азо-біс-ізомасяної кислоти (азо-біс-ізо-бутиронітрил АІБН). Він при термічному розкладанні дає два 2-ціано-2-пропильних радикала:



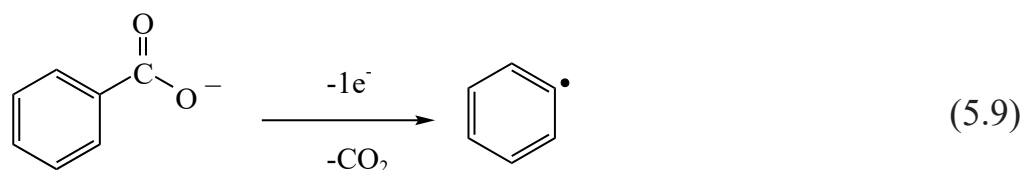
Часто за джерело первісних гідроксильних радикалів використовують перекис гідрогену, особливо у сполученні з іонами перехідних металів, частіше за все Fe^{2+} (реактив Фентона):



Ще одним методом отримання вільних радикалів є окиснення-відновлення, зокрема, альдегідів:



Зручним методом отримання радикалів, зокрема фенільних, є електроліз (анодне окиснення) солей відповідної кислоти:

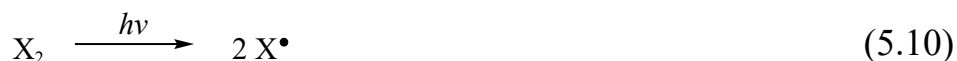


5.1.2 Механізми реакцій радикального заміщення

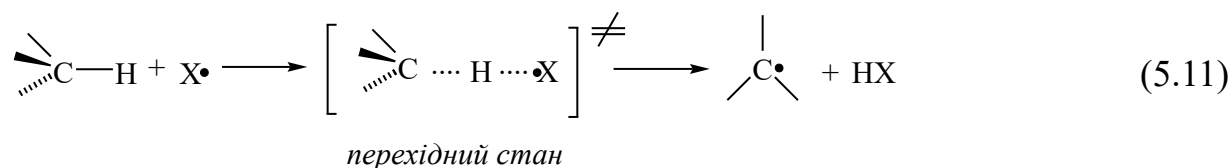
Субстратами в цих процесах є: алкани, циклоалкани, алкени, арени, гетероциклічні сполуки, у яких насичені ланцюги беруть участь в заміщенні гідрогену у α -атома карбону. Реагенти: $\cdot\text{Cl}$, $\cdot\text{Br}$, $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, NO_2 та ін.

Радикальне заміщення найкраще вивчене для вуглеводнів (алканів). Внаслідок того, що реагенти, вільні радикали, є дуже реакційноздатними, їх доводиться генерувати безпосереднє в ході реакції, що перебігає за *ланцюговим* механізмом. Розглянемо його особливості на прикладі реакції хлорування алкану.

Перша стадія — ініціювання і зародження ланцюгу, вона пов'язана з утворенням реагенту — радикалу:



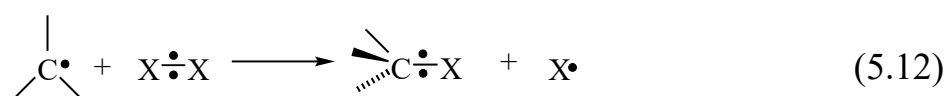
Друга стадія — зростання ланцюгу:



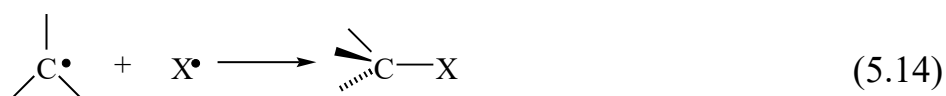
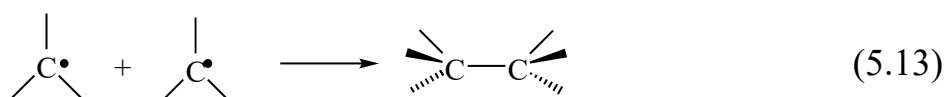
Це — найбільш повільна стадія процесу (лімітуюча стадія). У ній реагент і субстрат спочатку утворюють перехідний стан. В результаті відщеплення гідрогену виходить органічний радикал, в якому центральний атом карбону знаходиться в стані sp^2 -гібридизації, тобто, має пласку структуру.

У перехідному стані неспарений електрон займає вільну p-орбіталь.

Далі органічний радикал атакує молекулу реагенту (швидка стадія) з утворенням продукту реакції і регенерацією радикальної частини $X\cdot$, яка продовжує ланцюг перетворень.



Третя стадія, обрив ланцюга, супроводжується зменшенням кількості радикальних часток за рахунок *рекомбінації* радикалів - взаємодії радикалів між собою:



Наведені продукти не є єдиними. Якщо у речовин, що утворюються, є зв'язки C-H, то вони реагують далі, з утворенням усіх можливих продуктів радикального заміщення. Наприклад, при хлорванні метану утворюються суміш продуктів моно-, ді-, трі- й тетрахлорувannya метану, а також частково- або повністю хлоровані алкани C_3-C_4 .

5.1.3 Чому реакції називаються ланцюгові?

При проведенні радикальних реакцій заміщення у початковий період реагентів, вільних радикалів, у системі немає, їх треба згенерувати. Розглянемо ситуацію, коли у системі згенерований перший радикал $X\cdot$. Він реагує із субстратом R-H з утворенням радикалу $R\cdot$ и HX . Але далі відбувається реакція

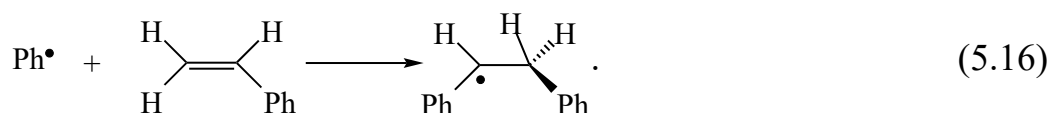
(5.12), яка приводить до генерації нового радикалу $X\bullet$. Таким чином, з первинної генерації першого радикалу шляхом ініціювання, запускається ланцюг послідовних перетворень, після кожного з яких в системі зберігається радикал, який викликає подальші перетворення. Якби не було стадій обриву ланцюгу, в ході яких радикали $X\bullet$ та $X\bullet$ незворотно витрачаються, то процес теоретично тривав до повного вичерпання субстрату. Але наявність стадій обриву обмежує довжину ланки послідовних перетворень. Але вона може залишатися високою, в залежності від співвідношення констант швидкості окремих стадій. Зокрема, доведено, що при поглинанні одного кванту світла певної довжини хвилі утворюється два радикали (атоми хлору). Але квантовий вихід продуктів радикального заміщення (кількість молекул продуктів на 1 квант світла) може досягати декількох тисяч!

5.1.4 Які реакції перебігають за ланцюговим механізмом?

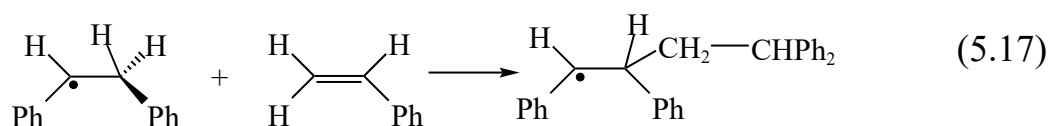
За ланцюговим радикальним механізмом перебігає значна кількість реакцій, серед яких багато таких, що мають практичне значення. Серед них процеси каталітичного окиснення киснем, газофазного галогенування, нітрування (реакція Коновалова) і сульфохлорування алканів, радикальної полімеризації алкенів і багато інших. Наприклад, реакція радикальної полімеризації перебігає таким чином:

Перша стадія — ініціювання. Ініціатор — перекис бензоїлу, що розкладається за рівнянням 5.5 з утворенням фенільного радикалу $Ph\bullet$. Кількість ініціатору: $\sim 0,01\%$ від маси стиролу.

Друга стадія — зародження ланцюгу за реакцією приєднання радикалу за подвійним зв'язком:



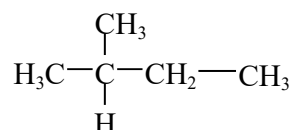
Далі починається зростання ланцюгу: утворений радикал приєднується за подвійним зв'язком молекули стиролу і створює новий радикал:



У цього радикала, разом з кінцевою групою, міститься фрагмент мономеру, на якому локалізована спінова густина. На наступному кроці цей радикал буде реагувати з ще одною молекулою стиролу, внаслідок чого вміст фрагментів мономеру збільшиться ще на одиницю. Тобто, на кожному кроці утворюється молекула полімеру, що містить на одну мономерну ланку більше, ніж на попередньому. Процес полімеризації закінчується, коли відбудеться обрив ланки за рахунок взаємодії двох радикалів, аналогічно (5.13) і (5.14). Механізмів процесів полімеризації та галогенування, в принципі, відрізняється тільки деталями: у першому випадку має місце процес приєднання радикалу, а у другому — заміщення.

5.1.5 Електронні ефекти і напрямки радикальних реакцій

Розглянемо молекулу 2-метилбутану:



В цій молекулі наявні: 3 первинних атомів карбону, що зв'язані з 9 атомами гідрогену, 1 вторинний атом карбону, що зв'язаний з 2 атомами гідрогену і 1 третинний атом карбону, що зв'язаний з одним атомом гідрогену. Лімітуючою стадією радикального заміщення є утворення карбонових радикалів. Якби константи швидкості усіх трьох типів заміщення були б однаковими, то з міркувань ймовірності співвідношення продуктів заміщення повинно бути: 9 первинних : 2 вторинних : 1 третинний. На практиці співвідношення інше, і з нього випливає, що константи швидкості заміщення змінюються в ряду:

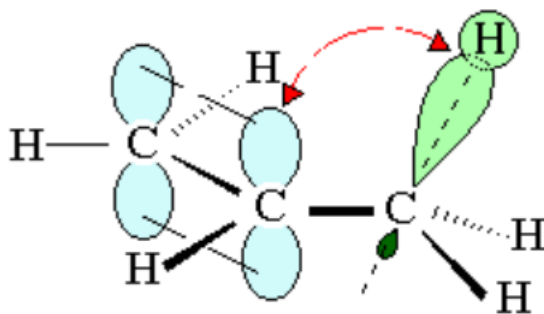
третинний > вторинний > первинний.

Це пов'язано з енергіями активації та вільними енергіями утворення цих радикалів. Загальний принцип кінетики: для споріднених реакцій чим менше

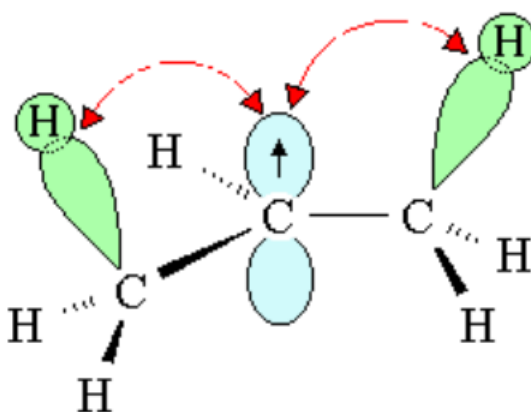
енергія активації, тим більше константа швидкості при даних умовах. З точки зору термодинаміки, чим менше вільна енергія утворення споріднених сполук, тим сполука буде стабільніше. Тобто, наведений ряд відповідає ряду стабільності відповідних радикалів. Для радикалів цього типу це пов'язано з ефектом гіперкон'югації

Метильна група CH_3 (меншою мірою, CH_2R і CHR_2), пов'язана з sp^2 або sp -атомом, проявляє слабкий ефект електронної делокалізації, що називається ефектом надспряження (або гіперкон'югації). Цей ефект зумовлений перекриванням σ -молекулярної орбіталі зв'язку C-H

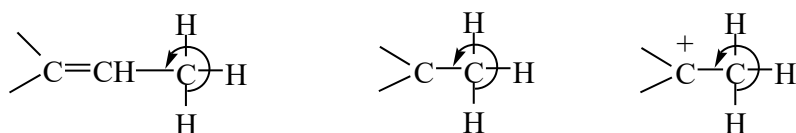
- ☑ з π -молекулярною орбіталлю кратного зв'язку (σ , π -спряження) (молекула пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$):



- ☑ з p -атомною орбіталлю (σ , p -спряження) (радикал $\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$):



Графічно ефект надспряження позначається вигнутою стрілкою, що охоплює C-H зв'язки і спрямована в бік π -зв'язку або до атома з p -АО:

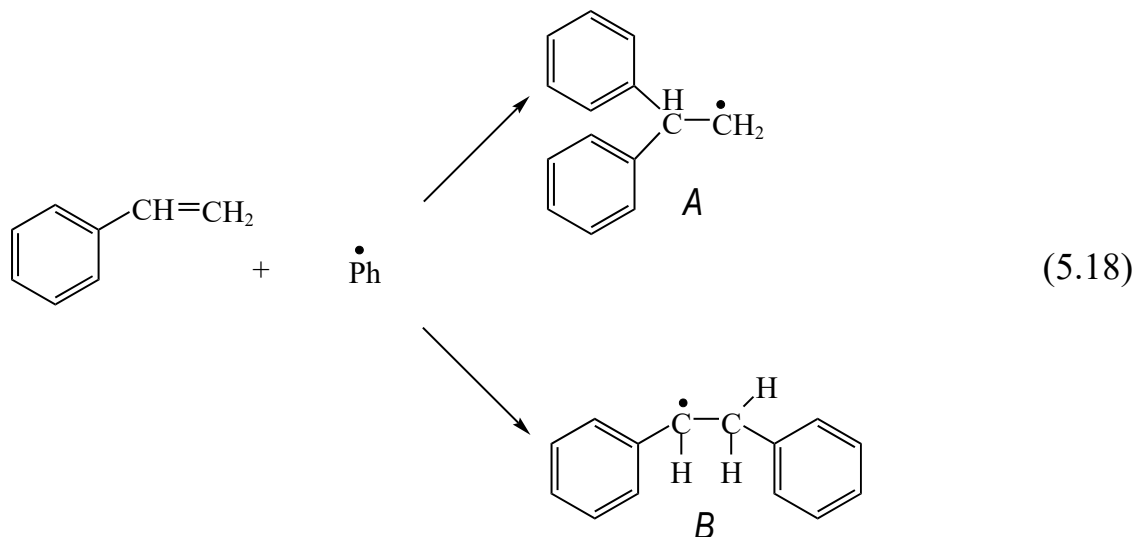


Напрямок стрілки показує зміщення σ -електронів зв'язку C-H у бік кратного зв'язку або р-АО. Таким чином, метильна група при sp^2 - (або sp -) атомі карбону проявляє електронодонорні властивості не тільки в результаті $+I$ -ефекту, а й за рахунок гіперкон'югації.

Хоча надспряження є слабким ефектом, його роль у стабілізації вторинних і, тим паче, третинних вільних радикалів і катіонів унаслідок делокалізації електронів вельми значна. Саме цим фактором, зокрема, пояснюється збільшення стійкості вільних радикалів у ряді



При розгляданні радикальної полімеризації стиролу виникає питання про місце приєднання вільного радикалу. Теоретично можливо створення двох радикалів: А і В:



В радикалі А спінова густина знаходиться на β - атомі карбону, який видалений від ароматичних кілець. Навпаки, в радикалі В спінова густина знаходиться на α -атомі карбону. Внаслідок пласкої структури радикалу р-орбіталь, на якій знаходиться вільний електрон, може вступати в спряження з

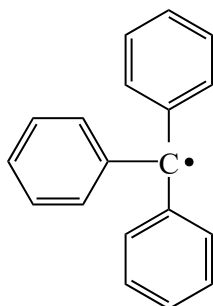
ароматичною системою бензольного кола. Це буде зменшувати енергію системи і збільшувати стабільність радикалу В. Тобто, переважно буде утворюватись радикал В.

5.1.6 Стабільні радикали

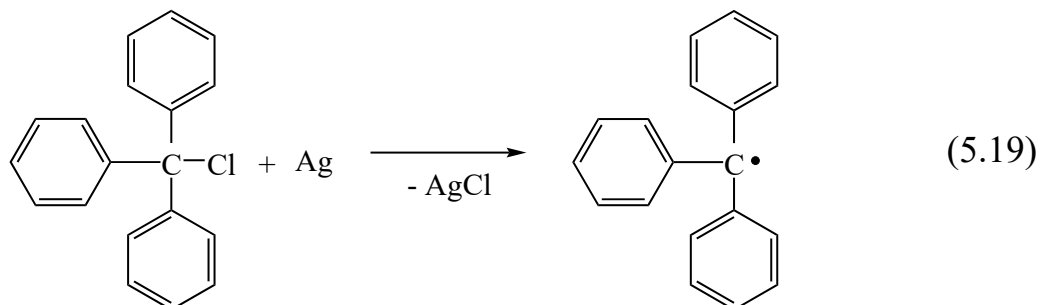
«Звичайні» вільні радикали повільно утворюються, але швидко витрачаються за рахунок різноманітних реакцій. Виникає питання: чи можна стабілізувати радикали за рахунок зниження їх реакційної здатності? Це можна зробити за двома шляхами:

1. За рахунок організації спряження радикального центру з π - системою ароматичних або гетероциклічних систем;
2. За рахунок створення стеричних перешкод атаці радикального центру з боку інших молекул.

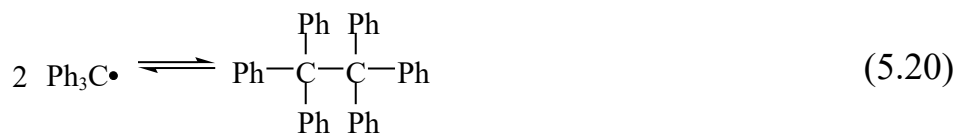
Першим таким стабільним радикалом став трифенілметил (радикал Гомберга):



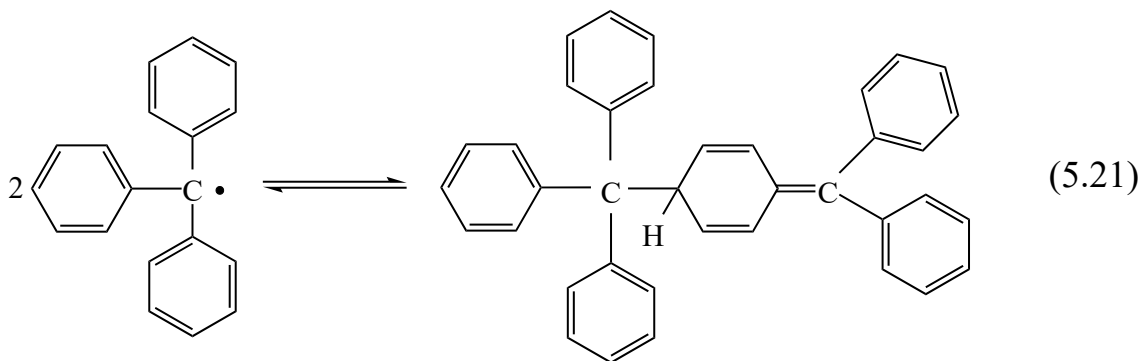
Його синтезують відновленням трифенілметилхлориду порошком срібла в середовищі бензену:



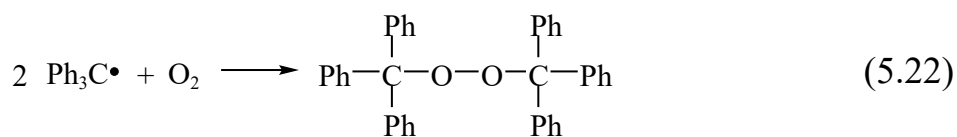
У розчині в бензені цей радикал знаходиться у рівновазі зі своєю димерною не радикальною формою. До 1968 р. вважали, що димерна форма — це гексафенилетан:



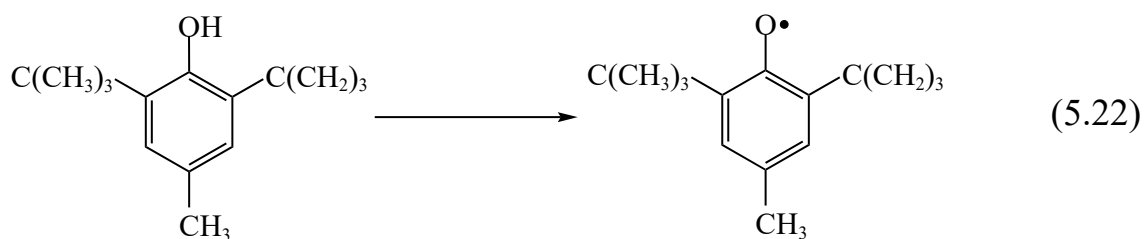
Але у 1968 р. методом ЯМР було доведено, що структура димеру є іншою, і описується не рівнянням (5.20), а (5.21). Тобто, внаслідок стеричний перешкод з боку двох фенільних груп, димеризація перебігає не шляхом взаємодії двох радикальних центрів, а шляхом взаємодії з пара-атомом карбону одного з бензольних кілець з утворенням хіноїдної структури.



