

Взаємний вплив атомів в органічних сполуках

Основні питання теми:

1. Індуктивний (індукційний) ефект.
2. Мезомерний ефект (ефект спряження)
3. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук.

Рекомендована література:

1. Бобрівник Л.Д. Органічна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Л.Д. Бобрівник, В.М. Руденко, Г.О. Лезенко.- Київ: Ірпінь: „Перун”, 2005.- 544 с.
2. Ластухін Ю.О. Органічна хімія// Ластухін Ю.О., Воронов С.А. – Л., 2000.- 864с.

Питання та завдання для самостійного опрацювання:

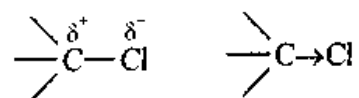
1. Написати рівняння реакцій приєднання, що характерні ненасичених систем на прикладі алкенів.

Конспект лекції

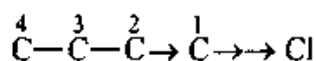
За необхідністю прогнозування перебігу і результатів будь-якої реакції використовують модельні уявлення про характер зв'язків і будову молекул реагуючих речовин. Узагальнення таких уявлень приводить до якісних співвідношень між будовою і реакційною здатністю речовин, які називаються різними ефектами. Здатність речовини реагувати швидше або повільніше називають реакційною здатністю. Виходячи з будови певних сполук, різні ефекти дають змогу оцінити їхню реакційну здатність і передбачити перебіг та результати запланованої реакції.

1. Індуктивний (індукційний) ефект

Унаслідок різної електронегативності елементів зв'язок sp^3 -гібризованого атома Карбону з іншими атомами може поляризуватися. Так, в алкілхлориді електронна густина дещо вища біля атома Хлору, ніж біля атома Карбону, оскільки Хлор більш електронегативний:



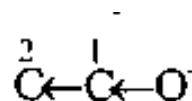
Якщо атом Карбону, сполучений із Хлором, сполучається ще й з іншими атомами Карбону, то такий ефект може передаватися по ланцюгу. Зміщення σ -електронної густини позначають стрілкою « \rightarrow »



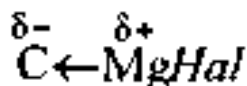
Часткове відтягування атомом Хлору електронів зв'язку Карбон — Хлор приводить до того, що атом C_1 стає електронодефіцитним; це, у свою чергу, зумовлює зміщення електронів, які утворюють зв'язок між атомами C_1 і C_2 і далі по ланцюгу. Проте вплив атома C_1 на C_2 менший, ніж вплив атома Cl на C_1 ; передавання цього впливу швидко згасає в насиченому ланцюгу і після C_2 стає таким незначним, що його важко виявити.

Більшість атомів і груп, сполучених з атомом Карбону, виявляють такий самий вплив і в тому самому напрямку, що й атом Хлору, тобто вони відтягують електрони від атома Карбону {акцептори електронів} внаслідок більшої, порівняно з ним, електронегативності.

Однак якщо біля одного з атомів Карбону зв'язку $\text{C}-\text{C}$ міститься атом із цілим або частковим негативним зарядом {донори електронів}, то електрони σ -зв'язку $\text{C}-\text{C}$ зміщуються в протилежному напрямку:



Атоми металів, наприклад у реактивах Гриньяра, також є донорами електронів, тобто атом Карбону стає негативно поляризованим



Такий вплив на розподіл електронів у σ -зв'язках відомий як індукційний ефект, зумовлений здатністю атома або групи атомів зміщувати σ -електрони. Група атомів (замісник), які відтягують на себе електронну густина, мають негативний індукційний

ефект -I-ефект (електроноакцепторний індукційний ефект).

Коли атом або групи атомів (замісник) відштовхує електронну густину від себе, йдеться про позитивний індукційний ефект +I-ефект (електронодонорний індукційний ефект).

Переважає більшість атомів і атомних груп проявляють негативний індуктивний ефект: F, Cl, Br, I, -NO₂, -COH, -COOH, -OH, -NH₂. Наприклад, в хлороцтовій кислоті Cl←CH₂←C(O)←O←H негативний індуктивний ефект (-I) Хлору призводить до зменшення електронної густини на зв'язку O—H, що полегшує дисоціацію даної кислоти.

Існують певні правила для визначення знака і величини I-ефекту замісників.

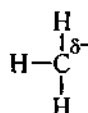
1. -I-Ефект тим сильніший, чим більша електронегативність відповідного атома:
2. Ненасичені замісники виявляють -I-ефект, який зростає зі збільшенням ступеня



ненасиченості замісника:



3. Алкільні групи виявляють +I-ефект унаслідок, хоч і невеликої, полярності зв'язку C—H



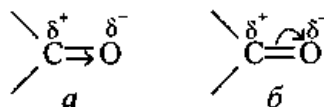
У цьому разі +I-ефект алкільних груп збільшується зі зростанням розгалуженості ланцюга алкілу CH₃ < CH₂CH₃ < CH(CH₃)₂ < C(CH₃)₃.

Хоч індукційний ефект у кількісному відношенні невеликий, він відповідає за певні властивості сполук і в деяких випадках пояснює реакційну здатність реагентів.

Індукційні ефекти зумовлюють полярність молекули і впливають на її фізичні характеристики, наприклад на дипольний момент.

2. Мезомерний ефект (ефект спряження)

Мезомерний ефект також є результатом перерозподілу електронної густини, однак він виникає в ненасичених і, особливо, в кон'югованих системах та здійснюється через π-електрони. Наприклад, у карбонільній групі внаслідок більшої електронегативності Оксигену порівняно з Карбоном можливий індукційний ефект, тобто Оксиген притягує σ-електронну густину до себе, як це показано у структурі а:



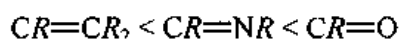
Однак цей I-ефект набагато менший, ніж мезомерний ефект (структура б), оскільки σ-електрони набагато менше поляризуються, тому вони менш рухливі, ніж π-електрони (зміщення π-електронів позначено вигнутою стрілкою).

Розрізняють позитивний (+M) і негативний (-M) мезомерні ефекти. Позитивний мезомерний ефект властивий електронодонорним групам, здатним до часткової або повної передачі пари електронів у загальну спряжену систему. Наприклад, при наявності в бензеновому ядрі замісників першого роду (-OH, -NH₂, -R тощо) внаслідок їх електронодонорного характеру електронна густина підвищується у самому ядрі, що призводить до полегшення перебігу реакцій заміщення. При наявності в бензеновому ядрі замісників другого роду (-NO₂, -COOH, -SO₃H) внаслідок їх електроноакцепторного характеру електронна густина в ядрі зменшується, що утруднює перебіг реакцій заміщення.

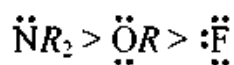
Існують правила, що визначають знак і відносну величину M-ефекту:

1. -M-Ефект тим сильніший, чим більша електронегативність гетероеlements в

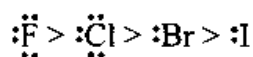
заміснику:



2. +M-Ефект замісника тим сильніший, чим менша електронегативність відповідного гетероеlements:



Винятком є галогени:



Мезомерний ефект, як і індукційний, зумовлює поляризацію молекул і тому впливає на фізичні властивості сполук.

Індуктивний та мезомерний ефекти відрізняються тим, що індуктивний ефект може діяти як у насичених, так і в ненасичених системах, тоді як мезомерний ефект спостерігається тільки в ненасичених і особливо в кон'югованих системах. Індуктивний ефект пов'язаний з електронами σ -зв'язків, а мезомерний — з π -електронами і неподіленими електронними парами. Індуктивний ефект передається тільки на відносно короткі відстані в насиченому ланцюгу, тоді як мезомерний — на значно більші відстані за наявності кон'югації.