З молекулами меншого розміру трифенілметил здатен реагувати. Зокрема він реагує з киснем з утворенням перекису:



Нам теперішній час відомо багато стабільних радикалів, їх вивчення створює окрему галузь науки, що є граничною між органічною, фізичною хімією та хімічною фізикою. Серед них більшу частину складають речовини з радикальними центрами на атомах нітрогену та кисню. При цьому їх попередники знаходять значне практичне застосування. Зокрема 4-метил-2,6-ді-*трет*-бутил фенол (іюнол) при одноелектронному окисненні дає стабільний фенокиський радикал;



При взаємодії вільних радикалів з молекулами, які містять активний гідроген, може відбуватися перебігати реакція обміну



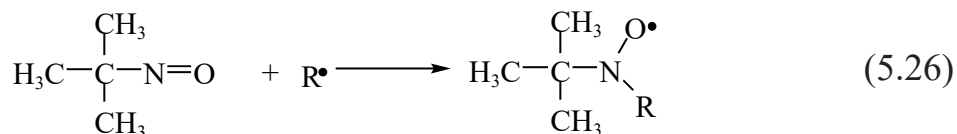
Якщо радикал R_1^\bullet – стабільний, а R^\bullet - високо реакційний — в результаті (5.23) ланцюгові процеси за участю R^\bullet зупиняються за рахунок обриву ланки перетворень. Іонол здатен працювати за таким механізмом і бути ефективним інгібітором ряду ланцюгових радикальних процесів. Зокрема, це важливо на практиці для попередження окислювальної деструкції матеріалів. Діючою основою таких процесів є пероксидні радикали ROO^\bullet , що утворюються на першій стадії деструкції. Іонол ($ArOH$) є донором атома гідрогену, він перетворює пероксидні радикали на гідропероксиди і далі — нерадикальні неактивні продукти окиснення (P):



Тобто, кожна молекула іонолу дезактивує дві молекули пероксидних радикалів. Подобною дією володіють багато ароматичних та гетероциклічних сполук, що містять фенольні, амінні, гідроксиламінові та інші групи: вони утворюють відносно стабільні радикали і «гасять» ланцюгові процеси деструкції.

Ще одно використання стабільних радикалів — це так звані спінові або радикальні пастки. Це — речовини нерадикальної природи, які здатні приєднати реакційноздатні радикали з утворенням стабільних радикалів. Однією з найбільш простих і відносно доступних речовин такого типу є 2-метил-2-нітрозобутан. Він здатний реагувати з коротко живучими реакційними

радикалами, які приєднуються до атому нітрогену з утворенням стабільних нітроксильних радикалів:



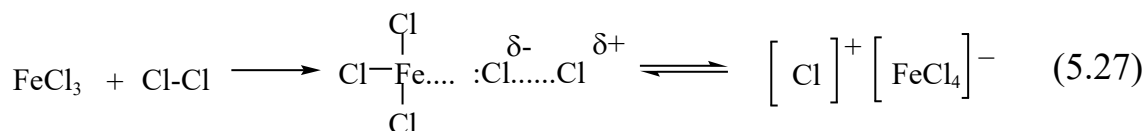
Будову цих радикалів можна встановити методами ЕПР іт ЯМР, без використання складної техніки експерименту. По спектрам ЕПР і ЯМР можна встановити будову групи R. Метод спінових пасток широко використовують не тільки в хімії, але й у біології для встановлення механізмів складних біологічних процесів за участю вільних радикалів.

5.2 Електрофільні реакції

5.2.1 Електрофільні реагенти

В органічних реакціях електрофільні розглядають як *акцептори* електронних пар, які вони здатні прийняти від іншої частинки. Одна з ознак електрофільних часток: наявність *позитивного заряду* частинки або дефіциту електронів. Приклади іонних часток: карбокатиони (CH_3^+ , катіон ацилію CH_3C^+ ($=\text{O}$) та ін), катіон нітронію NO_2^+ , протон H^+ . Приклад частини з дефіцитом електронів: SO_3 (не вистачає електронної пари на атомі S до октету).

Іонні частини можуть утворюватися за рахунок координації з сильними кислотами Льюїса (див. лекцію 7), які сильно поляризують координовану молекулу і викликають не її появу позитивного заряду. Приклад: комплекс хлору з FeCl_3 :

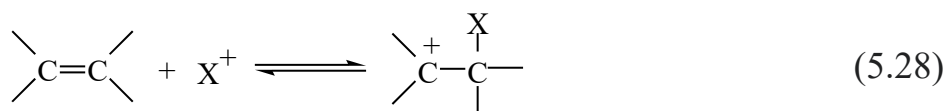


5.2.2 Реакції електрофільного приєднання

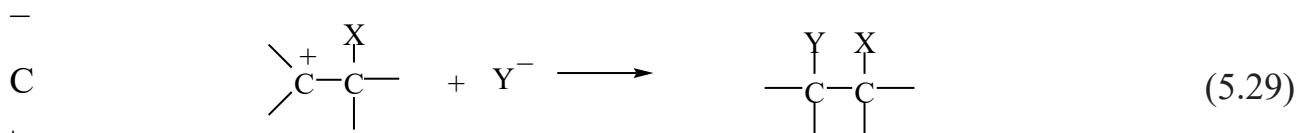
Реакції електрофільного приєднання (A_E) поширені серед алкенів та алкінів і широко використовуються в промисловому хімічному виробництві та лабораторних синтезах. В цих реакціях атаку субстрату (алкену або алкіну) на

початковій стадії здійснює електрофіл, як правило, H^+ . На кінцевій стадії утворений карбокатион піддається нуклеофільній атаці.

Загальний вигляд реакцій приєднання за подвійним зв'язком карбон — карбон наведено нижче. На першій стадії відбувається приєднання електрофільної частинки за подвійним зв'язком. При цьому на сусідньому атому карбону виникає іонний центр:

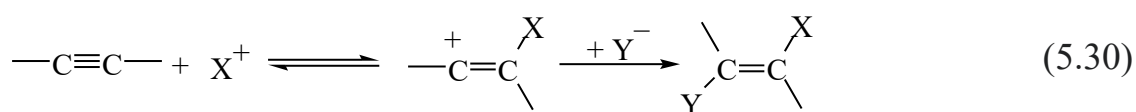


На другій стадії відбувається приєднання за цим центром нуклеофільної частинки з утворенням продукту приєднання:

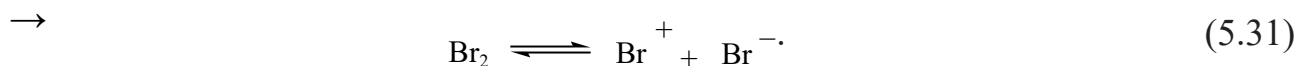


Зазвичай перша стадія є такою, що лімітує процес.

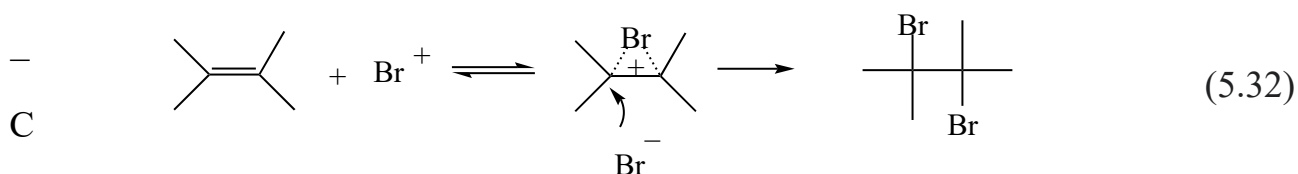
Аналогічно відбувається приєднання до алкінів:



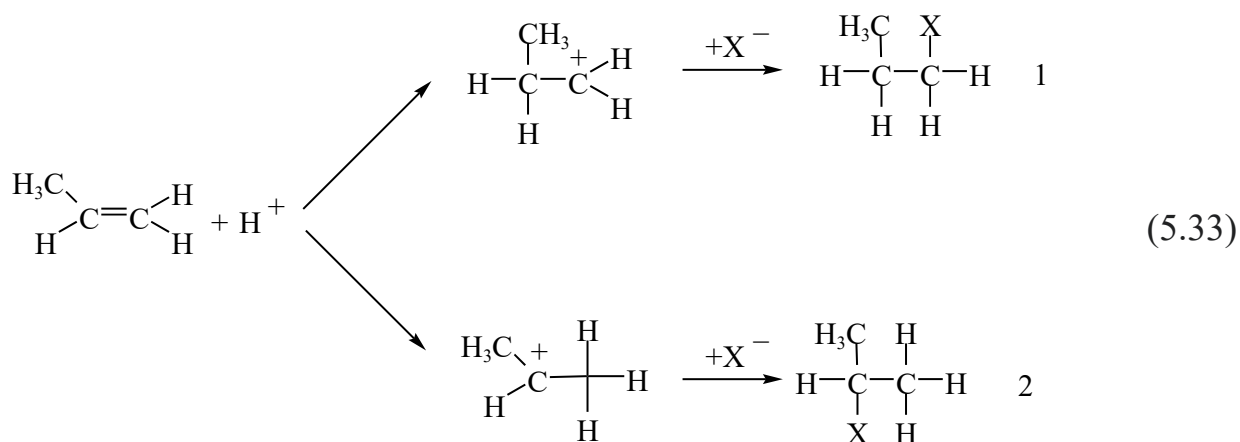
За таким механізмом перебігають реакції приєднання галогенів, гідрогалогенідів, води та інших речовин. Приєднання галогенів, зокрема бром, перебігає наступним чином. Вважають, що молекула бром частково дисоціює на йони:



Далі відбувається приєднання йону Br^+ до подвійного зв'язку. Але при цьому утворюється так званий некласичний йон, що має циклічну будову і охоплює обидва атоми карбону подвійного зв'язку. З протилежної сторони відбувається атака іоном Br^- .



При приєднанні несиметричних молекул $\text{HX}(\text{C}=\text{Hal}, \text{OH})$ до несиметричних алкенів виникає питання про місце приєднання X . Розглянемо приєднання молекули HX до пропілену:



На першій стадії відбувається приєднання катіону H^+ до подвійного зв'язку. При цьому можливо два маршрути: 1 - приєднання по метиленовій групі з утворенням катіону на первинному атомі карбону, і 2 — приєднання по метиленовій групі з утворенням вторинного на вторинному атомі карбону. Ці маршрути дають різні продукти приєднання X^- .

Базовою парадигмою органічної хімії є те, що реакція перебігає в бік утворення більш стійкого проміжного продукту. Як відмічено вище, ряд стійкості радикалів й катіонів:

третинний > вторинний > первинний

Виходячи з цього, основним маршрутом буде другий, де утворюється вторинний катіон, з утворенням продукту ізо-будови. Це спостерігається експериментально. Це виражається правилом Марковнікова: при приєднанні протонних кислот і води до несиметричних алкенів і алкінів атом гідрогену приєднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону. У сучасному трактуванні це означає, що замісник приєднується по місту створення найбільш стійкого катіону.

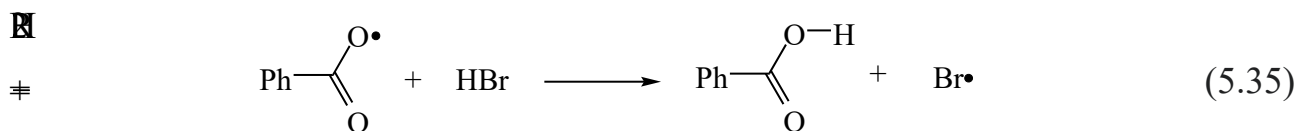
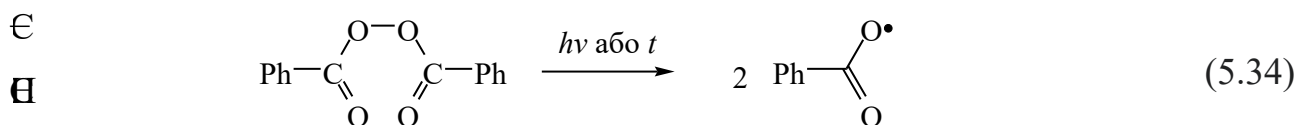
Правило Марковнікова перестає виконуватися, коли у системі є джерела радикалів. Особливо це характерно для HBr . У відсутності джерела радикалів приєднання відбувається за правилом Марковнікова. При наявності у системі

R

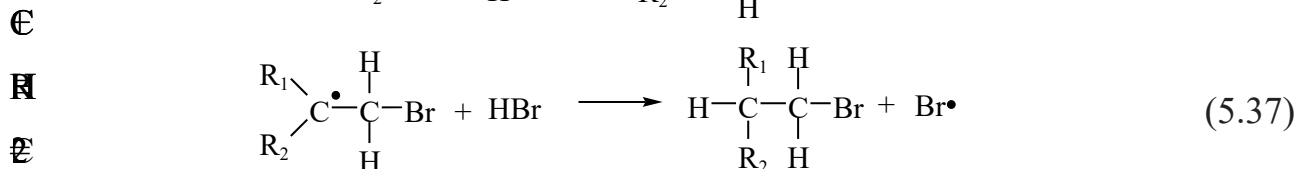
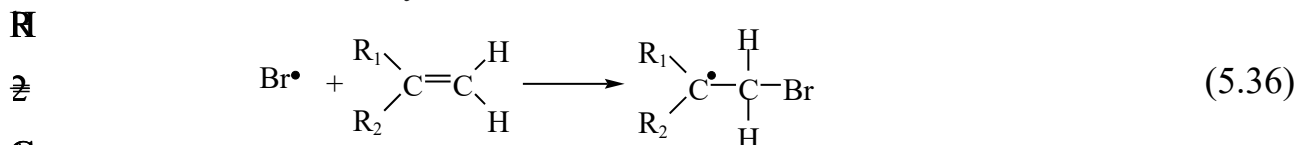
-

Серекисів, зокрема перекису бензоїлу, як джерела радикалів процес починає
Неробігати не по іонному, а по радикальному механізму:

R 1 Зародження ланцюгу:



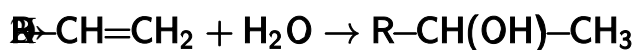
C 2 Розвиток ланцюгу:



В принципі, порушення правила Марковникова у цьому випадку
пов'язано з тим, що, на відміну від електрофільного приєднання, активна
частка утворюється не основі атому гідрогену, а на основі атома бром.

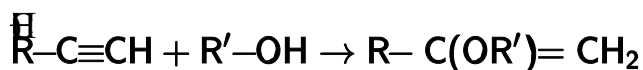
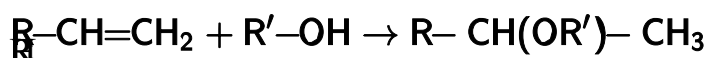
Нижче наведені деякі базові реакції електрофільного приєднання

1. Гідратація.

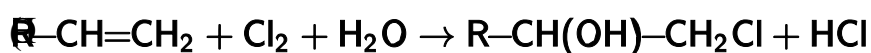


2. Приєднання спирту з утворенням етеру

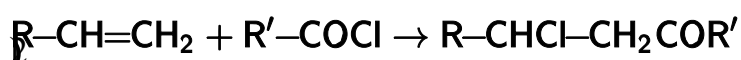
2. Приєднання спирту з утворенням етеру

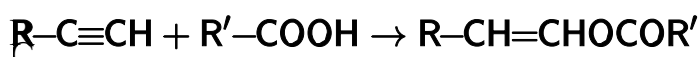


3. Приєднання хлорноватистої кислоти з утворенням хлоргідринів



4. Приєднання хлорангідридів та/або карбонових кислот.





5. Карбонілювання.



5.2.3 Електрофільне заміщення в ароматичному ряду

Будь-яку реакцію заміщення можна спрощено і формально уявити наступним чином:



В реакціях ароматичного електрофільного заміщення (S_E) *субстратами* - X є:

- ароматичні вуглеводні (бензен, нафталін, антрацен та ін.) та їх заміщені;
- ароматичні гетероциклічні сполуки, що містять в кільцях гетероатоми: N-, O-, S- та ін.

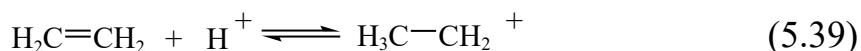
Реагентами Y є сполуки, які можуть давати позитивно заряджені частинки. Це - атоми галогенів (крім фтору), галогеналкани, ангідриди і алогенангідриди карбонових кислот, нітратна і сульфатна кислоти, трьохокисники, спирти і алкени у кислому середовищі та ін.

Більша частина таких реакцій вимагає наявності *каталізаторів* або *активаторів* — речовин кислотної природи: протонних кислот, кислот Льюїса та ін. природи.

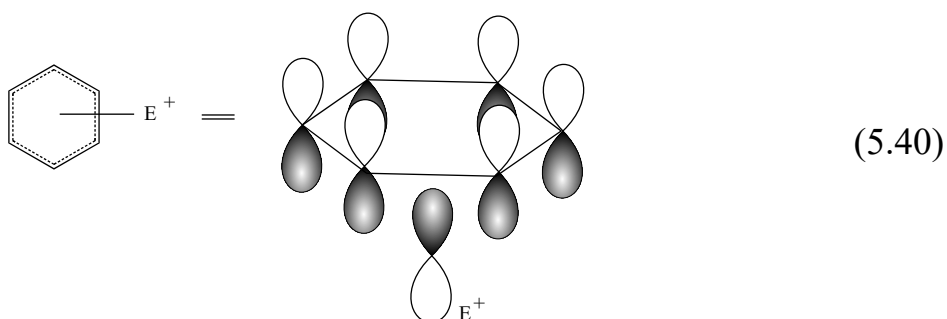
Нарешті, на відміну від реакцій приєднання, в усіх реакціях заміщення *наявні групи, що йдуть* X. Ними частіше за все є атоми гідрогену (у формі H^+) (нормальне заміщення). Рідше проводять заміщення інших груп: алкільних, сульфогруп та ін (*ipso*-заміщення).

Усі реакції ароматичного електрофільного заміщення здійснюються через наступні стадії:

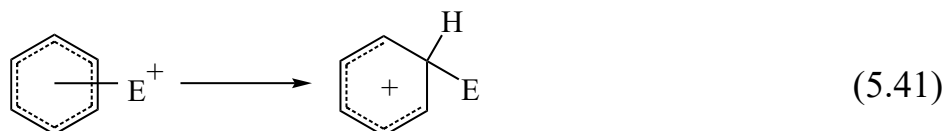
Генерацію електрофільного реагенту. Наприклад етилен сам по собі не реагує з бенzenом. Але при взаємодії з протонними кислотами від приєднає протон з утворенням карбонієвого іона, який є електрофільним реагентом:



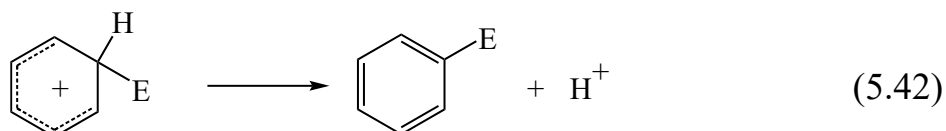
- ☑ утворення π -комплексу при взаємодії електрофільного реагенту, що містить вакантні орбіти, з делокалізованою π -орбітальною ароматичного циклу:



- ☑ перегрупування π -комплексу у σ -комплекс, карбонієвий іон, у якому позитивний заряд зосереджено у π -системі (лімітуюча стадія):



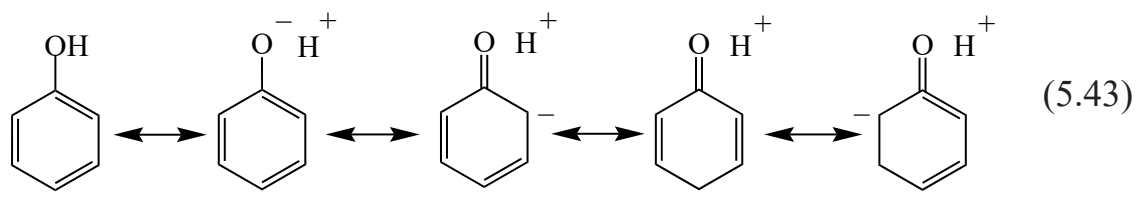
заключна (швидка стадія) — відщеплення протону від σ -комплексу з утворенням продуктів:



Відмітимо, що, в залежності від природи реагенту, сумарний процес може бути як незворотним, так і зворотним (рівноважним). Як незворотній перебігають процеси галогенування, нітрування ацилювання. Приклади рівноважних процесів: алкилування, сульфювання.

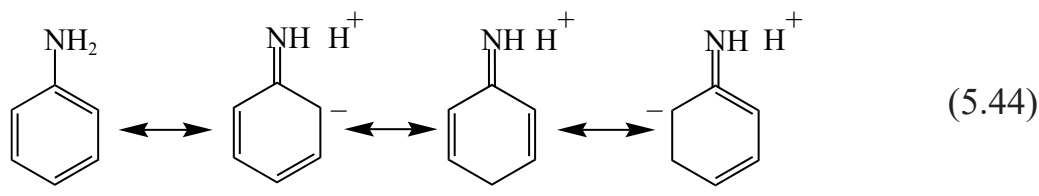
Для реакцій електрофільного ароматичного заміщення важливою проблемою є *правила орієнтації* — визначення місця вступу замісника у ароматичне кільце. Ці правила при заміщенні в бензольному кільці засновані на *взаємному впливі атомів у молекулі*. В незаміщеному бензолі C_6H_6 електронна густина в кільці розподілена рівномірно. В заміщеному бензолі C_6H_5X за рахунок індукційного та мезомерного ефектів під впливом замісника X відбувається перерозподіл електронів і виникають області підвищеної та зниженої електронної густини. Це впливає на легкість і напрямок реакцій електрофільного заміщення. Таким чином, місце вступу нового замісника визначається природою вже наявного замісника та його електронними ефектами

Якісно перерозподіл електронів по π -системі можна пояснити за допомогою теорії резонансу. Розглянемо молекулу фенолу. Атом оксигену фенолу є донором електронів, оскільки містить вільну електронну пару. З врахуванням цього можна уявити наступні резонансні структури:

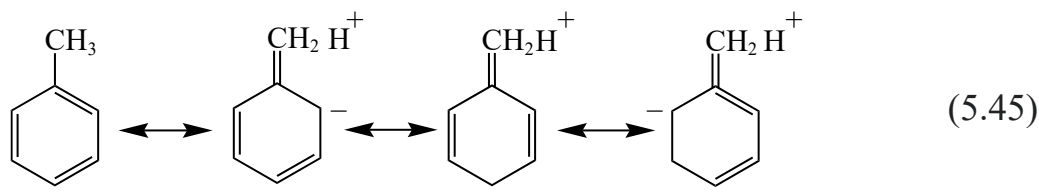


В результаті на π -орбіталях атомів карбону в положеннях 2, 4 і 6 створюється додаткова електронна густина, і ці положення є найбільш сприятливими для електрофільної атаки (мезомерний ефект $+M$). У той же час за рахунок від'ємного індуктивного ефекту оксигену ($-I$) на σ -орбіталях цих атомів електронна густина знижується. Сумарний ефект залежить від співвідношення обох ефектів. В даному випадку квантово-хімічні розрахунки показують, що $+M$ -ефект значно переважає $-I$ -ефект. Тому, за рахунок зростання електронної густини електрофільна атака буде переважно відбуватися за положеннями 2-, 4-, 6- фенолу.