3. Типи і механізми хімічних реакцій органічних сполук

Органічні сполуки реагують між собою і з мінеральними речовинами. При цьому відбувається перетворення однієї або декількох вихідних речовин (реагентів) в нові речовини, що відрізняються від перших за своїми фізичними і хімічними властивостями і, звичайно, будовою молекул (продукти реакцій). Хімічні реакції йдуть спонтанно при змішуванні або фізичному контакті реагентів, нагріванні, участі каталізаторів, дії світла, електричного струму, йонізуючого випромінювання, механічної дії тощо. Перетворення частинок (атомів, радикалів, молекул) відбувається в тому випадку, коли вони мають енергію, достатню для подолання бар'єра, що поділяє вихідний і кінцевий стани — енергію активації.

Хімічні реакції зображують за допомогою хімічних рівнянь, які визначають кількісні співвідношення між реагентами і продуктами реакції і відповідають закону збереження маси. В органічній хімії на відміну від неорганічної знак рівності у Рівняннях реакції майже не ставлять із-за складності вихідних, проміжних і кінцевих речовин. Замість знака рівності пишуть одну або дві стрілки (\rightarrow , \leftarrow , \rightleftharpoons), які показують напрямок реакції утворення проміжних сполук і продуктів реакції.

Глибина перебігу хімічних реакцій визначається ступенем перетворення речовин (ступенем конверсії) — відношенням кількості речовини, що вступила в реакцію, до її вихідної кількості, або виходом реакції — відношенням кількості продукту, що одержують в результаті реакції, до вихідної кількості реагенту. В першому випадку ступінь перетворення речовини а визначається за формулою:

$$\alpha = N_{\text{вих}} / N_{\text{пр}}$$

де $N_{\text{вих}}$ і $N_{\text{пр}}$ — величини, що характеризують кількість речовини, що реагує до початку реакції і в продуктах реакції за момент часу t , моль.

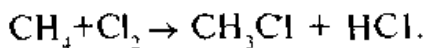
Важливими характеристиками хімічної реакції є рівноважна ступінь перетворення (максимально можлива в даних умовах), яку встановлюють на основі законів термодинаміки, і швидкість.

Хімічні реакції класифікують за низкою ознак: назвою функціональних груп, які з'являються в молекулі реагентів або зникають в ході реакцій (наприклад, реакція нітрування і декарбоксілювання); характером змін структури вихідних молекул (ізомеризація і циклізація); основною хімічною дією (горіння, нейтралізація, гідроліз). Особливості перебігу зазначених реакцій будуть розглянуті при вивченні окремих класів органічних сполук.

Для органічних сполук, як і для мінеральних, характерні чотири типи хімічних

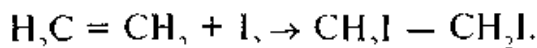
реакцій, частина з яких має спеціальні хімічні назви, індекси.

Реакції заміщення (символ S від лат. substitutio — заміщення). В молекулі одного з реагентів один атом або група атомів заміщується іншими атомом або групою атомів. Внаслідок хімічної реакції утворюються нові органічні сполуки:



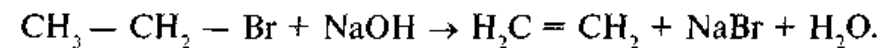
метан хлористий
 метил

Реакції приєднання (символ Ad від лат. additio — одержаний шляхом додавання). З двох або більше речовин шляхом приєднання однією з них утворюється нова органічна речовина:



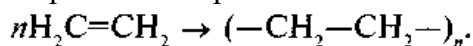
етилен діюдетан

Реакції відщеплення, або елімінування (символ E від лат. eliminare — виключить, віддалити). Від молекули органічної речовини відщеплюються атоми і утворюється нова органічна сполука, в молекулі якої є кратний зв'язок:



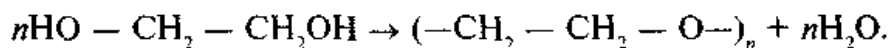
бромистий етил етилен

Реакції полімеризації (грец. polymeres — складається з багатьох частин) і конденсації (лат. condensatio — накопичення, згущення, ущільнення). Полімеризація — хімічна реакція з'єднання однакових молекул мономерів в полімер: $nM \rightarrow Mn$



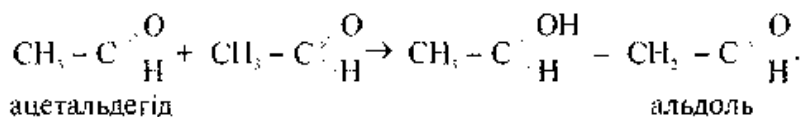
етилен поліетилен

Конденсація — хімічна реакція утворення великих молекул з молекул з меншою молекулярною масою, яка проходить з відщепленням або переміщенням атомів і атомних груп:



етиленгліколь поліетиленгліколь

Класичним прикладом може бути реакція альдольної конденсації за О. П. Бородіним (1872):



Хімічні реакції класифікують також за механізмом перебігу. Механізм хімічної реакції показує шлях і порядок, при яких у речовині відбувається розрив старих і утворення нових хімічних зв'язків. Розрізняють прості (елементарні) і складні хімічні реакції.

Для перебігу хімічної реакції необхідна енергія, яку система, як правило, одержує ззовні. Це ілюструє графік залежності

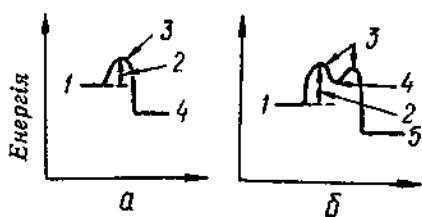
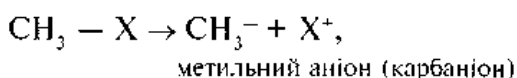
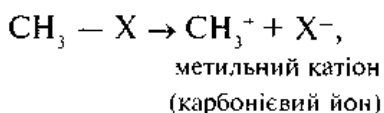
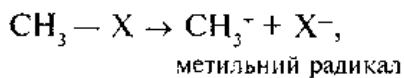


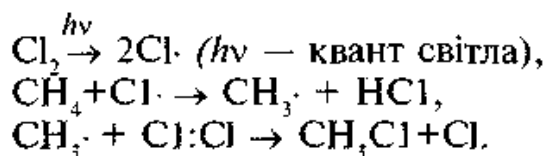
Рис. 1. Типові енергетичні діаграми для моно- (а) і двостадійних (б) реакцій: 1 — реагенти, 2 — енергія активації, 3 — перехідний (перехідні) стан (стани), 4 — інтермедіат, 5 — продукти реакції

кількості енергії від деякого параметра, який називають координатою реакції. Енергетичний бар'єр, який необхідно подолати, називають енергією активації, вищу точку графіка — перехідним станом (рис. 1, а). Іноді хімічна реакція протікає з утворенням інтермедіату — проміжного продукту або проміжних продуктів. У даному випадку вона складається з двох різних стадій, а на графіку є «яма» і два перехідні стани (рис. 1, б). При двостадійних реакціях одну з стадій, яка, як правило, має високу енергію активації і протікає з більшою швидкістю, називають лімітуючою. В такій реакції інтермедіати не завжди можна виділити, оскільки час їх існування внаслідок низького енергетичного бар'єра на шляху перетворення в продукти реакції незначний. Найбільш виражені інтермедіати при утворенні карбонієвих (карбенієвих) йонів, карбаніонів і вільних радикалів:



В ході хімічних реакцій у молекулах відбувається розрив старих і формування нових хімічних зв'язків. Розглянемо реакцію заміщення. Така реакція супроводжується розривом а-зв'язків і утворенням нових із заміною однієї атомної групи іншою залежно від природи атакуючого агента, яким, як правило, є речовина з більш простою структурою, і природи зв'язків у реагуючій молекулі. Розрив ковалентного зв'язку проходить двома шляхами — гомо- і гетеролітичним.