Така ж сама картина спостерігається для аніліну і толуену. Для аніліну:



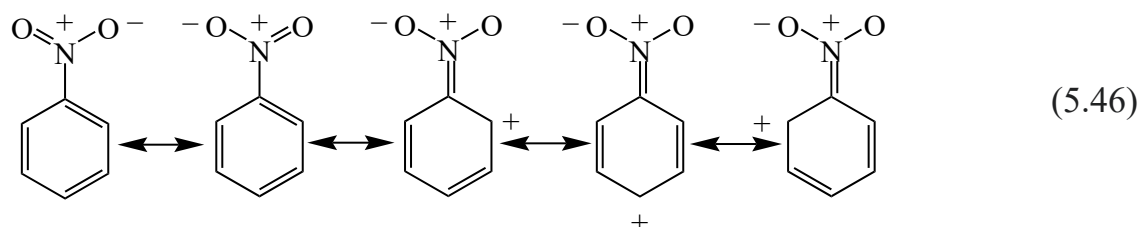
Для толуену:



Ці замісники називаються замісниками 1-го роду (орто-пара орієнтантами). Вони спрямовують електрофільні реагенти переважно у положення 2-, 4- і 6 монозаміщеного бензену і прискорюють швидкість електрофільного заміщення. До такої групи відносяться також замісники NH_2 , NHR , NR_2 , NHAc , OH , OR , OAc , Alk та ін.

Особливе місце серед орієтантів першого роду займають атоми галогенів: F , Cl , Br , J , На відміну від наведених замісників, вони мають $+\text{M}$ -ефект, і сильний $-I$ -ефект електронегативних атомів галогенів. За рахунок останнього, відбувається зниження електронної густини в кільці і *уповільнення швидкості реакції електрофільного заміщення*. При цьому, за рахунок мезомерного ефекту, вони спрямовують заміщення в орто-пара положення.

Другий клас орієтантів (орієтанти другого роду) — це замісники акцепторні замісники з $-\text{M}$ -ефектом. Розглянемо резонансні структури для нітробензену:



Як впливає з (5.46), внаслідок акцепторних властивостей нітрогрупи, в 2,4,6-положеннях виникають *позитивні заряди*, що заважають заміщенню і це

положення. З іншого боку, у положеннях 3 і 5 додаткових позитивних зарядів не виникає. Тому нітрогрупа *буде спрямовувати заміщення в мета-положення*. При цьому, реакційна здатність *знижується*.

До числа орієтантів другого роду, що володіють цими властивостями, крім нітрогрупи, відносяться групи NO, SO₃H, SO₂R, SOR, C(O)R, COOH, COOR, CN, NR₃⁺, CCl₃.

Відмітимо, що правила орієнтації не означають, що для того ж самого субстрату розподіл ізомерів буде однаковим для різних реакцій електрофільного заміщення. Крім електронних факторів, впливають стеричні та інші фактори, зокрема, вплив середовищі або умов реакції. Тому можна лише якісно передбачити, яких ізомерів буде більше, але, на жаль, кількісного їх розподілу поки що передбачити не вдається.

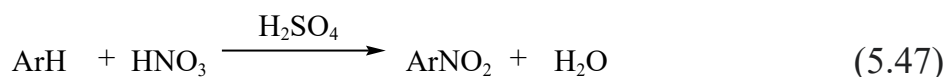
Відмітимо, що до оборотних реакцій, зокрема сульфівування або алкилування, розподіл ізомерів може змінюватися в залежності від наявності кінетичного або термодинамічного контролю (див. 1.6).

Для уведення замісників у молекули ароматичних сполук, що містять два чи більше замісників, на жаль, не існує простих правил передбачити ізомерний склад, крім деяких очевидних випадків.

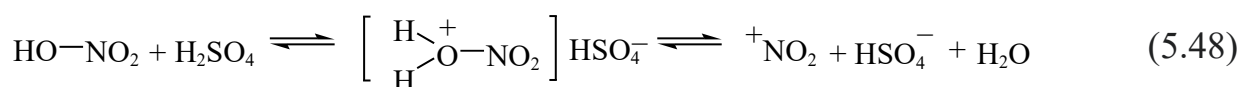
5.2.4 Базові реакції електрофільного заміщення

До базових реакцій електрофільного заміщення відносяться наступні:

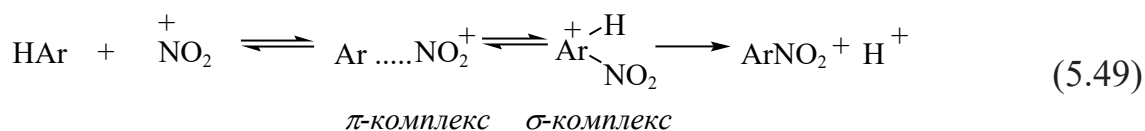
Реакції нітрування: уведення нітрогрупи в ароматичне кільце. Такі процеси проводять більшою частиною в суміші сульфатної та нітратної кислот:



Реакція перебігає наступним чином. На першій стадії відбуваються рівноважні реакції створення електрофільного реагенту — катіону NO₂⁺ (катіону нітронію):



У першій реакції нітратна кислота виступає, як основа і протонується сульфатною кислотою. Для цього необхідно, щоб сульфатна кислота була високої концентрації. У другій реакції відбувається відщеплення води і утворення катіону NO_2^+ (у вигляді гідросульфату, як противіону). Далі катіон нітронію реагує у відповідності зі схемою:



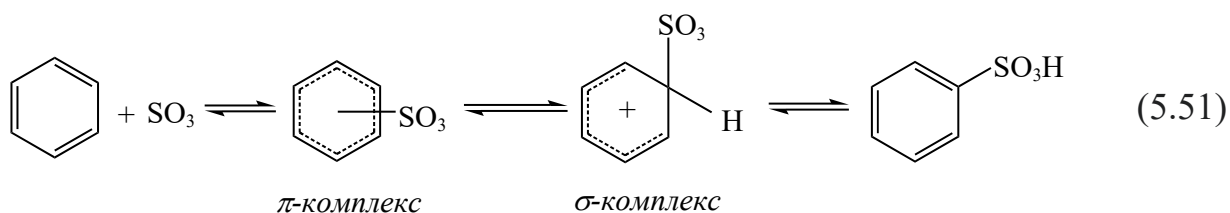
Сульфатна кислота формально не витрачається у реакції, хоча її кількість у 3-5 разів перевищує кількість нітратної кислоти. Тому сульфатну кислоту слід вважати каталітичним середовищем. Оскільки в реакції нітрування утворюється вода, значна кількість сульфатної кислоти, у відповідності до (5.48), необхідна для підтримки достатньої концентрації іонів нітронію в системі.

Нітрогрупа є завісником другого роду. Тому введення у її у бенгзольне кільце ускладнює введення другої нітрогрупи. Воно можливо у значно більш жорстких умовах (більш висока концентрація сульфатної кислоти і більш висока температура).

Реакція сульфонування: взаємодія ароматичних сполук з сульфатною кислотою з утворенням сульфо кислот. Перебігає у концентрованих розчинах сульфатної кислоти. Електрофільною частинкою є SO_3 , що утворюється за реакцією:



За реагент також можна використовувати й безпосереднє SO_3 . Ця речовина має пусу вакантну орбітальна атомі сірки, що обумовлює її електрофільні властивості. На прикладі сульфонування бензену, механізм наступний:



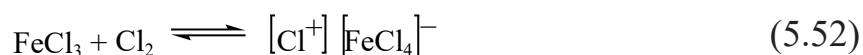
Процеси на усіх стадіях є зворотними. За відсутності води оборотність практично не проявляється, оскільки константи швидкості зворотних реакцій на 5-6 порядків нижчі за константи швидкостей реакцій, що ведуть до утворення цільових продуктів). Тим часом, концентрація частинок, що сульфують, навіть у 100%-вій H_2SO_4 невисока і становить частки відсотка. Граничну або критичну концентрацію сульфатної кислоти (виражену у % SO_3), за якої вона ще здатна сульфувати сполуку, називають " π -сульфування" (π_c). Для усунення невизначеності за величину π_c приймають концентрацію сульфатної кислоти, за якої швидкість утворення продукту становить менше ніж 1% за годину. Практично наприкінці сульфування концентрація сульфатної кислоти, що залишилася, має бути вищою за π_c , тому що інакше швидкість сульфування.

Наслідком оборотності сульфівування є те, що при кип'ятінні сулфоокислоти в розчині сульфатної кислоти з концентрацією, що менше за π_c , відбувається зворотна реакція гідролізу з вивільненням ароматичної сполуки.

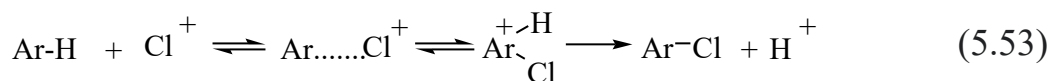
Другий наслідок полягає у тому, що сульфівування завжди перебігає, як процес, що контролюється термодинамікою, тому ізомерний склад продуктів сульфівування може змінюватись зі збільшенням тривалості реакції (див. 1.7). Згідно теорії хімічної термодинаміки, зворотна реакція перебігає через ті ж стадії, що й пряма, але у зворотному порядку.

Реакції галогенування. В цю реакцію вступають, в основному, бром і хлор. Фтор є занадто активним і реагує дуже бурхливо і неселективно. Йод має низьку електрофільну реакційну здатність і реагує тільки з дуже реакційними субстратами, зокрема фенолятом натрію.

Бром і хлор реагують з ароматичними сполуками за електрофільним механізмом тільки у присутності каталізаторів — кислот Льюїса, частіше за все безводних галогенідів алюмінію і феруму (III). Роль каталізатору полягає у формуванні електрофільної частинки — катіону *галогенонію* (*хлоронію* або *бромонію*) шляхом утворення комплекс з кислотою Льюїса:



Далі за описаним механізмом перебігає утворення π - та σ -комплексів:



На фінальній стадії відбувається регенерація каталізатору:



Регенерація каталізатору — найважливіша ознака каталітичної реакції.

Аналогічно перебігають процеси бромовання.

Загальні закономірності реакцій електрофільного галогенування:

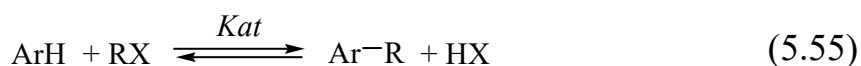
- ☑ процеси галогенування є незворотними;
- ☑ процеси хлорування перебігають з більшою швидкістю, ніж процеси бромовання;
- ☑ атоми хлору і броду є замісниками першого роду, що є орто-пара орієтантами, но, внаслідок -I-ефекту, знижують реакційну здатність. Тим не менше, це зниження є не дуже великим, особливо для хлору. Тому при хлоруванні бензену утворюються суміші моно-, ді-, ...-гексахлорбензенів. Співвідношення між ними визначається мольним співвідношенням субстрат-реагент. Щоб збільшити вихід монохлорбензену, слід використовувати значний надлишок бензену по відношенні до хлору;
- ☑ процеси бромовання перебігають більш селективно, ніж хлорування. При бромованні утворюється, в основному, бромбензен з незначною кількістю дібромбензенів. При подальшому бромованні утворюється селективно 1.4-дібромбензен. Полібромовання далі не перебігає.
- ☑ необхідна кількість каталізаторів є малою; від 0,01 до 1 % мольн. від кількості ароматичної сполуки
- ☑ вода навіть в слідових кількостях, *незворотно знижує активність каталізаторів* за рахунок гідролізу. Безводні хлориди заліза та алюмінію дуже чутливі до дії навіть парів води. Тому використовують такий метод:

за каталізатор використовують порошок заліза, який при хлоруванні створює *in situ* на поверхні безводний хлорид феруму (III).

Алкілювання — це реакція уведення алкільних груп у ароматичне кільце.

Вона може бути проведена за двома способами:

а) Алкілювання за Фріделем-Крафтсом — взаємодія ароматичних сполук з алкілгалогенідами:

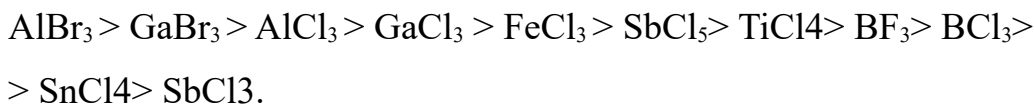


Алкілювання здійснюється тільки в присутності каталізаторів - кислот Льюїса: AlBr_3 , AlCl_3 , GaBr_3 , ZnCl_2 , FeCl_3 , GaCl_3 , BF_3 , SbF_5 , SbCl_5 , SnCl_4 та ін.

Класифікація каталізаторів:

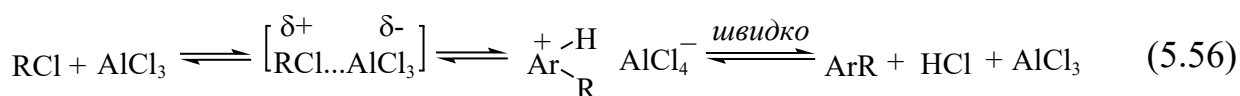
- найактивніші: безводні сублімовані AlBr_3 , AlCl_3 , GaBr_3 , GaCl_3 , SbF_5 ,
- середньої активності: галогеніди Fe (III), SbCl_5 ,
- малоактивні: SnCl_4 , ZnCl_2 .

Активність кислот Льюїса, як каталізаторів алкілювання бензену, зменшується в ряду



Найпоширенішим каталізатором цієї реакції є попередньо сублімований хлористий алюміній.

Механізм реакції: (опущено стадію утворення π -комплексу)

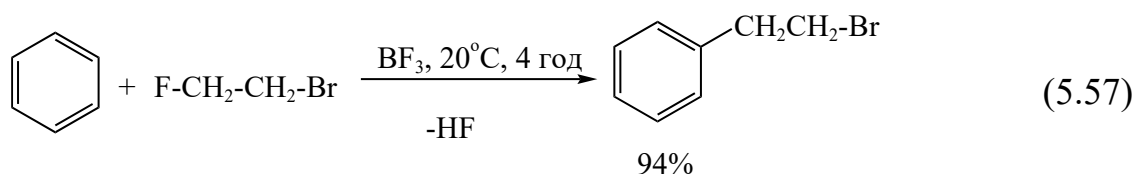


Точна будова інтермедіату ($\text{RCl} \cdots \text{AlCl}_3$) невідома, але вважають, що участь вільних карбокатионів мало ймовірна.

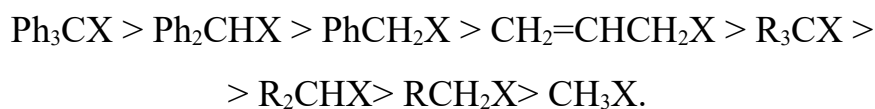
Здатність атома галогену в RX до комплексоутворення з AlCl_3 або іншою жорсткою кислотою Льюїса різко зменшується від фтору до йоду, внаслідок цього активність алкілгалогенідів як алкілувальних агентів у реакції Фріделя-Крафтса також зменшується в ряду:



З цієї причини алкіліди не застосовують як алкілувальний агент. Різниця в активності алкілфторидів і алкілбромідів настільки велика, що дає змогу селективно заміщати фтор у присутності бром у одній і тій самій молекулі.



Ароматичні вуглеводні легко алкілюються під дією найрізноманітніших алкілгалогенідів, алілгалогенідів, бензилгалогенідів і триарилметилгалогенідів у присутності AlCl_3 або AlBr_3 , а також FeCl_3 або FeBr_3 за $0\text{-}25^\circ\text{C}$ або за вищої температури. Реакційна здатність зменшується в ряду



Ароматичні сполуки, що містять електроноакцепторні замісники NO_2 , NO , CN , COOR тощо, *не алкілюються* в умовах реакції Фріделя-Крафтса.

Ароматичні аміни та феноли зв'язують кислоти Льюїса в не реакційноздатний донорно-акцепторний комплекс, де неподілена пара електронів кисню або нітрогену координується з атомом металу кислоти Льюїса. Тому для алкілювання цих сполук в ароматичне ядро використовують інші методи.

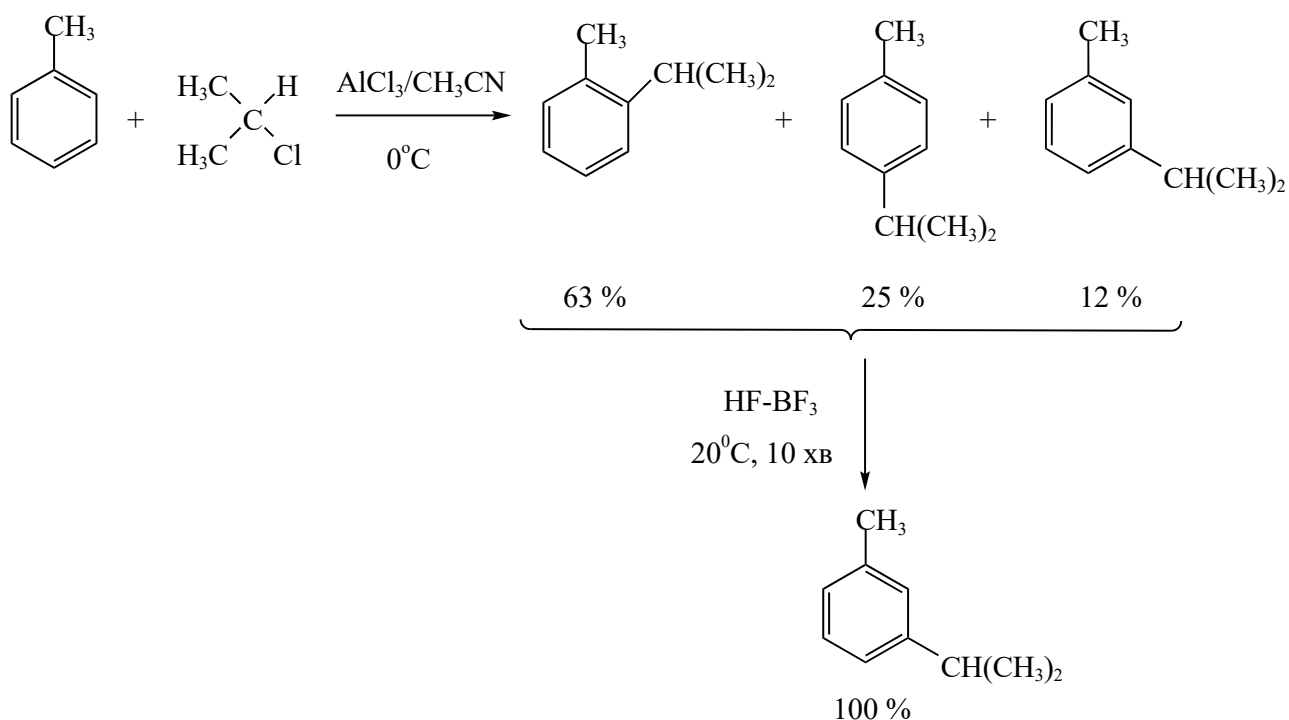
Недоліки алкілювання за Фриделем-Крафтсом:

1 Продукт алкілювання, що утворюється спочатку, є *більш реакційноздатним*, ніж вихідний арен, оскільки алкільна група є замісником 1-го роду. Тому алкілювання аренів алкілгалогенідами за співвідношення реагентів, близького до еквімольного, призводить до утворення *значної кількості продуктів поліалкілювання*. Для того, щоб звести поліалкілювання до мінімуму, використовують великий надлишок ароматичного вуглеводню. У цьому випадку він виконує роль і реагенту, і розчинника.

2 Реакції супроводжуються ізомеризацією алкілувального агента під час реакції, внаслідок чого утворюється суміш ізомерних продуктів алкілювання. У

результаті, з первинних алкілгалогенідів утворюється суміш первинних і вторинних алкілбензолів.

З В реакції алкілювання за Фріделем-Крафтсом, внаслідок оборотності, може відбуватися міграція алкільних груп у кінцевому продукті реакції. Наприклад, алкілювання толуену 2-хлорпропаном і AlCl_3 в ацетонітрилі за 0°C призводить до суміші 63% орто-цимену (орто-ізопропілтолуену), 25% пара-цимену і 12% мета-цимену. При розчиненні суміші трьох ізомерних цимолів у суміші безводної HF і BF_3 вже через 10 хвилин утворюється чистий мета-цимен.



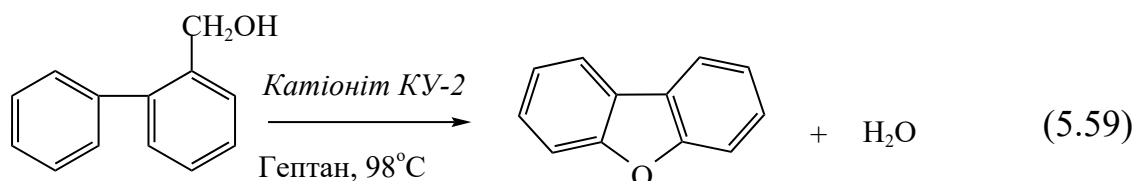
(5.58)

За 25°C у присутності надлишку AlCl_3 (2 моля) і HCl у реакції (5.58) утворюється тільки мета-цимен:

Для алкілювання ароматичних вуглеводнів замість алкілгалогенідів можна використовувати спирти в присутності кислотних агентів: BF_3 , концентрованих фосфорної, поліфосфорної або сульфатної кислот. Ці речовини слід застосовувати в стехіометричній кількості, оскільки вода, що утворюється в

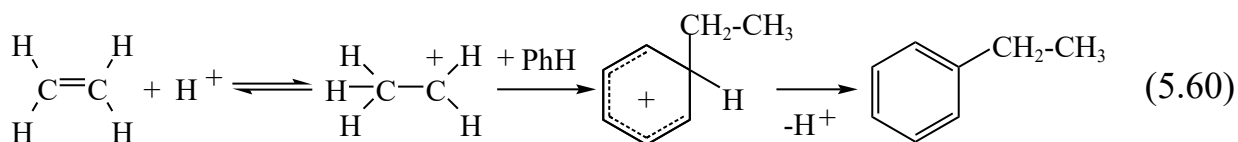
результаті реакції, зв'язує BF_3 або інший кислотний агент. У такому випадку кислотні агенти слід вважати не каталізаторами, а *активаторами*.

Алкилування можна проводити і внутрішньомолекулярно, що становить одне з найважливіших синтетичних застосувань цієї реакції. Циклізація відбувається тільки в тому випадку, коли утворюється новий *шести-* або *п'ятичленний цикл*.



Найдешевшими реагентами для алкилування аренів у промисловому масштабі є алкени - етилен, пропілен, ізобутилен тощо. Ці реакції лежать в основі великотоннажного виробництва етилбензолу, кумолу. Типовими каталізаторами таких процесів слугують системи $\text{HCl} - \text{AlCl}_3$, або $\text{HF} - \text{BF}_3$; H_3PO_4 , HF .

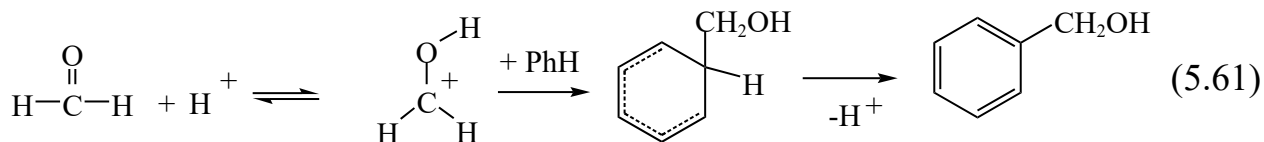
Першою стадією реакції є приєднання протону за подвійним зв'язком, як у реакції електрофільного приєднання. При цьому утворюється карбонієвий іон, що далі атакує ароматичне ядро:



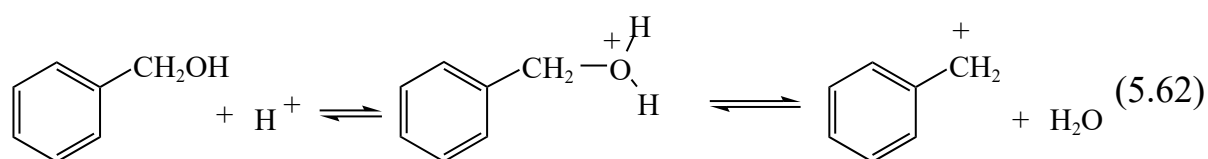
Продукт реакції (5.60) містить замісник 1 роду, етильну групу, яка стимулює уведення другої групи з утворенням 2,1,4-діетилбензену. Обидва продукти розділяють ректифікацією і використовують в синтезі полімерів. П промисловості реакції типа (5.60) проводять у паровій фазі на гетерогенних каталізаторах кислотного типу (алюмосилікатах, γ -оксиді алюмінію, цеолітах).

Як електрофільний реагент для алкилування, використовують формальдегід (у виді розчину у воді, формаліну, або полімерного продукту полімеризації формальдегід — параформу) в кислому середовищі. Реакція

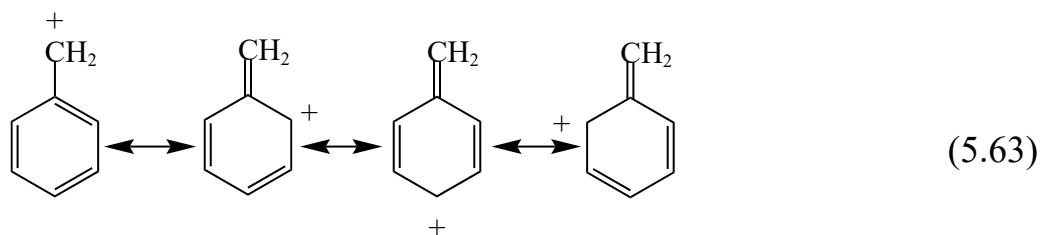
перебігає за наступним механізмом. Спочатку відбувається протонування молекули формальдегіду з утворенням катіону гідроксиметилкарбонію, який є електрофільним реагентом. Він взаємодіє з бенzenом з утворенням за загальним механізмом бензилового спирту:



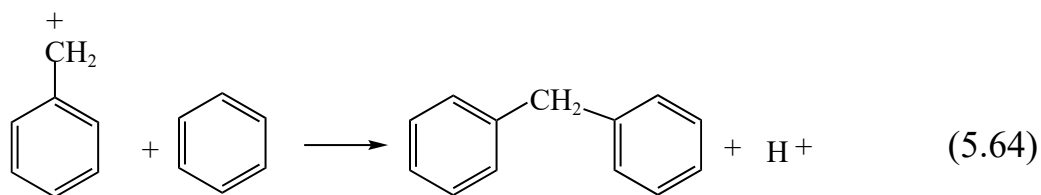
Але на цьому процес не закінчується. Бензиловий спирт далі протонується з відщепленням води та утворенням бензильного катіону:



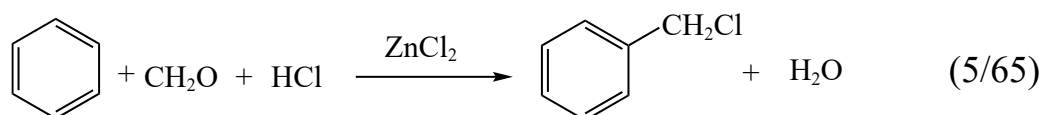
Бензильний катіон є стабілізованим за рахунок сполучення з ароматичним кільцем. Це пояснюється суперпозицією наступних резонансних структур:



За рахунок цього бензильний катіон реагує далі з бенzenом з утворенням діфенілметану:

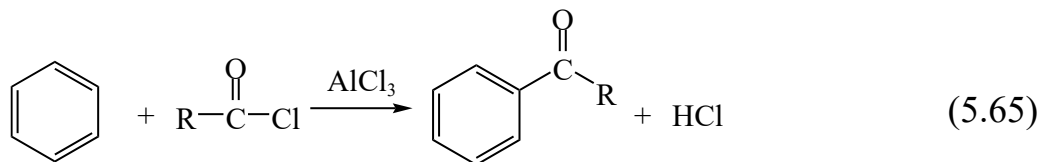


Якщо реакцію алкілування ароматичних сполук формальдегідом проводити в присутності надлишку газоподібного хлористого водню, то її результатом буде утворення відповідних хлорметильних похідних (реакція хлорметилування).



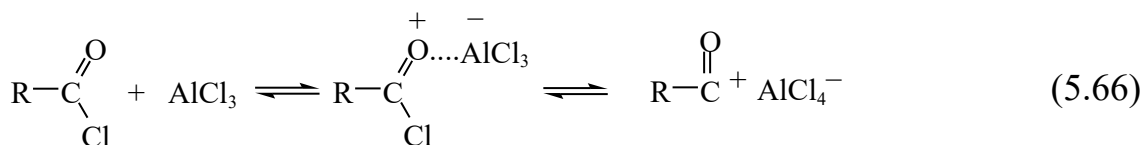
Толуол і анізол хлорметилуються в системі $\text{CH}_2\text{O}-\text{ZnCl}_2-\text{HCl}$ виключно в пара-положення. Реакція хлорметилування протікає через початкове утворення гідроксиметильних похідних, які в присутності надлишку HCl (газ) перетворюються на хлорметильні похідні.

Ацилювання за Фріделем-Крафтсом. Це — реакція введення ацильної групи в ароматичне кільце за допомогою ацилювального агента і кислоти Льюїса:



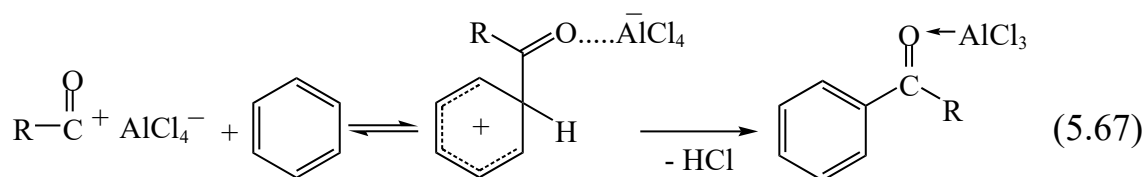
Ацилювальні агенти: галогенангідриди й ангідриди кислот у присутності галогенідів алюмінію, трифториду бору або пентафториду сурми як кислот Льюїса.

Доведено, що ацилгалогеніди й ангідриди кислот утворюють з кислотою Льюїса донорно-акцепторні комплекси складу 1:1 і 1:2, в яких AlCl_3 , BF_3 і SbF_5 встановлено, що координуються за карбонільним атомом кисню, бо він більш основний, ніж сусідній атом хлору. Електрофільним агентом у реакції ацилювання ароматичних сполук є або цей донорно-акцепторний комплекс, або катіон ацилію, що утворюється під час його дисоціації.



Вважається, що повільною стадією реакції є атака цього електрофіла на арену, що призводить до σ -комплексу і далі до продукту. Але, на відміну від

алкилування за Фріделем-Крафтсом, продуктом ацилювання є прочний та неактивний комплекс кислоти Льюїса з кетоном:



Цій комплекс руйнують після синтезу нагріванням з соляною кислотою і водою. Тому для проведення реакції з високим виходом недостатньо каталітичних кількостей хлориду алюмінію, як при алкилуванні. Треба використовувати 1,2-15 моль AlCl_3 на й моль хлорангідриду. Тому буде невірно вважати кислоти Льюїса в реакціях ацилювання каталізаторами. Їх слід вважати реагентами-активаторами, що витрачаються в реакції і не регенеруються.

Орієнтація вхідної ацильної групи залежить від природи ацильної групи. Для хлорангідридів і ангідридів аліфатичних кислот під час реакції з аренами, що містять заступники I-го роду, спостерігається дуже висока селективність заміщення в пара-позиції:

Як середовище для проведення реакцій ацилювання можна використовувати широке коло розчинників: сірковуглець, нітродетан, нітробензол або надлишок рідкого ароматичного вуглеводню. Нині перевагу віддають легко леткому хлористому метилу CH_2Cl_2 , який добре розчиняє хлорид і бромід алюмінію.

Аналогічно галогенангідридам, реагують ангідриди кислот.

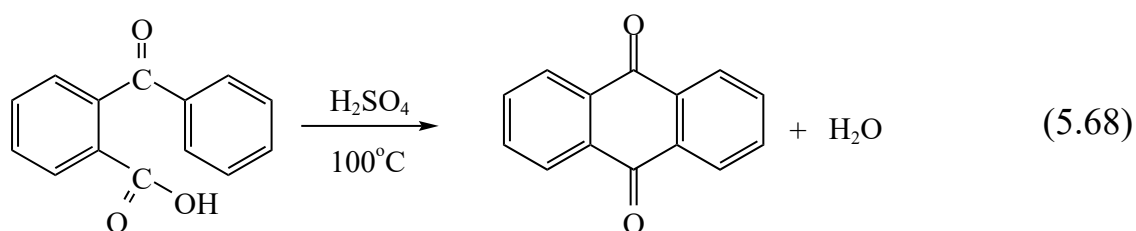
Ацилювання за Фріделем-Крафтсом повністю позбавлене тих недоліків, які притаманні реакції алкілування:

- ☑ при ацилюванні вводиться тільки одна ацильна група, оскільки ароматичні кетони не вступають у подальшу реакцію (так само, як і інші ацени, що містять сильні електроноакцепторні групи: NO_2 , CN , COOR);
- ☑ відсутність перегрупувань в ацилюючому агенті у процесі реакції;

☑ для ацилювання не характерні реакції диспропорціонування продуктів реакції.

Усі ці особливості роблять ацилювання за Фріделем-Крафтсом найважливішим методом синтезу жирноароматичних і ароматичних кетонів, які отримують, як правило, з дуже високим виходом.

Внутрішньомолекулярне ацилювання є дуже важливим різновидом реакції Фріделя-Крафтса, що широко використовується в синтезі циклічних структур. Мова йде про утворення 5- та 6-членних циклів. Такі реакції перебігають особливо легко. Для проведення таких реакцій можна використовувати не тільки хлорангідриди кислот, але й самі кислоти в середовищі концентрованої сульфатної або поліфосфорної кислоти, чого не можна проводити для утворення лінійних структур. Прикладом може бути синтез 9,10-антрахінону з 1,2-бензоїлбензойної кислоти, що використовується у промисловості:



Реакція (5.68) є окремим випадком реакцій циклізації — внутримолекулярного утворення циклічних структур за різноманітними реакціями. Загальна закономірність органічної хімії: утворення 5- і 6-членних циклів під час внутрішньомолекулярної циклізації протікає особливо легко (легше, ніж аналогічних лінійних структур). Це пов'язано з наступними факторами:

Енергетична стабільність: 5- і 6-членні цикли мають мінімальну напругу в кільці, що робить їх більш стабільними порівняно з іншими розмірами циклів. Наприклад, 3- і 4-членні цикли мають значну кутову напругу, а 7-членні та більші цикли страждають від торсіонної напруги.

Кінетичні переваги: Внутрішньомолекулярні реакції, що ведуть до утворення 5- і 6-членних циклів, мають сприятливу кінетику. Це пов'язано з тим, що реакційні центри знаходяться на *оптимальній відстані один від одного*, що сприяє ефективному замиканню кільця

Стереоелектронні ефекти. Внутрішньомолекулярні циклізації часто залежать від стереоелектронних ефектів, які сприяють утворенню 5- і 6-членних циклів. Ці ефекти включають правильне розташування орбіталей для перекриття та утворення нових зв'язків

На цьому закінчимо стислий огляд реакцій електрофільного заміщення.

Питання для самоперевірки

1 Якими речовини здатні генерувати реакційноздатні радикали при невисоких температурах?

2 Як Ф. Панет довів утворення радикалів при розкладанні тетраетилсвинцю?

3 У чому сутність механізму ланцюгового процесу радикального заміщення? Якими є типові стадії ланцюгових процесів?

4 Чим, на Вашу думку, можна пояснити, що ой же самий ланцюговий процес перебігає з керованою швидкістю в посудині невеликого об'єму і з великою некерованою швидкістю у посудині великого об'єму?

5 Які ви знаєте реакції, що перебігають за механізмом ланцюгового радикального заміщення?

6 Як структура алкільних радикалів впливає на їх реакційну здатність?

7 У чому полягає ефект надспряження (гіперкон'югації)?

8 Як можна зробити вільні радикали стабільними?

9 Яка стабільні радикали Вам відомі? Як їх можна отримати?

10 Для чого вільні радикали можна використовувати на практиці?

11 Наведіть приклади електрофільних реагентів і активних часток на їх основі

11 Яким є механізм електрофільного приєднання до алкенів? Що є стадією, що лімітує процес?

12 У чому полягає особливість електрофільного приєднання броду ха подвійним зв'язком?

13 Як визначається місце приєднання електрофільного реагенту у випадку несиметричних алкенів?

14 Які реакції електрофільного приєднання Ви знаєте?

15 Які речовини можуть бути субстратами і реагентами в ароматичному електрофільному заміщенні? Що таке ipso-заміщення?

16 Опишіть загальний механізм ароматичного електрофільного заміщення за стадіями. Що є найбільш повільною стадією?

17 Якою є орієнтація замісників в електрофільному заміщенні? Наведіть приклад орієтантів першого та другого роду і поясніть механізм орієнтації.

18 Яким є механізм нітрування ароматичних сполук? Яку роль в реакції нітрування грає сульфатна кислота?

19 Що є електрофільною частинкою в реакції електрофільного сульфонування? У чому відмінність реакції сульфонування від нітрування?

20 Напишіть механізм електрофільного галогенування ароматичних сиолук. Які каталізатори використовуються для цієї реакції?

21 Порівняйте механізми алкилування та ацилювання за Фріделем-Крафтсом. У чому схожість та різниця у проведенні тп механізми цих процесів?

ЛЕКЦІЯ 6. НУКЛЕОФІЛЬНІ РЕАКЦІЇ

Мета: ознайомити слухачів з базовими закономірностями перебігу та реакційної здатності реакцій нуклеофільного заміщення та приєднання

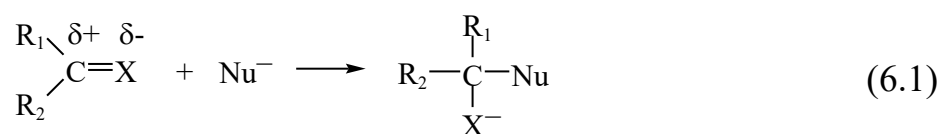
6.1 Нуклеофільні реагенти

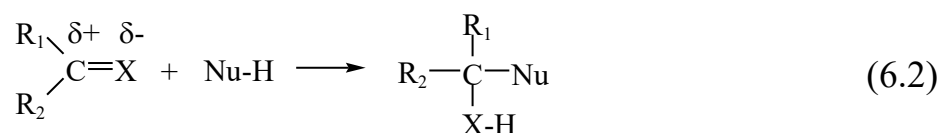
Нуклеофіл - реагент, що утворює хімічний зв'язок із партнером за реакцією (електрофілом) за донорно-акцепторним механізмом, надаючи електронну пару, яка утворює новий зв'язок. Назва "нуклеофіл" означає "той, хто любить ядро" і відображає цю здатність (атомне ядро заряджене позитивно). Унаслідок того, що нуклеофіли віддають електрони, вони за визначенням є основами Льюїса. Таким чином, в нуклеофільних реакціях маємо 2 сполучених компонента: субстрат, який є електрофілом (кислотою Льюїса) і реагентом (нуклеофілом), який є основою Льюїса. Але така ж сама картина, тільки повернута на 180 градусів, очевидно, має місце і в реакціях електрофільного заміщення: субстратом є електронно надлишковий (нуклеофільний) центр, основа Льюїса, а реагентом — електроннодефіцитний центр, кислота Льюїса. Тому розділення реакцій на електрофільні та нуклеофільні у певній мірі умовно і є предметом певної домовленості.

У ролі нуклеофілів можуть виступати іони та нейтральні молекули з неподіленою електронною парою. Прикладами нуклеофілів є аніони (Cl^- , Br^- , I^- , HO^- , RO^- , RS^- та ін.) і сполуки з неподіленою електронною парою (NH_3 , RNH_2 , H_2O та ін.). Відносна реакційна здатність нуклеофілів називається *нуклеофільністю*.

6.2 Нуклеофільне приєднання за кратними зв'язками (A_N)

Реакції описуються рівняннями:



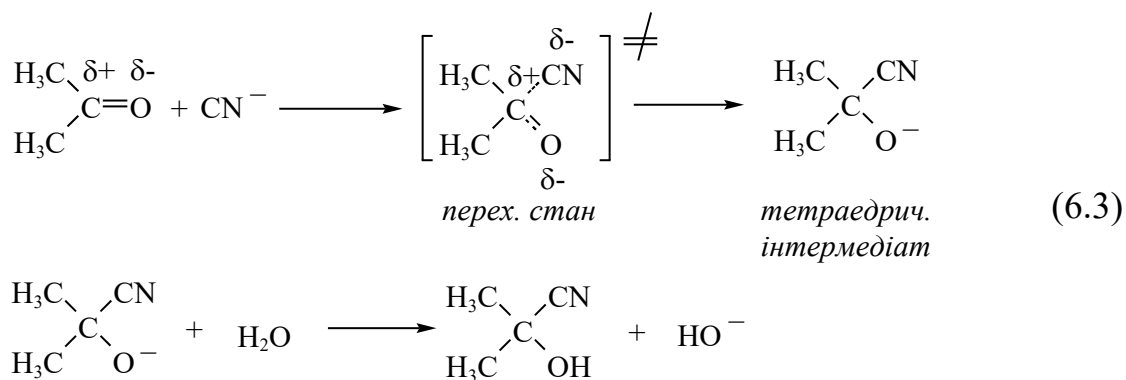


В реакцію вступають сполуки, що мають поляризовані кратні зв'язки. У випадку алкенів потрібна активація електроноакцепторним замісником.

Реагенти: $Nu^- = HO^-, Cl^-, CN^-, RO^-, HSO_3^-$, $Nu-H$ – молекули, що містять атоми з неподіленою електронною парою: $H_2O, R-OH, NH_3, R-NH_2, R_2NH, NH_2-NH_2$ та ін.

Найважливішою реакцією такого типу є нуклеофільне приєднання за карбонільною групою. Внаслідок поляризації π -зв'язку в карбонільній групі атом карбону містить частковий позитивний заряд і тому є реакційним центром для атаки нуклеофільними реагентами. Ця стадія є повільною в реакції.

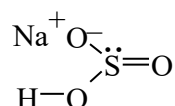
Приєднання ціанід-йону за зв'язком C=O розглянемо на прикладі взаємодії ціанід-іона з ацетоном з утворенням нітрилу 2-гідроксиізомаляної (метилмолочної) кислоти.



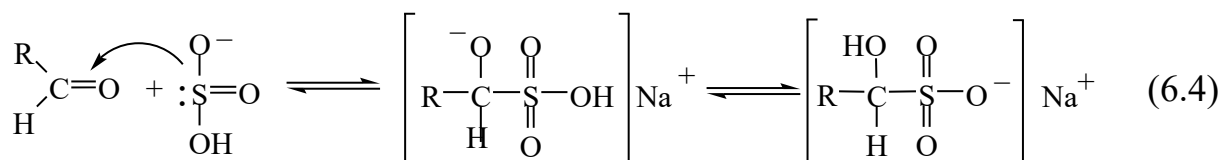
На схемі 6.3 наведено механізм процесу, який можна розглядати, як спільний для процесів такого типу. На першій, повільній стадії відбувається приєднання від'ємно зарядженого нуклеофілу до позитивно зарядженого реакційного центру — атому карбону карбонільної групи. В процесі утворюється перехідний стан, у якому зав'язується зв'язок C-CN і руйнується подвійний зв'язок C=O. Далі, під впливом води, яка використовується як

розчинник, або додається у процесі подальшої обробки, інтермедіат гідролізується з утворенням продукту реакції.

Приєднання гідросульфїту натрію до альдегідної групи. Гідросульфїт натрію (6.1) містить два нуклеофільні центри – негативно заряджений атом оксигену та атом сульфуру, що має вільну пару електронів. Такі нуклеофільні реагенти, що мають два реакційних центри, називаються *амбідентними нуклеофілами*.

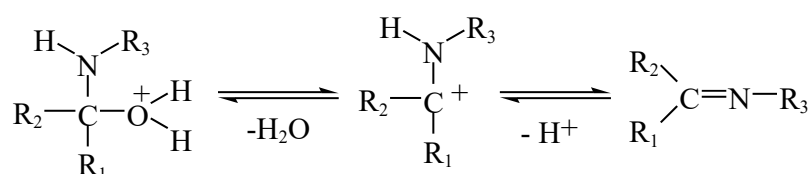
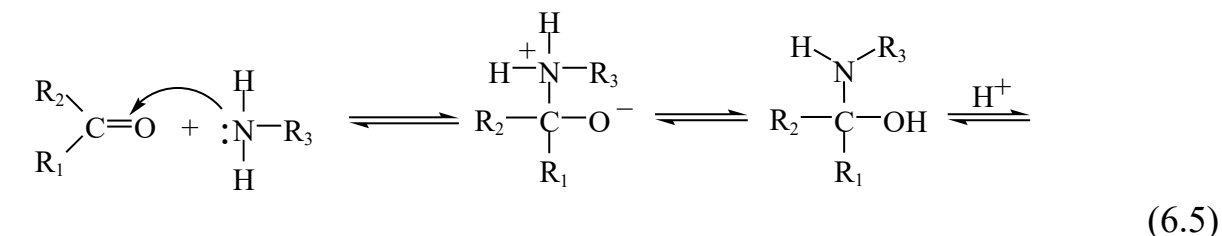


Напрямок реакції буде визначатися співвідношенням обох нуклеофільних центрів. У даному випадку нуклеофільність сульфурного центру значно вище за оксигеновий, тому реакція перебігає з атомом сульфуру. Механізм реакції:



Ця реакція є оборотною, але константа рівноваги велика ($K \sim 10^3-10^4$). Вона перебігає практично кількісно з високою швидкістю при кімнатній температурі й використовується для аналітичного визначення концентрації формальдегіду.

Приєднання азотних нуклеофілів до зв'язку $\text{C}=\text{O}$ грає важливу роль в синтетичній органічній хімії. Реагентами можуть виступати аміак, аліфатичні та ароматичні аміни, гідразин, гідроксиламін. Механізм реакції:

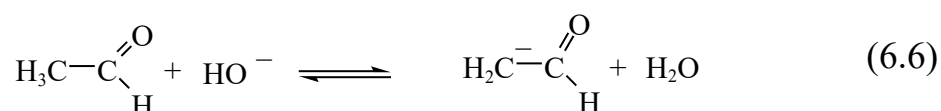


На першій стадії відбувається нуклеофільне приєднання з утворенням проміжної сполуки -цвіттер-іона¹⁾. Далі відбувається перескок протона на з атому нітрогену на атом кисню з утворення аміно-гідроксильного похідного.

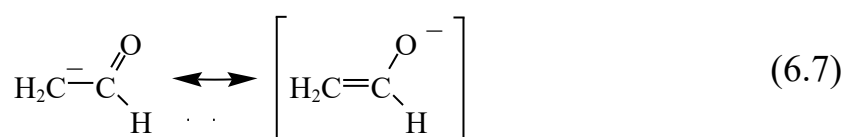
Сполуки, що містять у одного атома карбону аміно- і гідроксигрупи, є лабільними. Після протонування й відщеплення води вони перетворюються у відповідний карбокатион і далі, після відщеплення протону, переходять у сполуку з подвійним зв'язком C=N.

Альдольна конденсація. Під реакцією конденсації розуміють взаємодію двох і більше органічних сполук, з утворенням нового міжкарбонного зв'язку в С-С. Альдольна конденсація полягає у нуклеофільному приєднанні по карбонільній групі альдегідів та кетонів карбонного нуклеофілу, що утворюється з метиленового атома карбону. Простіший випадок — це альдольна конденсація ацетальдегіду у лужному середовищі в лужному середовищі.

В лужному середовищі у метильної групи ацетальдегіду відривається протон, що призводить до утворення сильного нуклеофіла – карбаніону:



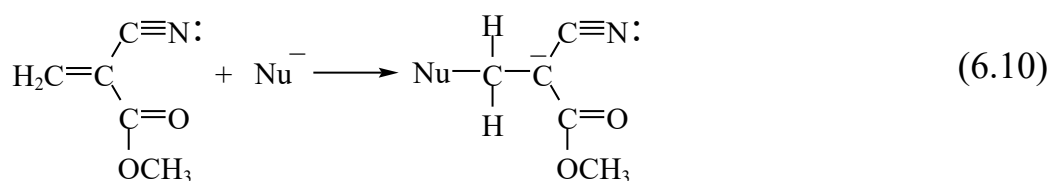
Цій карбаніон стабілізований за рахунок наявності сполучення з карбонільним киснем:



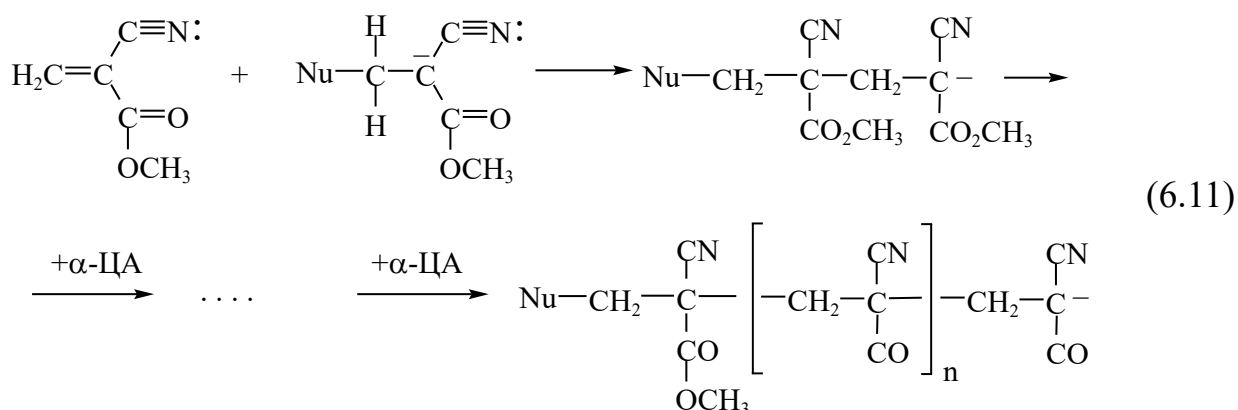
Це забезпечує його відносну стабільність.

Далі цій аніон атакує карбонільну групу другої молекули ацетальдегіду за механізмом нуклеофільного приєднання. Механізм:

1) Цвіттер-іон (біполярний іон; нім. Zwitter - "гермафродит") - молекула, яка, будучи загалом електронейтральною, у своїй структурі має функціональні групи, що несуть як негативний, так і позитивний заряди.



Далі відбувається зародження і зростання ланцюгу. Карбаніон з (6.10) реагує з молекулою α -ЦА за механізмом нуклеофільного приєднання. При цьому відбувається збільшення довжини ланцюгу з утворенням нового карбаніона. Цей карбаніон реагує з новою молекулою α -ЦА і збільшує довжину полімерної ланки і т.д. В результаті утворюється полімерний аніон:

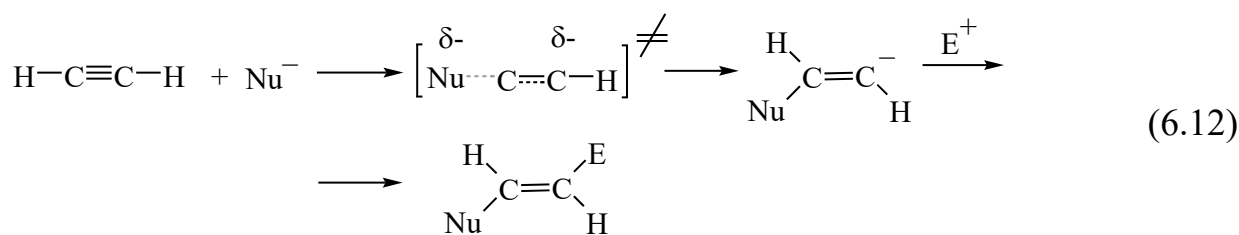


Обрив ланцюгу відбувається за рахунок приєднання протіону нуклеофілу, зокрема протону.

Процес по суті є подібним ланцюговому радикальному процесу, тільки ланцюг «веде» не радикал а аніон. Тому процес носить назву *аніонної полімеризації*.

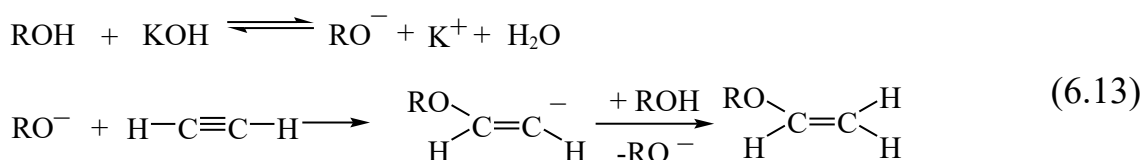
Ініціація аніонної полімеризації у випадку α -ЦА відбувається дуже легко, під дією такої слабкої основи, як вода або бікарбонат натрію. Утворення полімеру та його твердіння у останньому випадку відбувається дуже швидко.

Нуклеофільне приєднання до алкінів. Внаслідок високої електронегативності sp -гібризованого атома карбону реакції нуклеофільного приєднання в алкінах можуть протікати без додаткової активації електроноакцепторними замісниками. Механізм реакції:



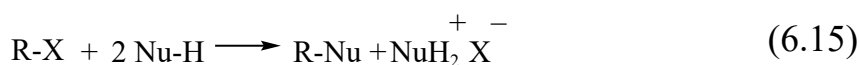
На першій стадії утворюється нуклеофільне приєднання через перехідний стан, з утворенням карбаніону. Далі цей карбаніон реагує з електрофілом, яким частіше за все є протон, з утворенням продукту приєднання.

Прикладом такої реакції є вінілювання — приєднання у присутності луку до потрійного зв'язку молекул спиртів, фенолі, амінів, меркаптанів і т. п.)



6.3 Нуклеофільне заміщення у насиченого атома карбону

Реакції нуклеофільного заміщення у насиченого атому карбону, в залежності від природи нуклеофілу (заряджений/не заряджений) можна описати реакціями:



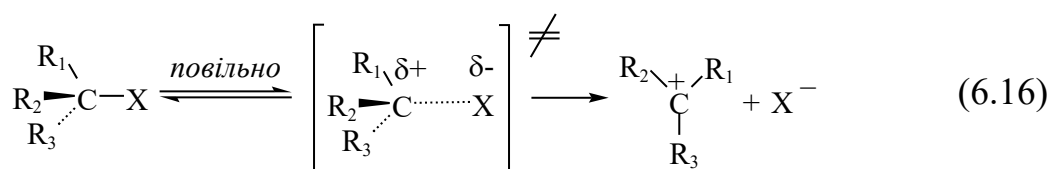
R – аліфатичні радикали (первинний, вторинний, третинний);

Nu⁻ – іонні нуклеофільні реагенти — луки, солі карбонових кислот, алкоголяти, феноляти, меркаптиди, ціаніди, тіоціанати лужних металів і т.п.

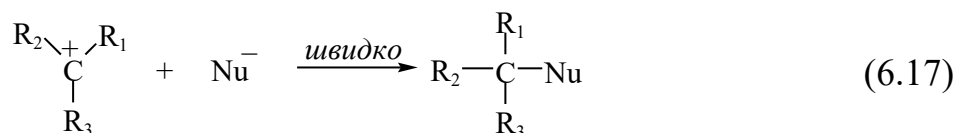
Nu-H – нітрогенові нуклеофіли: аміак, аліфатичні, ароматичні, гетероциклічні аміни, спирти, вода і т. п.

В залежності від порядку кінетичного рівняння розрізняють процеси 1 (SN₁) та другого (SN₂) порядків, у яких є суттєві різниці у механізмах.

Мономолекулярні реакції SN₁ характерні для взаємодії субстратів, у яких R – третинний радикал. Швидкість реакцій заміщення залежить пропорційно від концентрації субстрату і *не залежить* від концентрації реагенту. Це можна пояснити тим, що на стадії, яка лімітує процес, реагент не бере участі. Ще одна закономірність: якщо в реакції вводиться оптично активний субстрат, зокрема тільки L-ізомер, то продукт реакції являє собою оптично неактивну суміш L- та D-ізомерів. Для пояснення цього був запропонований наступний механізм реакції. На першій стадії відбувається відщеплення і дисоціація алкілгалогеніду на іони:



При цьому утворюється карбонієвий іон, що має плоску структуру. На другій, швидкій стадії відбувається приєднання нуклеофілу до карбонієвого йону з утворенням продукту тетраедричної просторової структури:



Внаслідок плоскої структури, нуклеофільна атака може відбуватися рівно ймовірно з обох сторін карбонієвого йону (рис. 6.1). За рахунок цього утворюються в рівних кількостях два різних оптичних ізомери. Вони мають однаковий склад, але різне просторове розташування груп (в разі, якщо це групи різні), тобто, відрізняються, як ліва і права рукавички.

В реакції SN₁ вступають молекули, які здатні утворювати найбільш стабільні карбонієві йони. Крім третинних алкілгалогенідів, є інші йони, що

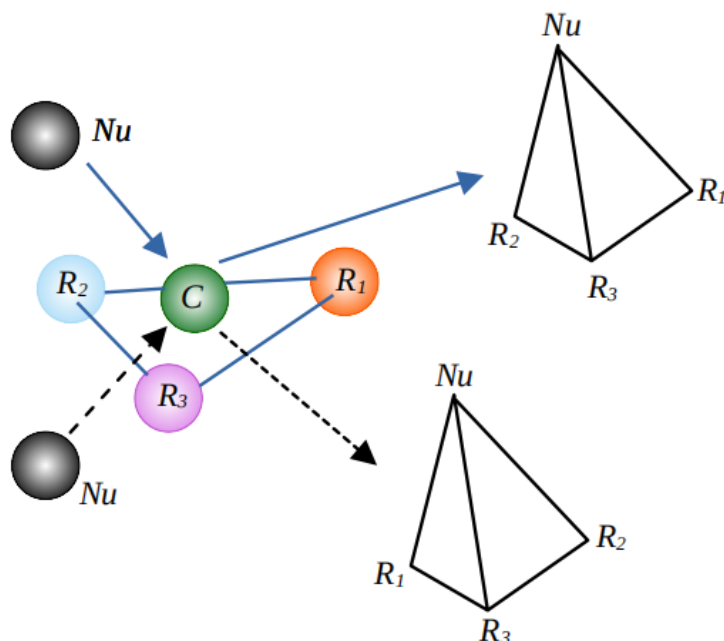
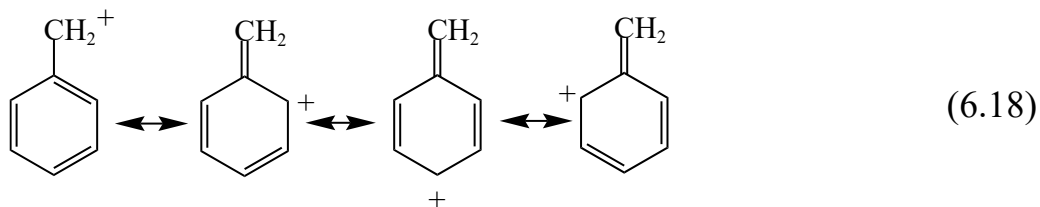


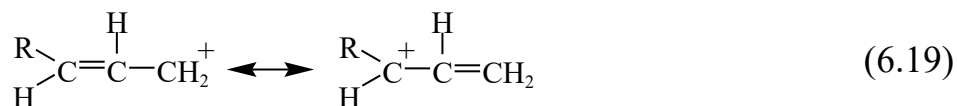
Рисунок 6.1 — Утворення оптичних ізомерів в мономолекулярному механізмі

створювати стабільні карбонієві іони:

- бензілгалогеніди, що дають стабільні бензильні катіони, стабілізовані за рахунок сполучення з бензольним колом:



- аліл-галогеніди, що дають стабільні алільні катіони, стабілізовані за рахунок сполучення з подвійним зв'язком:



Бімолекулярне нуклеофільне заміщення $\text{S}_{\text{N}}2$ спостерігається для заміщення у первинного та вторинного атомів карбону. У цих реакціях спостерігається сумарний другий порядок кінетики (перший субстрату і реагенту). Це свідчить, що в стадії, що лімітує, беруть участь обидві молекули

реагентів. При використанні вторинних алкілгалогенідів, у яких атом карбону, зв'язаний з галогеном, має два різних замісники (третій — атом Н) і за рахунок цього володіє оптичною активністю²⁾. Якщо в реакцію увести чистий оптичний ізомер, наприклад, L, то у продуктів реакції спостерігається перехід у D-ізомер, і навпаки. Тобто, відбувається зміна конфігурації у просторі в процесі реакції (воно носить назву «Вальденовське обертання», по імені німецького хіміка Пауля Вальдена, який його вперше описав). Для пояснення цих явищ запропоновано наступний механізм реакції. На першій стадії відбувається атака реакційного центру, що має тетраедричну конфігурацію, нуклеофільним реагентом зі сторони, що протилежна атому галогену. У перехідному стані відбувається зав'язування зв'язку C-Nu з одночасним сплюсненням структури (рис. 6.2). Після цього відбувається відрив атому галогену у вигляді йону. І «переворот» конфігурації. При цьому процеси відбуваються синхронно, без утворення карбонієвих іонів.

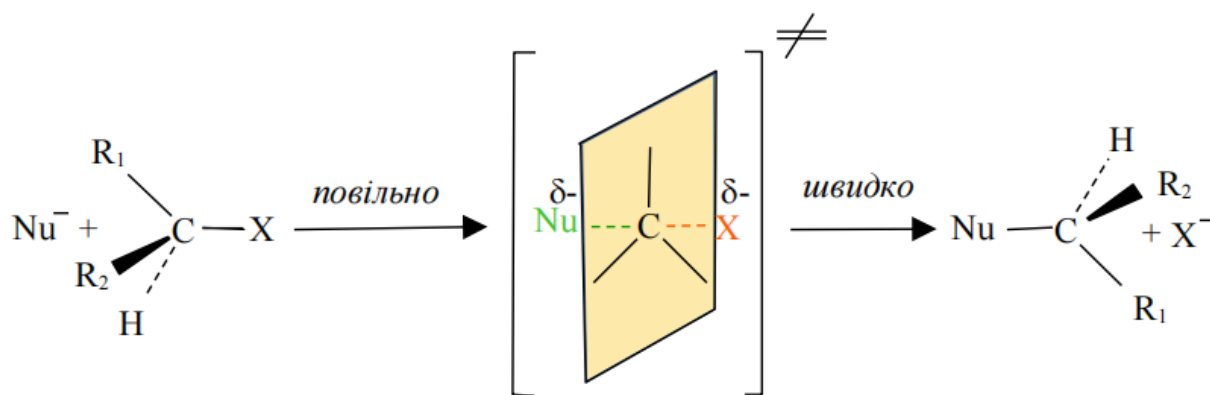
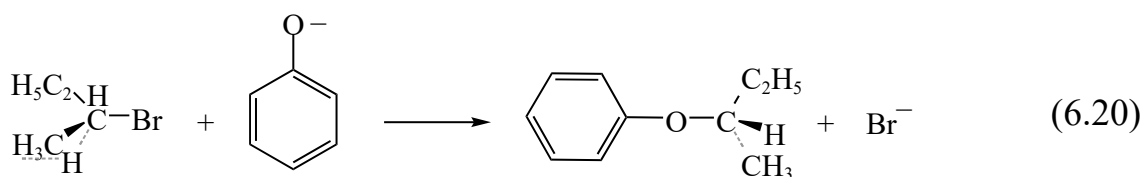


Рисунок 6.2 — Механізм нуклеофільного заміщення SN₂

Приклад: реакція оптично-активного 2-бромбутана з фенолятом:



2) Такий атом карбону носить назву хірального центру

Вплив природи нуклеофіла. Природа нуклеофіла суттєво впливає на швидкість і механізм реакції заміщення. Фактором, що кількісно описує цей вплив, є *нуклеофільність* - відносна величина, що характеризує здатність впливу реагенту на швидкість хімічної реакції нуклеофільного заміщення.

Нуклеофільність - величина *кінетична*, тобто впливає виключно на швидкість реакції. Цим вона принципово відрізняється від основності, яка є термодинамічною величиною і визначає положення рівноваги. Слід мати на увазі, що нуклеофільність різних реагентів порівнюють щодо деякого обраного стандарту за умови дотримання ідентичності умов проведення реакції (термодинамічні параметри та розчинник).

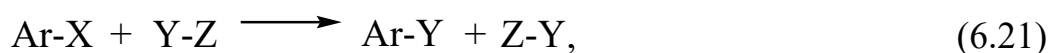
В ідеальному випадку природа нуклеофіла не впливає на швидкість реакції SN_1 , оскільки лімітуюча стадія цього процесу від цього не залежить. Водночас, природа реагенту може вплинути на перебіг процесу і кінцевий продукт реакції.

Для реакцій SN_2 можна виділити такі принципи, за якими визначається вплив природи нуклеофілу:

- Негативно заряджений нуклеофіл (наприклад, NH_2^- , HO^-) завжди сильніший за його сполучену кислоту (NH_3 , H_2O), за умови, що вона також проявляє нуклеофільні властивості.
- Під час порівняння нуклеофілів, для яких атоми, що атакують, розташовані в одному періоді періодичної системи ім. Ілліча. Д. І. Менделєєва, зміна їхньої сили відповідає зміні їхньої основності:
 $CH_3^- > NH_2^- > HO^- > F^-$
- Знизу вгору в періодичній системі нуклеофільність зазвичай зменшується в ряду: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.
- Якщо в положенні, сусідньому з атакованим атомом, є вільні електронні пари, нуклеофільність зростає (*α -ефект*): $HOO^- > HO^-$; $NH_2-NH_2 > NH_3$

6.4 Реакції ароматичного нуклеофільного заміщення

Реакції ароматичного нуклеофільного заміщення формально можна уявити за такою схемою:



X = Hal, SO₃⁻, NO₂, N₂⁺ та ін. — група, що уходить (нуклеофуг);

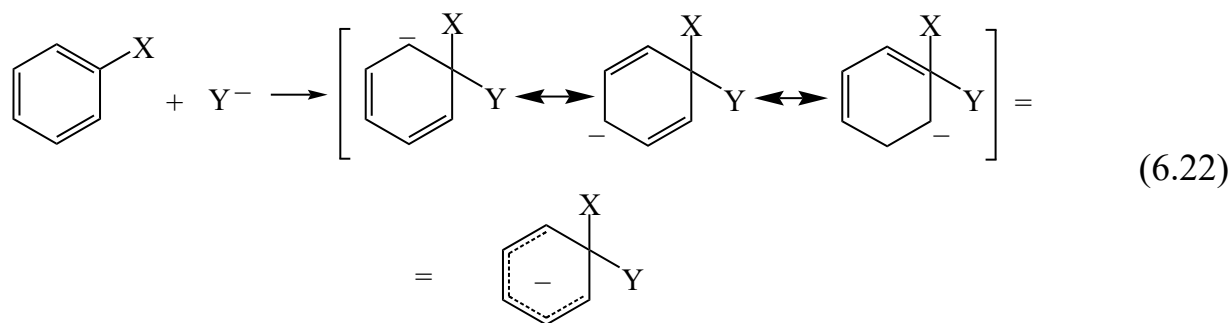
Ar – ароматична основа: бензен, нафтаден, антрацен, ароматичні гетероцикли й т. д.;

Y-Z – нуклеофільні реагенти йонного типу (Z – катіон лужного металу, Y – аніони різної природи: HO⁻, Hal⁻, AlkO⁻, ArO⁻, ArS⁻, NO₂⁻ та ін., Z – атом гідрогену, Y – залишки аміаку, гідразину, первинних та вторинних амінів).

На теперішній час розглядаються 3 можливих механізмів реакцій: ареновий, одностадійний, аріновий

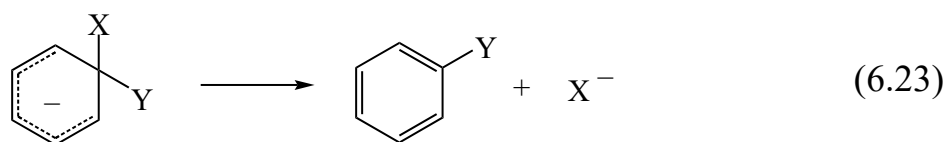
Реакції S_NAr (ареновий механізм) Механізм реакції S_NAr (англ. substitution nucleophilic aromatic) є найважливішим серед реакцій нуклеофільного заміщення ароматичних сполук і складається з двох стадій.

На першій відбувається приєднання нуклеофіла з утворенням від'ємно заряджених σ-комплексів. Від'ємний заряд «розмазаний» по π-системі, що ілюструється резонансною схемою.



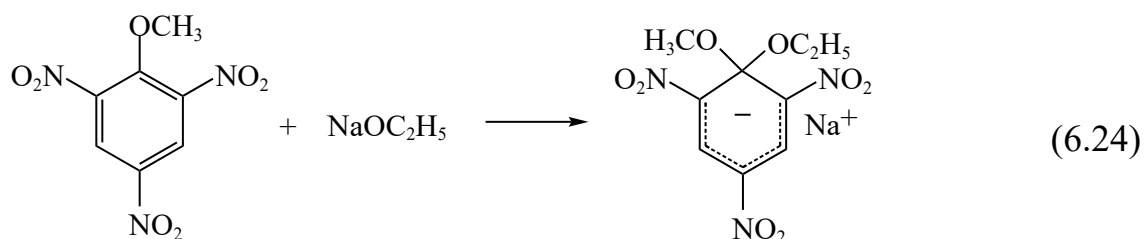
При цьому від'ємний заряд локалізований у положеннях 2,4,6. Якщо у ці положення помістити сильні π-акцепторні замісники, зокрема нітрогрупу, це ще більше стабілізує цей комплекс.

На другій стадії відбувається відщеплення нуклеофуга. X⁻ з утворенням продукту заміщення:



Тому інакше механізм $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ називають механізмом приєднання-відщеплення:

Вважається, що утворенню σ -комплексу передують утворення π -комплексу, в якому молекула реагента розташована перпендикулярно площини бензольного кола. У випадку тринітрозаміщених бензену проміжний σ -комплекс, що утворюється під час реакції, є стійким і може бути виділений і досліджений препаративно у вигляді темно-забарвлених кристалів Перша така сполука була отримана у 1901 р. німецьким хіміком Мезенгеймером при взаємодії 2,4,6-тринітроанізола з етилатом натрію:



Тому такі сполуки носять назву комплексів Мезенгеймера. У 60-70 роки було показано, що такі сполуки мають характер йон-радикальних солей.

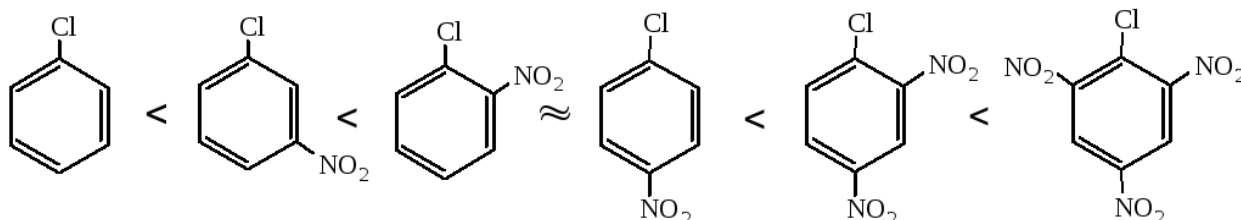
Утворення σ -комплексів постулюється для значної кількості реакцій нуклеофільного заміщення, але зафіксувати їх в них поки що вдалося у невеликій кількості реакцій.

Для реакцій $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ в бензольному ряду характерні наступні закономірності:

- ☑ Реакції заміщення в ряду монозаміщених бензолу перебігають в жорстких умовах, як правило, при температурах вище за 200°C
- ☑ Уведення в ароматичне коло донорних замісників зменшують реакційну здатність, реакції перебігають в ще більш жорстких умовах.
- ☑ Уведення в ароматичне коло акцепторних замісників збільшує реакційну здатність і робить умови реакції більш м'якими. Особливо сильний вплив надає введення в орто- і пара-положення нітрогрупи і

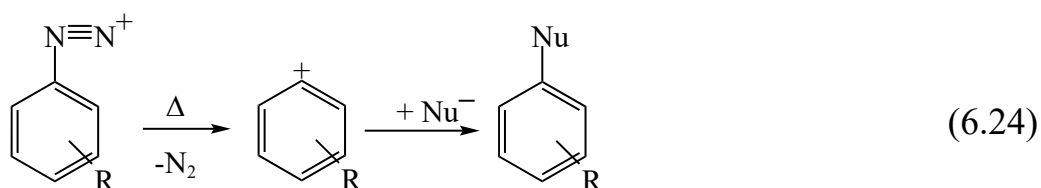
тріфторметилсульфонільної групи $-\text{SO}_2\text{CF}_3$ надає найбільш сильний вплив. Уведення кожної нітрогрупи визиває зменшення тем ператури реакції на 50-70 градусів.

☑ Ряд активності нітрогруп:



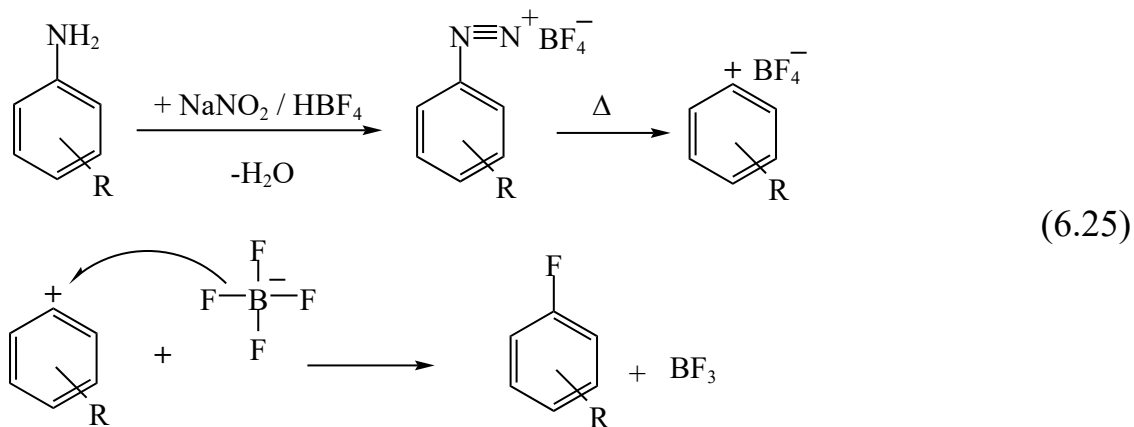
☑ Ряд рухомості нуклеофугів-атомів галогенів: $\text{F} \gg \text{Cl} \sim \text{Br} \sim \text{I}$.

Одностадійний механізм $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}1$ зустрічається в реакціях нуклеофільного заміщення у солях діазонію. Він містить стадію розкладання солі діазонію з утворенням феніл-катиону, є його подальшою реакцією з нуклеофільним реагентом:



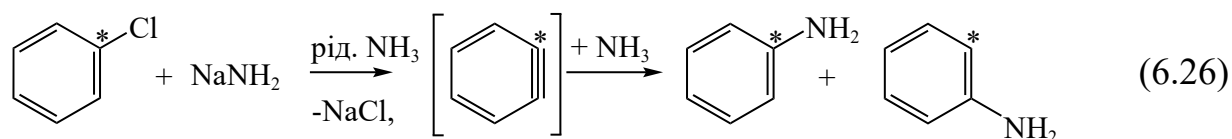
Солі діазонію отримують взаємодією ароматичних амінів з нітрітною кислотою, що отримують *in situ* взаємодією нітриту натрію з відповідною кислотою, її протийон служить нуклеофілол.

Приклад: реакція Бальца-Шимана отримання фторзаміщених бензену (схема 6.25). На першій стадії відбувається взаємодія ароматичного аміну з нітрітною кислотою, що утворюється *in situ* при реакції нітриту натрію з HBF_4 з утворенням відповідного борфториду діазонію. Борфторид випадає у вигляді кристалів при охолодженні. Далі його відділяють, висушують і нагрівають. При нагрівання відщеплюється нітроген і утворюється фенільний катіон. Він відщеплює аніон фтору від борфториду і перетворюється у відповідний заміщений фторбензен.



Відмітимо, що не усі реакції формального нуклеофільного заміщення перебігають по такому механізму. Наприклад, для деяких подібних реакцій у присутності солей міді (реакція Зандмейера) спостерігається неланцюговий радикальний механізм заміщення.

Аріновий механізм (механізм кінезаміщення) спостерігається в реакціях монозаміщених бензену з сильними основами, зокрема з амідом натрію в рідкому аміаку при високій температурі (200-250°C). В дослідях з хлорбенzenом, міченим у положенні 1 ізотопом C^{13} (відмічено зірочкою) було встановлено наявність у складі продуктів не тільки 1- C^{13} -аніліну, але 1- C^{13} -2-аніліну в кількості до 30 % моль. Вважається, що це пов'язано з елімінуванням HCl і проміжним утворенням дегідробензену (аріну), що приєднає молекулу аміака за двома еквівалентними положеннями:

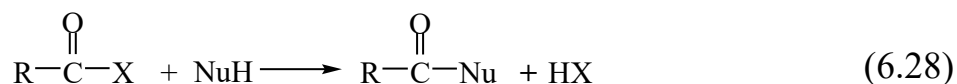
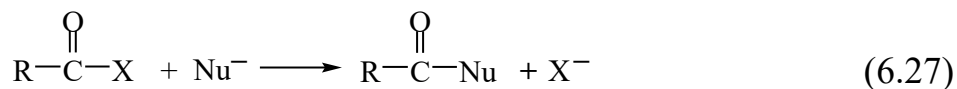


Скоріше всього, аріновий механізм реалізується разом з $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -механізмом, оскільки серед продуктів все ж таки домінує продукт заміщення у міченого карбону.

Розглянуті механізми далеко не вичерпують усі особливості перебігу реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення, але їх розгляд виходить за межі цього курсу.

6.5 Нуклеофільне заміщення біля карбонільного атома карбону похідних карбонових кислот

Предметом розгляду є наступні реакції:



R – алкільні, арільні, гетарильні радикали;

X — нуклеофугі (групи, що уходять) — Hal, OH, OR, NH₂ та ін.;

Нуклеофіли: HO⁻, H₂O, RO⁻, ROH, NH₂⁻, NH₃, NH₂R, NHR₂ та ін.

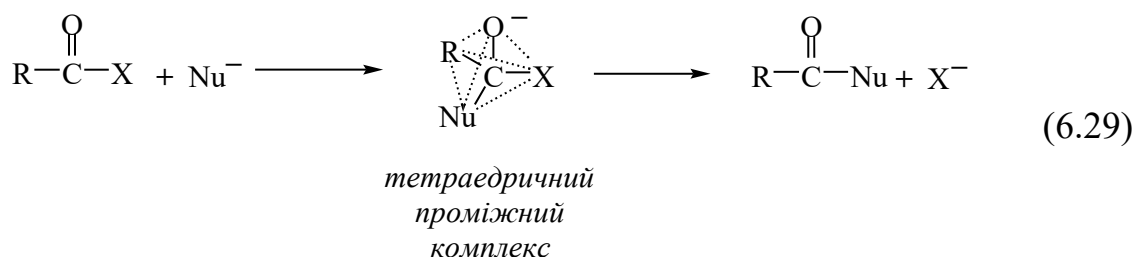
Для цих реакцій реакції можливі такі механізми:

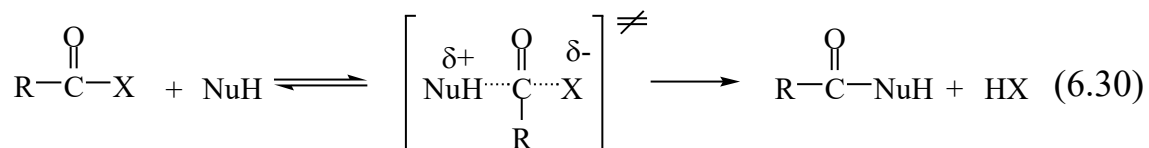
- ☑ узгоджений (аналог механізму SN₂ у насиченого атома карбону),
- ☑ стадійний (тип приєднання — відщеплення) за участю інтермедіату, *тетраедричного проміжного комплексу*.

Тип механізму визначається в першу чергу, здатністю групи X до відщеплення, що визначається природою цієї групи.

До числа груп, що *важко* відщеплюються, відносяться наступні: OH, OR, OC(O)R та ін. До числа груп, що *легко* відщеплюються, відносяться F, Cl, Br, J, OSO₂R та ін.

Механізм зі створенням проміжного тетраедричного комплексу реалізується за схемою:



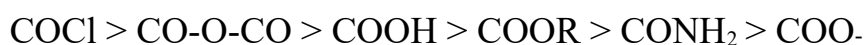


Для обох механізмів реакція перебігає у дві стадії. Для (6.29) на першій стадії утворюється інтермедіат, тетраедричний проміжний комплекс. Реакція не зупиняється на стадії інтермедіату, оскільки вільна пара електронів нуклеофіла, за рахунок сполучення з новоутвореною карбонільною групою, створює можливість підвищення стабілізації молекули. Ця можливість реалізується шляхом відщеплення нуклеофугу X^-

Загальна швидкість реакції визначається швидкістю обох реакцій. На швидкість *першої стадії* сприятливий вплив справляє ефект відтягування електронів електроноакцепторним замісником R по зв'язку $\text{O}=\text{C} \rightarrow \text{R}$. Це сприяє стабілізації інтермедіату внаслідок делокалізації електронів.

Наявність *об'ємних груп*, які пов'язані з карбонільним атомом карбону і створюють просторові перешкоди, справляє зворотний ефект, тобто зменшує швидкість першої стадії.

Легкість перебігу другої стадії залежить від основності нуклеофугу. Реакційна здатність різних груп COX зменшується в ряду:

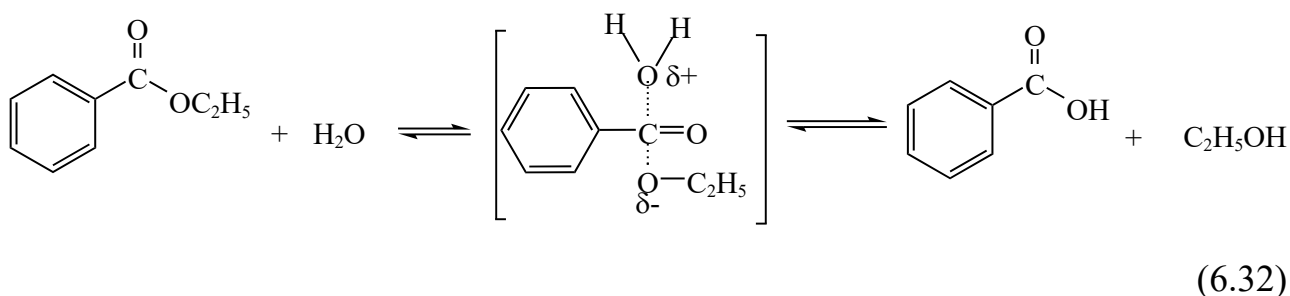
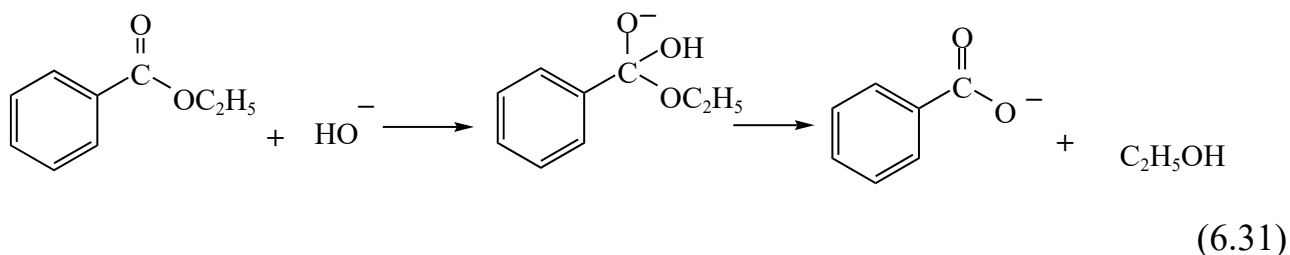


Для (6.30) утворюється перехідний стан, у якому синхронно відбувається зав'язування зв'язку з нуклеофілом і розрив зв'язку C-X. Така реакція характерна для взаємодії з аміаком та амінами. Оскільки HX, що утворюється, як другий продукт, може бути кислотою, вона зв'язується за рахунок солеутворення з нітрогеновим нуклеофільним реагентом. Тому для проведення реакції необхідно використовувати 2 моля такого нуклеофілу на 1 моль субстрату.

Багато реакцій нуклеофільного заміщення для цього класу сполук протікають у присутності кислот або основ. Мінеральна кислота чинить каталітичну дію на перебіг SN-реакцій за рахунок протонування карбонільного

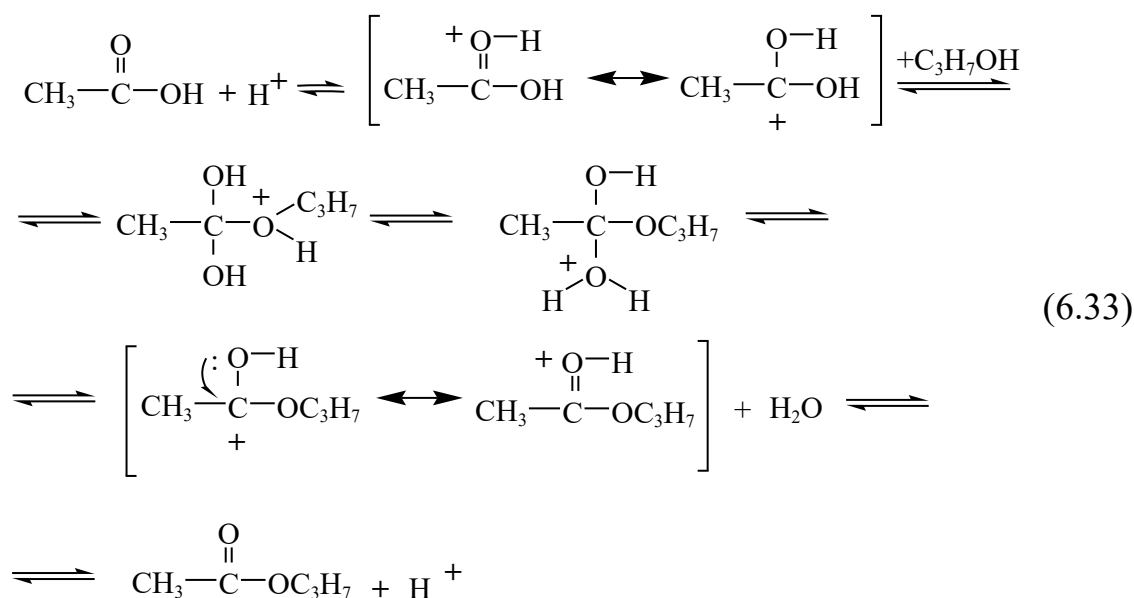
атома кисню. Карбонільна група при цьому стає ще більш доступною для нуклеофільної атаки, а атом кисню може набувати π -електрони, не отримуючи при цьому негативного заряду. Основи беруть участь, як джерела гідроксид-іону, потужного нуклеофільного реагенту

Приклад: Лужний гідроліз етилбензоату (6.31) і гідроліз водою (6.32):



Продукти обох реакцій гідролізу кажуться близькими: це етанол і бензойна кислота або її сіль. Але перша реакція перебігає достатньо швидко і необоротно. Друга реакція перебігає, як оборотна, дуже повільно (приблизно на 2-3 порядку повільніше першої). Інколи невірно вважають що луг в даній реакції є каталізатором, оскільки він сильно прискорює гідроліз. Але це невірно. Луг в цій реакції виступає, як реагент і необоротно витрачається. Тому, за визначенням, він не може бути каталізатором.

Естерифікація и кислотний гідроліз в присутності мінеральної кислоти:



У цій реакції мінеральна кислота бере участь в реакції, але не витрачається і повністю регенерується після кожного циклу. Це є ознакою каталітичної дії, тому ця реакція є каталітичною, а протон є каталізатором.

Питання для самоперевірки

1 У чому полягають особливості субстратів і реагентів в нуклеофільних реакціях?

2 До яких сполук можливі реакції нуклеофільного приєднання?

3 Яким є механізм реакції нуклеофільного приєднання за карбонільною групою? Які сполуки можуть виступати в якості нуклеофільних реагентів?

4 Що таке амбідентний нуклеофіл? Наведіть приклад особливості реакції карбонільної групи з амбідентним нуклеофілом.

5 Як перебігає альдольна конденсація? Що у неї є нуклеофільним реагентом і до якого класу реагентів він відноситься?

6 Який процес нуклеофільного приєднання за подвійним зв'язком перебігає за ланцюговим механізмом?

7 Який є механізм реакції нуклеофільного приєднання за потрійним зв'язком? Які продукти можна отримувати таким шляхом?

8 Наведіть загальні схеми перебігу реакцій нуклеофільного заміщення у алкільного атому карбону. Які сполуки можуть бути субстратами і реагентами?

9 Що означає позначка SN_1 ? Які сполуки можуть бути субстратами? Який механізм реакції?

10 Що означає позначка SN_2 ? Які сполуки можуть бути субстратами? Який механізм реакції?

11 Як можна експериментально розрізнити перебіг реакції за механізмом SN_1 або SN_2 за допомогою оптично-активних субстратів?

12 Як природа нуклеофільного реагенту впливає на швидкості реакцій SN_1 й SN_2 ?

13 Записати загальну схему перебігу реакцій ароматичного нуклеофільного заміщення. Вказати, які класи сполук можуть бути субстратами, реагентами і групами, що заміщуються (нуклеофугі).

14 В чому сутність і особливості аренового механізму заміщення?

15 Ще таке комплекси Мезенгеймера? Наведіть приклади

16 На прикладі нітрогруп вкажіть ряд активності субстратів нуклеофільного заміщення в залежності від положення і кількості нітрогруп у бензольному колі.

17 В чому сутність одностадійного механізму нуклеофільного ароматичного заміщення? Для якого класу субстратів він реалізується?

18 В чому полягає сутність арінового механізму ароматичного нуклеофільного заміщення? Які є докази цього механізму? Для яких субстратів він реалізується?

19 Наведіть загальні схеми перебігу реакцій нуклеофільного заміщення у карбонільного атому карбону. Які сполуки можуть бути субстратами і реагентами?

20 Які типи механізмів реалізуються в реакціях нуклеофільного заміщення у карбонільного атому карбону?

21 Як впливають замісники і природа нуклеофуга на швидкість нуклеофільного заміщення у карбонільного атому карбону?

22 Порівняйте механізми гідролізу естерів у присутності лугу й кислоти. Який з процесів є каталітичним, а який — ні?

ЛЕКЦІЯ 7. ВЛИВ КИСЛОТНОСТІ СЕРЕДОВИЩА НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ

Мета: ознайомити слухачів з сучасними уявленнями про роль кислот і основ в органічних реакціях

Крім внутрішніх факторів (електронних та стеричних ефектів, що пов'язані з будовою реагентів), на реакційну здатність впливають зовнішні фактори, перш за все, середовище, у якому проводять реакції. Під середовищем будемо розуміти розчинники, в яких проводять реакції, і також — кислотність або основність цього середовища.

Більшість реакцій органічної хімії може бути розглянуто з позицій кислотно-основних взаємодій. На їхньому врахуванні здебільшого базується трактування шляхів і механізмів реакцій, кислотного й основного каталізу, впливу розчинників. На теперішній час прийнято розглядати кислотність та основність з позиції трьох концепцій: Бренстеда-Лоурі, Льюїса і жорстких та м'яких кислот та основ.

7.1 Кислотність за Бренстедом-Лоурі (протолітична теорія)

В рамках протолітичної теорії Бренстеда-Лоурі:

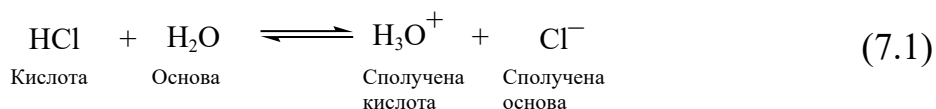
- кислоти є речовинами, що здатні *віддавати протон*,
- основи є речовинами, що *приєднують протон*

Це можна виразити формулою:



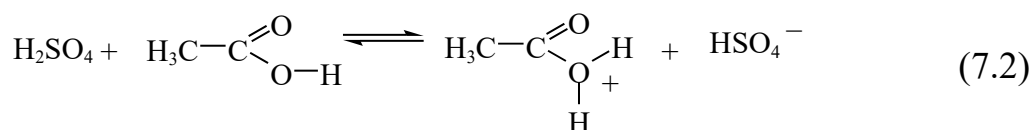
Розглянемо хімізм процесу взаємодії соляної кислоти з водою. Соляна кислота віддає протон основі, роль якої виконує вода, при цьому утворюються нова кислота (іон гідроксонію H_3O^+) і нова основа (хлорид-аніон). Іон гідроксонію ще називається відповідно спряженою кислотою, а хлорид-іон - спряженою основою. З переходом протона сполуки, що взаємодіють,

помінялися ролями - соляна кислота перетворилася на сполучену основу, а вода (основа) - на сполучену кислоту H_3O^+ :



Рівновага (7.1) називається *протолітичною рівновагою*.

У розчині безводних сульфатної та оцтової кислот остання відіграє роль основи. Утворена протонована оцтова кислота і бісульфат-аніон відповідно є сполученими кислотою і основою:



Аналогічно, як наведено у лекції 5, реагує нітратна кислота з сульфатною.

Протолітична рівновага встановлюється практично миттєво, час напівперетворення $\sim 10^{-10}$ с.

У концепції Бренстеда-Лоурі кислотно-основна взаємодія розглядається як процес передачі протона. Наведені приклади показують, що не може бути абсолютного поділу речовин на кислоти й основи. Він має відносний характер. Речовини, потенційно здатні бути кислотами, стають такими тільки в присутності основи, і навпаки.

За стандарт для оцінки кислотно-основних властивостей речовин прийнято воду, як найбільш розповсюджений розчинник:

- чиста вода - стандарт нейтрального середовища;
- якщо в аналогічних умовах речовина, яку розглядають, здатна *віддавати гідроген у вигляді протона легше, ніж вода*, то її слід віднести до групи *кислот*;
- якщо речовина за здатністю приєднувати (зв'язувати) протон *перевершує* воду - *це основа* (основність вища, ніж у води).

Таке віднесення речовин до кислот або основ дає змогу розглядати їхні кислотно-основні властивості в усьому діапазоні кислотно-основних взаємодій, тобто кислоту в ролі основи і навпаки.

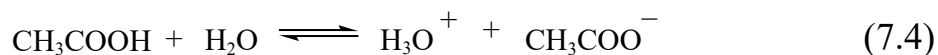
Кількісна оцінка кислотності. Кислотність сполук кількісно оцінюється такими величинами:

- ступенем іонізації α : часткою концентрації іонізованої форми речовини в розчині (воді) $[H_3O^+]$ по відношенні до початкової концентртації сполуки (C_0) в моль/л:

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_0} \quad (7.3)$$

- константою рівноваги (K) реакції перенесення протона від кислоти до води як основи.

Константа рівноваги для розчинів розраховується, як відношення добутку концентрацій компонентів правої та лівої частин рівняння рівноваги. Наприклад, для йонізації оцтової кислоти:



вираз для константи рівноваги має вид:

$$K = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH] \cdot [H_2O]} \quad (7.5)$$

У розведених розчинах вода взята в значному надлишку, її концентрація практично не змінюється і складає ~ 55 моль /л, константу K множимо концентрацію води і отримаємо:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (7.6)$$

Ця константа носить назву константи кислотності K_a (від англ. acid — кислота).

Аналогічно, можна вивести рівняння для константи основності
Наприклад, для аміаку:



константа основності:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (7.8)$$

(від англ base - основа)

Для органічних кислот і основ константи рівноваги мають порядок 10^{-9} — 10^{-5} . Тому на практиці для зручності використовують десятинні логарифми цих величин, взятих зі знаком «мінус» (читається: «Пе Ка а» і «Пе Ка бе»):

$$pK_a = -\lg(K_a); \quad pK_b = -\lg K_b. \quad (7.9)$$

Обидві константи пов'язані зі ступенем іонізації співвідношенням:

$$K_{(a,b)} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (7.10)$$

Чим менше рКа, тим більша кислотність сполуки.

Ще однієї фундаментальною константою, пов'язаною з концепцією Бренстеді-Лоурі є йонний добуток води — константа автопротолізу:



$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{HO}^-] \approx 10^{-14} \quad (7.12)$$

На основі протолітичної рівноваги побудована шкала $pH = -\lg[H^+]$, яку широко використовують в хімії. Якщо водний розчин має $pH < 7$ - розчин кислий, якщо $pH > 7$ - розчин — лужний, якщо $pH = 7$ — нейтральний.

З точки зору будови, розрізняють кислоти в залежності від атома, навколо якого стоїть «кислий» протон, що відщеплюється: О-Н-кислоти, N-Н-кислоти, С-Н-кислоти і т. д.

Кислотність органічних сполук коливається в дуже широких межах рКа: від 40 для вуглеводнів, до 0,2 трифтороцтової кислоти (як у сильних

мінеральних кислот). Значення констант кислотності деяких органічних кислот наведені у табл. 7.1.

Найсильнішими органічними основами є аліфатичні аміни, які мають pK_a для сполученої кислоти (RNH_3^+), що дорівнює ~ 10 .

З точки зору концепції Бренстеда-Лоурі, як основи можуть виступати аніони або нейтральні молекули, що містять атоми з неподіленими електронними парами. У ролі останніх найчастіше виступають сполуки, що містять азот і кисень. Сила основ визначатиметься концентрацією електронної густини на основних центрах (центрах протонування).

Таблиця 7.1 — Кислотність деяких ОН і СН-кислот

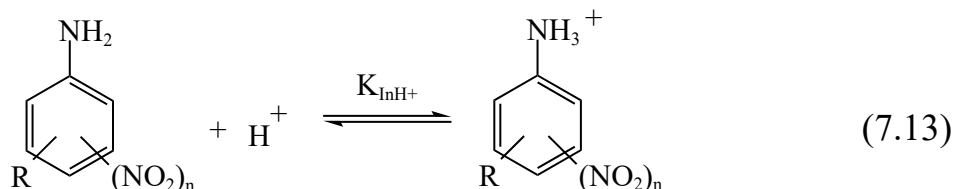
ОН-кислоти	pK_a	СН-кислоти	pK_a
HCOOH	3,75	CH ₄	~ 50
CH ₃ COOH	4,76	C ₆ H ₆	~ 43
C ₆ H ₅ COOH	4,20	CH \equiv CH	26
CH ₃ OH	15,5	CH ₃ NO ₂	10,2
CH ₃ CH ₂ OH	15,9	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ (ацетилацетон)	9
C ₆ H ₅ OH	10,0		

Вплив електронних чинників на основність органічних сполук буде прямо протилежним до того, що було розглянуто для кислот: електронодонорні заступники біля основних центрів посилюватимуть основність, акцепторні - її знижуватимуть.

7.2 Функція кислотності Гаммета.

Шкала рН коректно працює тільки для розведених водних розчинів. Для концентрованих розчинів, зокрема сильних мінеральних кислот, ця шкала перестає працювати: скляний електрод, за допомогою якого вимірюють рН, не працює в концентрованих кислотах. Треба використовувати інші підходи. Такий підхід був розроблений одним з засновників фізичної органічної хімії американським хіміком Л.П. Гамметом у 1932 р. До основи покладений

постулат Гаммета: «Існує серія слабких основ - індикаторів, відношення коефіцієнтів активності іонізованої і неіонізованої форм яких не залежить від природи індикатора, а визначається тільки кислотністю середовища". За індикатори були обрані нітроаніліни, що заміщені у ядро. Процес протонування цих сполук у водних розчинах сульфатної кислоти:



З вимог фізичної хімії, вираз для константи рівноваги (7.13) треба складати з врахуванням того, що для концентрованих розчинів кислот необхідно використовувати не концентрації, а термодинамічні активності. При цьому активність a_i і-го компоненту розчину дорівнює добутку:

$$a_i = f_i \cdot C_i, \quad (7.14)$$

C_i – молярна концентрація і-го компоненту,

f_i – коефіцієнт активності цього компоненту, який спрощено вказує на ступінь відмінності концентрованого розчину від розведеного (ідеального).

З врахуванням цього, вираз для константи рівноваги (константи основності індикатору K_{InH^+}) має вид:

$$K_{\text{InH}^+} = \frac{a_{\text{In}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{InH}^+}} = \frac{[\text{In}]}{[\text{InH}^+]} \cdot a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{In}}}{f_{\text{InH}^+}}. \quad (7.14)$$

$[\text{InH}^+]$, $[\text{In}]$ - відповідно, концентрації протонованої та непротонованої форм індикатору, (моль/л).

Співвідношення

$$h_0 = a_{\text{H}^+} \cdot \frac{f_{\text{In}}}{f_{\text{InH}^+}} \quad (7.15)$$

називається *кислотністю середовища*, а $H_0 = -\lg h_0$ – *функцією кислотності Гаммета*. В силу постулату Гаммета в концентрованих розчинах сильних

кислот відношення $f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}$ не залежить від хімічної природи індикатору-основи, тому його можна вважати, що $f_{\text{In}}/f_{\text{InH}^+}=1$. Тоді для її розрахунку H_0 , буде справедливим рівняння:

$$H_0 = pK_{\text{InH}^+} + \lg \left(\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \right) \quad (7.16)$$

Величину

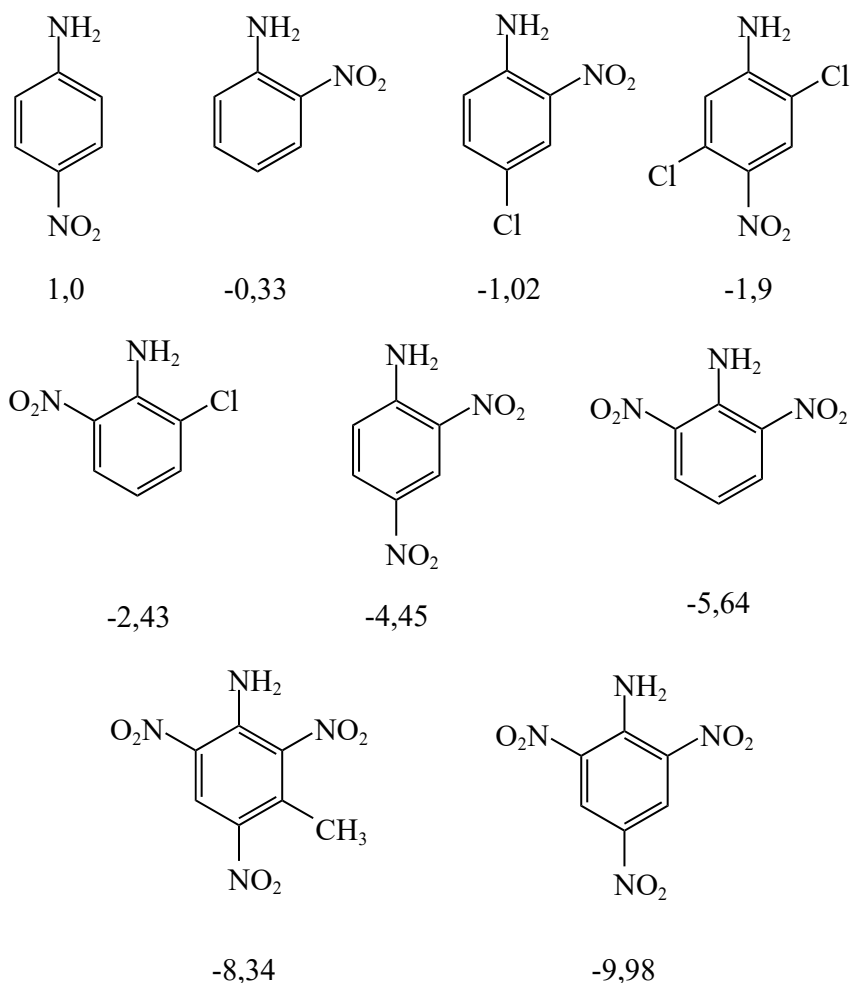
$$I = \lg \left(\frac{[\text{InH}^+]}{[\text{In}]} \right), \quad (7.17)$$

називають *іонізаційним відношенням*.

Вибір нітроанілінів як сполук для визначення функції кислотності має такі переваги:

- ☑ усі сполуки з обраної серії протонуються з утворенням однотипних анілінієвих катіонів (7.13), заряд у яких локалізовано на атомі азоту аміногрупи;
- ☑ у міру збільшення числа нітрогруп (сильний електроноакцептор) у бензольному кільці основність анілінів монотонно зменшується від 4-нітроаніліну до 2,4,6-тринітроаніліну в 10^9 разів;
- ☑ при протонуванні анілінів відповідно до рівноваги (7.13) відбувається помітна зміна поглинання електромагнітного випромінювання у видимій ділянці спектра. Це дало змогу визначити експериментально іонізаційне відношення, що необхідне для розрахунків функції кислотності, за допомогою всього лише фотоколориметру.

Нижче наведено формули так нітроанілінів (індикаторів Гаммета), що використовуються для вимірювань кислотності, разом зі значеннями показників їхньої основності pK_{InH^+} :



За стандартний стан для шкали кислотності беруть нескінченно розведений. водний розчин сильної кислоти, де коефіцієнти активності протонірованої та непротонірованої форм індикаторів дорівнюють одиниці, а активність протонів дорівнює їхній концентрації. У таких розчинах H_0 чисельно дорівнює рН.

Як впливає з рис. 7.1, шкала H_0 не є лінійною функцією від концентрації мінеральної кислоти. У міру збільшення концентрації H_2SO_4 функція кислотності середовища зростає за параболічним законом, а за концентрації понад 90 мас. % вона зростає експоненціально.

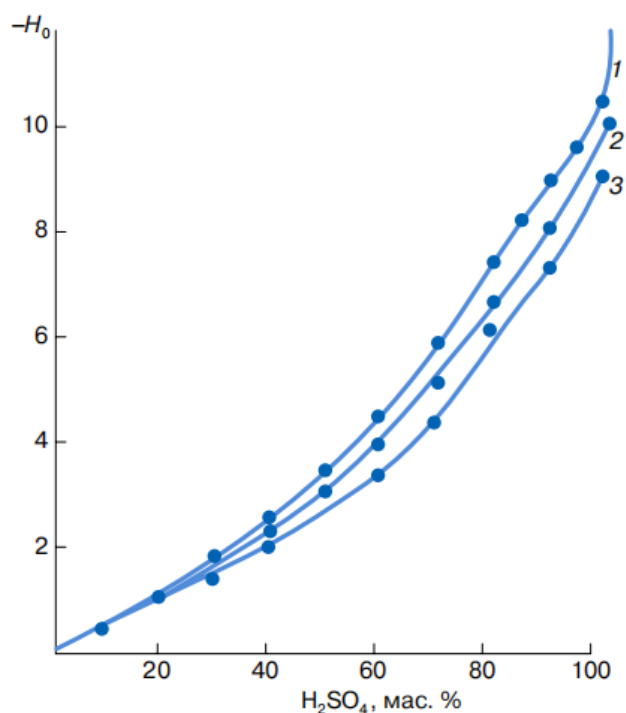


Рисунок 7.1 — Залежність H_0 від концентрації H_2SO_4 при 25°C (1), 60°C (2), 90°C (3).

Шкала кислотності H_0 може бути використана, як критерій сили кислот. Так, 100%-ва сульфатна кислота проявляє властивості кислоти приблизно в 10^{13} разів сильнішої, ніж 0,1 н. розчин H_2SO_4 . Хлорна кислота з концентрацією вище 50 % мас. - сильніша кислота, ніж відповідний розчин H_2SO_4 . Навпаки, функція кислотності системи HNO_3-H_2O характеризується більш пологою кривою, ніж для системи $H_2SO_4-H_2O$ (рис. 7.2). Отже, азотна кислота поступається за силою сульфатній, що було розглянуто в лекції 5.

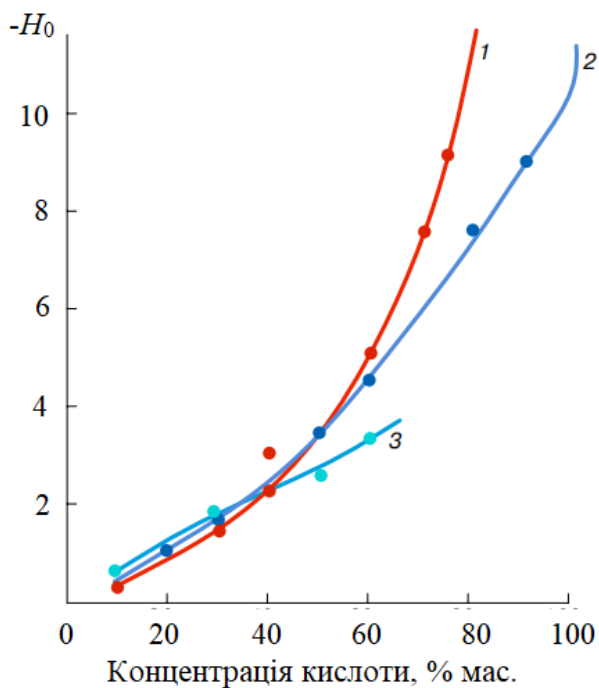


Рисунок 7.2 — Залежність функції кислотності H_0 від концентрації кислот у воді. 1 — хлорна кислота, 2 — сульфатна кислота, 3 — нітратна кислота

7.3 Кислоти та основи Льюїса

За Льюїсом, кислотні та основні властивості органічних сполук оцінюються за здатністю приймати або надавати електронну пару з подальшим утворенням зв'язку. Атом, що приймає електронну пару, є акцептором електронів, а сполуку, що містить такий атом, слід віднести до кислот. Атом, що надає електронну пару, є донором електронів, а сполуку, що містить такий атом, - основою.

Порівняно з протонною теорією Бренстеда теорія Льюїса має більш загальний характер і охоплює ширше коло сполук. З урахуванням енергетичних характеристик орбіталей, що беруть участь у кислотно-основних взаємодіях:

- кислотою Льюїса* є молекула з низькою за енергією вільною молекулярною орбіталлю,
- основою Льюїса* є молекула, що надає для міжмолекулярної взаємодії високу за енергією заповнену молекулярну орбіталь.

Кислотами Льюїса можуть бути атом, молекула або катіон:

- протон;
- галогеніди елементів другої та третьої груп Періодичної системи;

- галогеніди перехідних металів - BF_3 , ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 ;
- катіони металів;
- сульфатний ангідрид (SO_3);
- карбкатіони.

До основ Льюїса належать:

- нітрогенвмісні сполуки: аміни RNH_2 , R_2NH , R_3N ;
- оксигенвмісні сполуки: спирти ROH , етери ROR ;
- сірковмісні сполуки: тіоли RSH , тіоетери RSR ;
- аніони,
- сполуки, що містять π -зв'язки (зокрема, ароматичні та гетероциклічні сполуки), особливо якщо їхня донорна здатність посилена електронодонорними замісниками

Порівняння підходів Бренстеда і Льюїса Спільне: основи Льюїса і Бренстеда є донорами пари електронів.

Різниця: - у використанні електронної пари:

- основи Бренстеда надають її для зв'язку з протоном
- основи Льюїса надають її будь-якій частинці з вакантною орбіталлю.

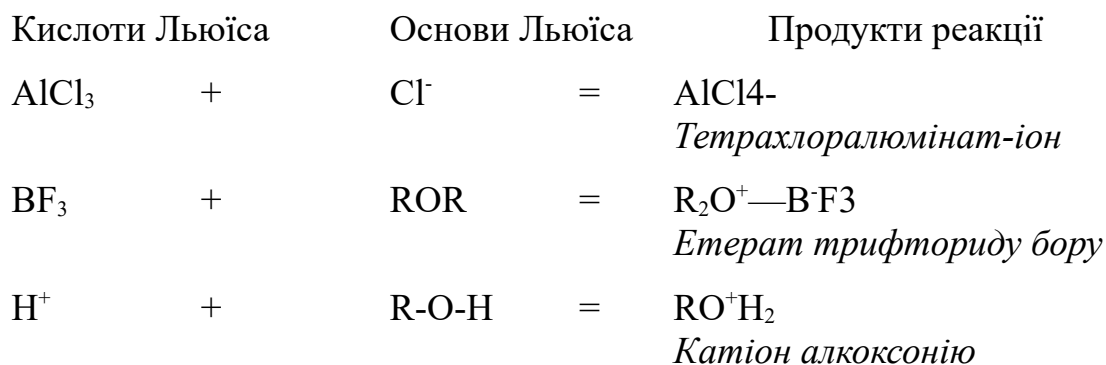
Відмінності в трактуванні кислот:

- Теорія Бренстеда охоплює лише протонні кислоти,
- Кислоти Льюїса - це будь-які сполуки з вільною орбіталлю.

В теорії Льюїса протонні кислоти розглядаються як продукти нейтралізації протона основами. Наприклад, сульфатна кислота - продукт нейтралізації кислоти H^+ основою HSO_4^- , соляна кислота - продукт нейтралізації H^+ основою Cl^- .

Під час взаємодії кислот і основ Льюїса утворюються донорно-акцепторні (кисотно-основні) комплекси найрізноманітнішої природи.

Приклади:



Внаслідок того, що в кислотах і основах Льюїса реалізуються різнотипні взаємодії, не вдається створити єдину теорію типу протолітичної, для опису кількісного опису взаємодій.

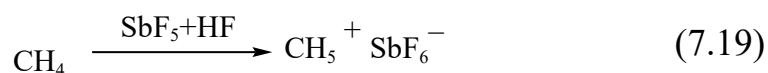
7.4 Суперкислоти

В органічних реакціях, що каталізуються кислотами, сила кислот відіграє визначальну роль у визначенні реакційної здатності. Константи швидкостей цих реакцій зростають зі зростанням не тільки концентрації, а й кислотності каталізаторів. Вимоги до сили кислот в останні десятиліття посилилися. Це пов'язано з інтенсивним розвитком хімії карбонієвих іонів, для генерування яких кислотності навіть 100%-вої H_2SO_4 ($H_0 = -10,94$) часто недостатньо. Тому досить давно ведеться пошук ефективних кислотних систем, і тут визначальну роль відіграє визначення кислотності за Гамметом.

Хімічні сполуки або системи, які є більш кислими, ніж 100% сульфатна кислота, називаються *суперкислотами*.

В низці індивідуальних мінеральних кислот суперкислотами є 100%-на хлорсульфонова ($H_0 = -12,8$) і безводна фтористоводнева ($H_0 = -10,08$) кислоти. Проривним рішенням стало використання сумішей кислот, яке дало змогу отримати системи з $H_0 < -14$. Було знайдено, що суміші 100%-вої сірчаної кислоти з фтор- або хлорсульфоновою кислотами, а також з SO_3 (олеум) мають усі ознаки суперкислотних систем. Найбільшого поширення набув олеум із вмістом SO_3 75 % мольн. (71 % мас), для якого $H_0 = -14,96$. Однак

У суперкисломому середовищі протон може приєднатися навіть до молекули такої інертної сполуки як метан. При цьому утворюється катіон метонію, CH_5^+ :



Зв'язок у цьому іоні зумовлений перекриванням sp^3 -гібридної орбіталі атома вуглецю та двовакантних s -орбіталей атомів водню. В утворенні цього зв'язку беруть участь два електрони, тому він називається *двоелектронним трицентровим зв'язком* і зазвичай позначається так, як це показано на рис. 7.3 праворуч. Атом вуглецю в йоні метонію називається *гіперкоординованим*.

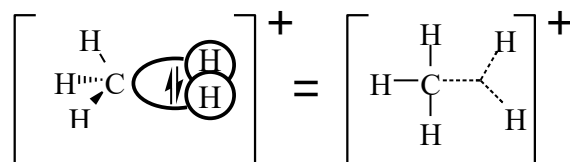


Рисунок 7.3 —Схематичне зображення катіону метонію

Катіон метонію - це, по суті, комплекс $[\text{CH}_3 + \text{H}_2]^+$, що складається з пірамідального карбокатиона CH_3^+ (три рівноцінних атоми гідрогену) і молекули H_2 , розташованої паралельно до основи піраміди (тобто два інших й теж рівноцінних атомів гідрогену).

Відмітимо, що суперкислоти, окрім Нафіону, є такими тільки у відсутності води. У присутності води їх активність різко знижується за рахунок реакцій гідролізу і порушення структури рідини. Наприклад, безводний HF є суперкислотою, а його аодний розчин, плавикова кислота, є лише кислотою середньої сили.

Нафіон здатний ефективно працювати, як каталізатор також у водних середовищах, оскільки активна група в ньому є нечутливою до гідролізу. Він не розчиняється в органічних і мінеральних середовищах Його перевага у порівнянні з гомогенними кислотними каталізаторами полягає ще й у тому, що

він легко відділяється від реакційної маси фільтрацією й може бути використаний багато разів.

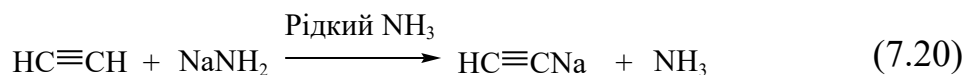
7.5. Супероснови

IUPAC визначає надоснову як "сполуку з дуже високою основністю, наприклад, діізопропіламід літію"

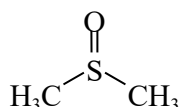
Слабкі кислоти: спирти, аміак, аміни, вуглеводні, насилу віддають протон розчиннику і втрачають його тільки в присутності сильної основи. Найбільш часто використовують такі сильні основи:

амід натрію, NaNH_2 , трет-бутилат калію $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$, н-бутиллітій $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$ (основа Лохмана-Шлосера) диізопропіламід літію (DPL), $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$, ді-(триметилсіліл)амід натрію $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NNa}$.

Реакції у присутності цих основ доцільно озглядати в рамках конценції протолітичної рівноваги: сильна кислота вилучає більш слабку. У ацетилену $\text{pK}_a = 25$, а у аміака — 33. Тому в реакції ацетилену з амідом натрію відбувається металювання ацетилену і утворення аміаку:

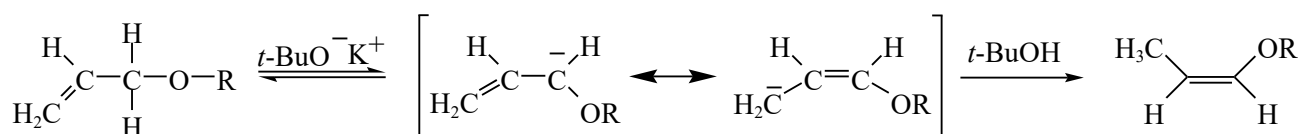


Трет-бутилат калію також є сильною основою. Найільш сильно основні його властивості, тобто здатність зв'язувати протон, проявляються у середовищі диметилсульфоксиду (ДМСО):



Ця речовина є найбільш ефективним полярним розчинником.

Розчин трет-бутилату калію ДМСО здатний генерувати карбаніонні інтермедіати. Наприклад, через такий інтермедіат аллілові ефіри перетворюються на вінілові:



передається акцептору, має низький рівень енергії. Донорними атомами в жорстких основах можуть бути кисень, азот, фтор, хлор.

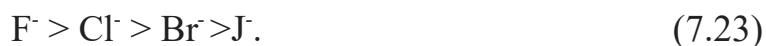
М'які основи - донорні частинки, у яких атоми-донори мають низьку електронегативність і високу поляризованість, вони легко окиснюються; валентні електрони утримуються слабо. Орбіталь, пара електронів якої передається акцептору, має високий рівень енергії. Донорними атомами в м'яких основах виступають атоми карбону, сірки, йоду.

Оскільки властивості атомів змінюються плавно, значна група кислот і основ Льюїса за наведеними вище характеристиками посідає проміжне положення. Їх прийнято називати проміжними. Класифікація кислот і основ за Пірсоном наведена в табл. 7.2.

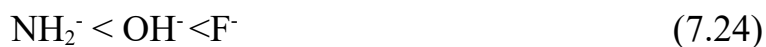
Таблиця 7.2 —Класифікація жорстких і м'яких кислот і основ

Жорсткі кислоти	Проміжні кислоти	М'які кислоти
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , $-RCO^+$, CO_2 , RSO_2^+	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , I^+ , Br^+ , Pb^{2+} , BH_3 , карбени
Жорсткі основи	Проміжні основи	М'які основи
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2^- , NH_2^-	Br , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	RS^- , RSH , I^- , H^- , R_3C^- , алкени, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$, CN^-

На жаль, кількісної оцінки "жорсткості" і "м'якості" кислот і основ поки що не існує. Їх можна лише приблизно розташувати в ряди окремих кислот і основ Льюїса. Наприклад, під час руху групою періодичної системи зверху вниз жорсткість основ зменшується в ряду:



Для ізоелектронних сполук жорсткість зростає під час руху періодом зліва направо:



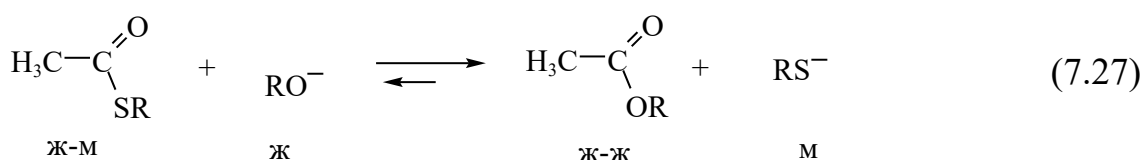
Жорсткість кислот зменшується під час руху групою зверху вниз:



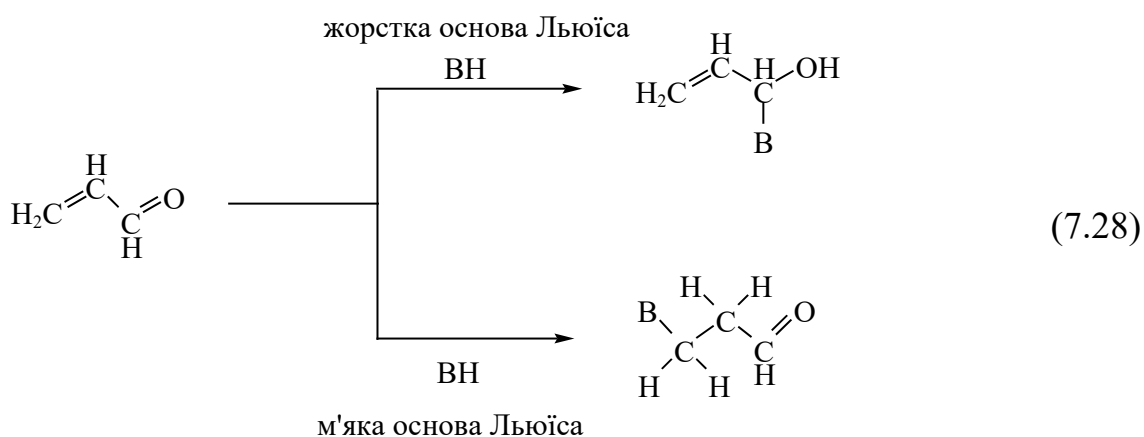
Основний принцип теорії ЖМКО: жорсткі кислоти воліють зв'язуватися з жорсткими основами, а м'які кислоти - з м'якими основами.

В органічній хімії принцип ЖМКО широко застосовується для передбачення або пояснення перебігу хімічних реакцій. Наприклад, реакцію між тіоефіром CH_3COSR і алкоголят-іоном RO^- можна уявити як перехід ацильного катіона CH_3CO^+ (жорсткої кислоти Льюїса) від м'якої основи Льюїса RS^- до жорсткої основи Льюїса RO^- . Згідно з принципом ЖМКО, аддукт жорсткої кислоти і жорсткої основи є більш стійким, тому рівновага в реакції зсунута вправо

(7.27)



Принцип Пірсона також корисний для передбачення реакційної здатності сполук із двома реакційними центрами, наприклад, енолят-іонів або α,β -ненасичених сполук. Останні, наприклад, схильні до реакцій з нуклеофілами за двома положеннями, причому переважний напрямок реакції залежить від жорсткості нуклеофіла як основи Льюїса.



Таким чином, кислотність та основність є важливими факторами, що впливають не тільки на реакційну здатність, але й на напрямок реакції

Питання для самоперевірки

- 1 В чому полягає сутність концепції кислотності та основності Бренстеда-Лоурі?
- 2 Яку роль в теорії Бренстеда-Лоурі грає вода?
- 3 Яким чином теорію Бренстеда-Лоурі можна розповсбдити на беводні середовища, зокрема спирти і органічні кислоти? Укладіть для них рівняння протолітичної рівноваги
- 4 Що таке сполучена кислота й сполучена основа?
- 5 Яка система в теорії Бренстеда-Лоурі прийнята за стандарт? Надайте обґрунтування.
- 6 На чому базується кількісна оцінка кислотності та основності в теорії Бренстеда-Лоурі? Які параметри вкислотності та основності вона визначає?
- 7 Що таке йонний добуток води? Чому це — константа рівноваги?
- 8 Що таке pK_a ? В яких межах може змінюватись pK_a для органічних речовин? Як ця величина вказує на силу кислоти?
- 9 Чим визначається сила основ з позиції електронної теорії?
- 10 У чому полягає сутність поняття кислотності за Гамметом? Для чого вона використовується?

- 11 Яке припущення покладено до теорії кислотності Гаммета?
- 12 Які індикатори використовуються для визначення кислотності за Гамметом? Як можна обґрунтувати цей вибір?
- 13 Як фізична хімія визначає активність компонентів розчинів?
- 14 Наведіть рівняння для кислотності за Гамметом. Який сенс параметрів цього рівняння?
- 15 Як функція кислотності сульфатної кислоти залежить від її концентрації?
- 16 Проілюструйте, яким чином шкала кислотності H_0 може бути використана, як критерій сили кислот.
- 17 Як концепція Льюїса пояснює, що є кислота, а що — основа?
- 18 Доведіть, що кислотність за Бренстедом-Лоурі є окремим випадком кислотності за Льюїсом.
- 19 Які сполуки відносяться до кислоті основ Льюїса?
- 20 Дайте визначення поняттю «суперкислота»
- 21 Що є критерієм кислотності для суперкислот? Яка суперкислотна система є найбільш кислою?
- 21 Яка суперкислотна система є твердою? Як вона побудована?
- 22 Наведіть приклади незвичайних реакцій, які перебігають у суперкислих середовищах
- 21 Наведіть приклади супероснов. На що вони здатні з точки зору органічної хімії?

Література

Глосарій термінів з хімії. Укладачі Й.Опейда, О.Швайка. Донецьк, 2008, 738с

Горічко М.В., Пивоваренко В.Г. Органічна хімія. Реакції карбонільних сполук: навчальний посібник. К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2012. -352 с.

Курта С. А. Механізми органічних реакцій : навчально-методичний посібник, підручник для вищих навчальних закладів хімічного профілю. Івано-Франківськ : Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2020. -146 с

Ластухін, Ю. О., Воронов, С. А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2006 - 413 с.

Механізми органічних реакцій: навч. посібник / уклад. О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько. Вінниця: ДонНУ, 2016. -60 с.

Реакційна здатність органічних сполук та напрямки проходження деяких органічних реакцій. Посібник для студентів спеціальностей ПМСО. Хімія і біологія. Укладач: Речицький О. Н. Херсон: ХДПІ , 2001 - 77 с.

Самойленко Г. Ю., Герасименко Л. Г. Теоретичні основи органічної хімії: Навч. посібник. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2006. -49 с.

Термодинамічні та кінетичні аспекти хімічних реакцій: навч.посіб. / уклад. О. М. Швед, К. С. Ютілова, С. Л. Богза, Г. М. Розанцев. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2021. 144 с

Anslyn, Eric V., and Dennis A. Dougherty. Modern physical organic chemistry. University science books, 2006. -1136 p.

Arnaut, Luis, and Hugh Burrows. Chemical kinetics: from molecular structure to chemical reactivity. Elsevier, 2006. — 695 p.

Bachrach, S. M. Thinking Like Physical Organic Chemist. Oxford University Press, 2023. — 256 p.

Ege, Seyhan N., Roberta W. Kleinman, and Peggy Zittek. *Organic Chemistry: Structure and Reactivity: Study Guide*. Houghton Mifflin, 1999. — 886 p.

Isaacs N.S. *Physical organic chemistry*. Longman Group, 1995.- 914 p.

Singh, Maya Shankar. *Reactive intermediates in organic chemistry: Structure, Mechanism, and Reactions*. John Wiley & Sons, 2014.- 295 p.

Vogel, Pierre, and Kendall N. Houk. *Organic chemistry: theory, reactivity and mechanisms in modern synthesis*. John Wiley & Sons, 2019. - 288 p.

ТЕКСТИ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни «Реакційна здатність органічних сполук»

*(для здобувачів 3 (освітньо-наукового) рівня вищої освіти спеціальності
161 – Хімічні технології та інженерія)*

(Електронне видання)

Укладач:

Кондратов Сергій Олексійович

Редактор

Техн. редактор

Оригінал-макет

С.О. Кондратов

С.О. Кондратов

Підписано до друку _____

Формат 60x84^{1/16}. Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. №. Облік. вид. арк. ____.

Тираж ____ екз. Вид. № _____. Замов. № _____. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Адреса видавництва: вул. Іоанна Павла II, 17

Тел.+38(050)218 04 78, факс (06452) 4 03 42

e-mail: vidavnictvoSNU.ua@gmail.com