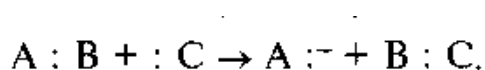
Гемолітичні (радикальні) реакції ініціюються і протікають під впливом високоенергетичного випромінювання (видиме світло, УФ- і у-випромінювання тощо), високих температур (парова фаза), а також речовин, здатних розпадатися на радикали. Реакції легко протікають в неполярних розчинниках, уповільнюються і припиняються, якщо в реагуючих сумішах присутні домішки речовин, здатних легко вступати в реакцію з вільними радикалами. Механізм реакції заключається в тому, що зв'язуюча електронна пара ковалентного зв'язку роз'єднується і кожний утворений радикал і атом (або атомні групи) мають один неспарений електрон: $\text{AB} \rightarrow \text{A}^\cdot + \text{B}^\cdot$. Прикладом такої реакції заміщення є хлорування метану:

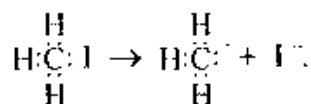


За радикальним механізмом, крім реакцій заміщення, можуть протікати за певних умов реакції приєднання або відщеплення. Реакції заміщення в даному випадку позначаються S_R , приєднання — $\text{A}_\text{d}_\text{R}$ (або A_R), відщеплення, або елімінування — E_R . Радикальному розриву найчастіше піддаються мало- або неполярні зв'язки (C—C, N—N, C—H).

При гетеролітичних (йонних) реакціях розрив ковалентного зв'язку призводить до утворення катіонів і аніонів. Зв'язуюча електронна пара переходить до одного з атомів, після чого дана частка молекули дістає негативний заряд і перетворюється на катіон:

Прикладом може бути розрив ковалентного зв'язку в молекулі йодистого метилу:



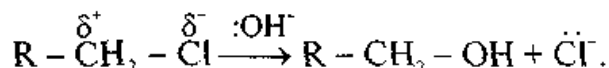


Гетеролітичні реакції каталізуються основами або кислотами. До них здатні органічні сполуки з сильно полярними і легко поляризованими зв'язками. Ці реакції по-різному протікають у паровій фазі і залежать від природи розчинників. Світлова енергія, наявність у реакційній суміші вільних радикалів та їх акцепторів на хід таких реакцій не впливають.

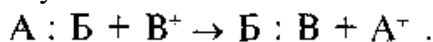
Залежно від дії реагенту та його природи гетеролітичні реакції ділять на дві групи — нуклеофільні (S_N) і електрофільні (S_E). При нуклеофільних (лат. *nucleos* — ядро і грец. *phileo* — люблю) хімічних реакціях реагент віддає свою електронну пару іншому атому або групі атомів молекули, що реагує:



Реагенти, які віддають свою електронну пару молекулі реагуючої речовини (або її частинам) для утворення ковалентного зв'язку, називають нуклеофільними, або електронодонорними. Вони беруть участь у нуклеофільному заміщенні, приєднанні або відщепленні. При цьому утворюються продукт реакції та аніон, який негайно вступає у взаємодію з реагентами. До них відносяться — OH^- , NH_3 , NH_2^- , CN^- , аніони кислот тощо:



При електрофільних реакціях в утворенні нового ковалентного зв'язку бере участь електронна пара реагуючої молекули:



До таких реагентів відносяться катіони H^+ , галогени або молекули з незаповненими валентними орбіталями (AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 тощо). Приклад реакції електрофільного заміщення:

