

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗМІЩЕНЬ В ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛАХ

Навчальний посібник

Вінниця
ДонНУ
2015

ББК Г213.8я73

Ш 341

Укладачі:

О. М. Швед, канд. хім. наук, доц.,

Ю. М. Беспалько, канд. хім. наук, наук. співроб.,

М. А. Сінельникова, старш. викл.

Відповідальний за випуск:

І. В. Шпанько, д-р хім. наук, проф.

*Затверджено на засіданні вченої ради
хімічного факультету ДонНУ.
Протокол № 6 від 17.04.2015 р.*

Теорія електронних зміщень в органічних молекулах: навч. посібник /
Ш 341 уклад.: О. М. Швед, Ю. М. Беспалько, М. А. Сінельникова. – Вінниця:
ДонНУ, 2015. – 56 с.

Навчальний посібник містить завдання для самостійної роботи та приклади їх розв'язання.

Призначений для самостійної роботи з курсу «Органічна хімія» студентів денної, прискореної форм навчання та школярів, що поглиблено вивчають органічну хімію, а також буде корисним для викладачів, аспірантів, науковців.

ББК Г213.8я73

© Швед О. М., 2015

© Беспалько Ю. М., 2015

© Сінельникова М. А., 2015

© ДонНУ, 2015

ВСТУП

Інтенсивний розвиток теоретичної органічної хімії, а саме теорії електронних зміщень, уявлень стосовно механізмів реакцій, реакційної здатності органічних сполук, змінив наукові уявлення. Раніше органічна хімія виглядала як нагромадження численних фактів, які студентам необхідно було вивчити та запам'ятати, але завдяки розвитку теоретичної органічної хімії це докорінно змінилося. Сьогодні органічна хімія являє собою достатньо упорядковану галузь хімії, що не лише логічно пояснює фактичний матеріал, але й надає змогу для прогнозування властивостей органічних сполук. Ця виключна особливість зумовлює специфіку вивчення органічної хімії як науки, що дозволяє пояснювати велику кількість експериментального матеріалу з позицій будови органічних сполук, систематизувати їх, базуючись на логіці теоретичних уявлень.

Навчальний посібник містить матеріал із базових розділів курсу «Органічна хімія», а саме: з теорії електронних зміщень в органічних молекулах, використання цих уявлень для розуміння механізмів органічних реакцій, прогнозування властивостей органічних сполук. Теоретичний матеріал доповнений завданнями для самостійної роботи студентів та прикладами їх розв'язання. Видання допоможе початківцям опанувати логіку реакційної здатності та властивостей органічних сполук, що є основою фундаментальних знань з органічної хімії.

1. Електронні зміщення в органічних молекулах

Здатність органічних молекул до того чи іншого типу перетворень обумовлена, перш за все, розподілом та рухливістю електронів.

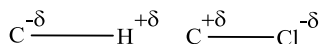
Розподіл та рухливість електронів в органічній молекулі залежить від

- 1) сталої поляризації зв'язку;
- 2) поляризованості зв'язку;
- 3) кон'югації;
- 4) гіперкон'югації.

Усі ці ефекти діють в молекулі одночасно, але для зручності оцінки їх величини, кожний з цих впливів розглядають окремо.

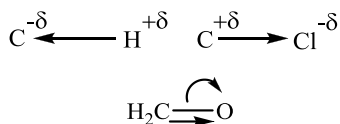
1.1 Індуктивний ефект

Стала поляризація зв'язку зумовлює індуктивний ефект. Якщо хімічний зв'язок утворюють елементи з різною електровід'ємністю, то від'ємний заряд концентрується на більш електровід'ємному атомі — відбувається поляризація, хімічний зв'язок стає полярним. Нерівномірний розподіл електронної густини зображується за допомогою ефективних (часткових) зарядів:



За допомогою ефективних зарядів указують на асиметрію розподілу електронної густини зв'язку. Ця асиметрія розподіляється по всій молекулі та характеризується дипольним моментом.

Електронне зміщення в хімічному зв'язку можна вказувати стрілкою:

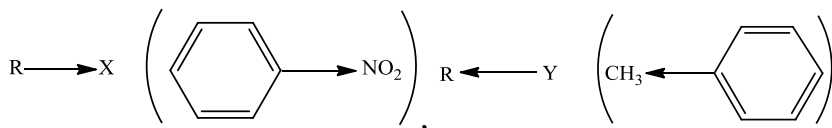


Поляризація одного будь-якого зв'язку в складній молекулі впливає на стан сусідніх зв'язків.

1.2 Індукційний ефект

Дипольний момент будь-якого зв'язку індукує значно менші за величиною дипольні моменти сусідніх зв'язків — за рахунок електростатичної взаємодії. Такий ефект називається *індукційним ефектом (I)*. Індукційний ефект складається з двох ефектів: індуктивного (за рахунок поляризації σ - або π -зв'язку) та ефекту поля (за рахунок електростатичної взаємодії). Уведення в молекулу того чи іншого атома чи атомної групи, тобто замісника, веде до виникнення поляризації зв'язку або індукційного ефекту:

Схема 1.1

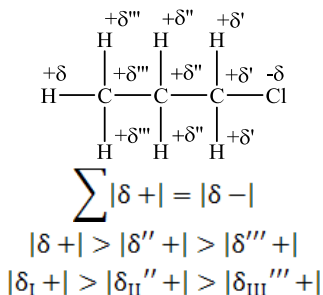


Якщо замісник порівняно з атомом водню підвищує електронну густину в молекулі або зменшує позитивний заряд, що вона має, то такий замісник має *позитивний індукційний ефект (+I)*: CH_3 , C_2H_5 та інші.

Якщо замісник відтягує на себе електронну густину з залишеної частини молекули, то такий замісник має *негативний індукційний ефект (-I)*: NH_2 , NO_2 , OH , C_6H_5 , CH_3O , CH_3CONH , CH_3COO , Hal , COOH .

Індукційний вплив зменшується уздовж вуглецевого ланцюга тому, що заряд, який виникає на атомі під час поляризації зв'язку, збуджує на сусідніх атомах менші заряди. *I*-ефект відчувається протягом лише трьох σ -зв'язків:

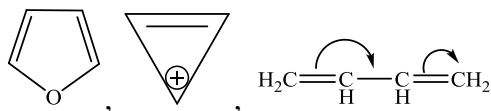
Схема 1.2



1.3 Ефект кон'югації

Хімічні зв'язки відрізняються один від одного за здатністю перерозподілу електронної густини у процесі реакції під впливом різних факторів, тобто відрізняються поляризованістю. Суттєвою властивістю π -зв'язку є його висока поляризованість, що значно перевищує поляризованість σ -зв'язку. В молекулах, що мають π -зв'язок, р-електрони або вакантні нижчі орбіталі (атоми В, Si або С), будова та властивості електронної оболонки значно залежать від взаємного розташування π -зв'язку, р-електронів та вакантних орбіталей. **Молекули, в яких одинарний зв'язок чергується з π -зв'язком або р-електронами, або вакантними орбіталями, називаються супрженими (кон'югованими):**

Схема 1.3

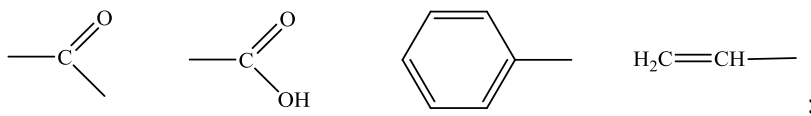


Якщо замісник супржений з молекулою, то його вплив називають **ефектом кон'югації чи кон'югації (С)**. Раніше замість терміна «кон'югація» вживали термін «мезомерія» (*M*) або «резонанс» (*R*).

Ефект кон'югації виявляється в тих випадках, коли замісник має

1) π -зв'язок:

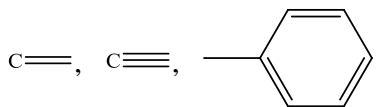
Схема 1.4



2) р-електрони ($-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{Hal}$ та ін.);

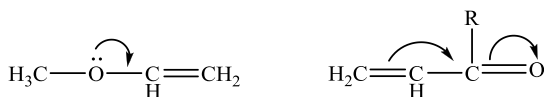
3) вакантну нижчу орбіталь (В, Si або С) та знаходиться при атомі вуглецю в стані sp - чи sp^2 -гібридизації:

Схема 1.5



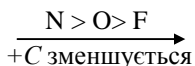
Таке сполучення замісника й основної частини молекули відбувається під час перекриття р- або π-орбіталей замісника з орбіталами вуглецевих зв'язків ланцюга або ароматичного ядра. Внаслідок цього замісник виявляється зв'язаним з залишком молекули, крім звичайного σ-зв'язку, ще додатково невеликою π-електронною хмарою; при цьому р-електрони або π-зв'язок замісника виявляється супряженим з π-зв'язком залишку молекули:

Схема 1.6



Початок стрілки вказує, які n-, р- або π-електрони зміщуються, а кінець стрілки — зв'язок або атом, до котрого вони зміщуються. На відміну від індукційного ефекту, коли відбувається лише зміна полярності σ- або π-зв'язку, при кон'югації електронна хмара частково зміщується в область сусіднього σ-зв'язку.

Вважають позитивним такий ефект кон'югації (+C), коли замісник подає електрони в ланцюг молекули, а негативним — якщо замісник відтягує їх на себе (-C). +C-ефект виявляють усі атоми, що мають неподілені електронні пари, до того ж всередині II-го періоду він тим більший, чим менший заряд ядра відповідного атома:

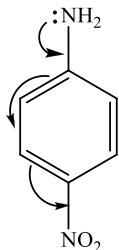


+C: CH₃, NH₂, C₆H₅, CH₃O, CH₃CONH, OH, CH₃COO, Cl, Br, I, F.

-C: CH₃C=O, COOH, NO₂, SO₃H.

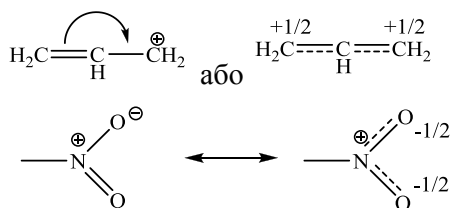
Зміщення електронів звичайно незначне і довжина зв'язку практично не змінюється. Характеристикою зміщень електронної густини є дипольний момент. Навіть у випадку відносно великих ефектів кон'югації часткові заряди на крайніх атомах супряженої системи невеликі, наприклад, в n-нітроаніліні складають максимально 0,25 заряду електрона:

Схема 1.7



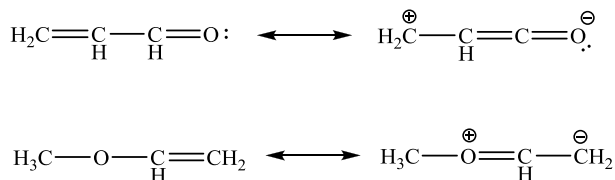
Якщо в системі супржених зв'язків на кінцях знаходяться атоми з цілим позитивним і негативним зарядами, то кон'югація таких замісників дуже велика, відбувається вирівнювання стану зв'язків і одержання сполук з полуторним зв'язком:

Схема 1.8



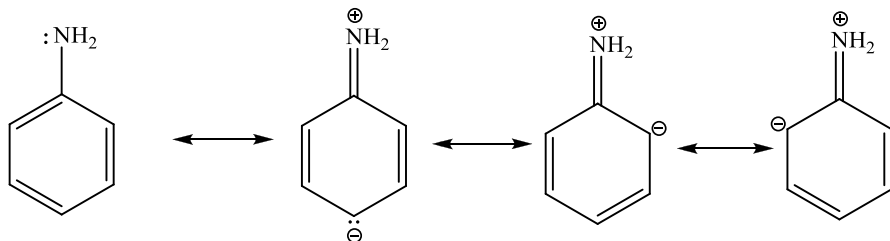
Уявлення про електронні зміщення (електронні ефекти) в кон'югованих системах та їх класифікацію розробив К. Інгольд (1926—1933 рр.). Для пояснення ефекту кон'югації К. Інгольд розробив теорію мезомерії, згідно з якою розподіл електронної густини в реальній кон'югованій молекулі виявляється проміжним між двома структурами, що зображуються звичайними структурними формулами. Полярні кон'юговані системи можуть зображатися за допомогою декількох резонансних структур із точно фіксованим положенням електронів (\longleftrightarrow знак мезомерії чи резонансу):

Схема 1.9



Уявлення Інгольда про мезомерію увійшло складовою частиною в теорію резонансу, розроблену Л. Полінгом у 1928—1938 рр. Згідно із цією теорією, молекулу можна описати як структуру, що швидко флюктує, між двома електронними формулами (резонуючі структури) та має стабільність більшу, ніж будь-яка з цих формул:

Схема 1.10



1.4 Ефект гіперкон'югації

Особливе місце займають групи CH_3- , RCH_2- і $\text{R}_2\text{CH}-$, які відповідно до експериментальних даних можуть супряжуватися з ненасиченою групою (π -зв'язок, атоми з р-електрони) за рахунок зміщення, тобто делокалізації σ -електронів C-H зв'язку на сусідній зв'язок:

Схема 1.11



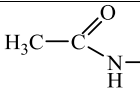
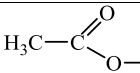
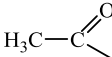
Таке зміщення електронів називають *надкон'югацією або гіперкон'югацією*. Чим більше атомів водню при атомі вуглецю, тим сильніше гіперкон'югація (ефект Беккера — Натана). За рахунок гіперкон'югації скорочується $\text{CH}_3-\text{CH}-$ зв'язок на 0,008 нм, зменшується теплота гідрування та ін.

1.5 Властивості замісників

Оскільки кожний замісник може мати два ефекти: індукційний та кон'югації, то його властивості залежать від співвідношення цих ефектів і наявності кон'югації в молекулі (табл. 1.1).

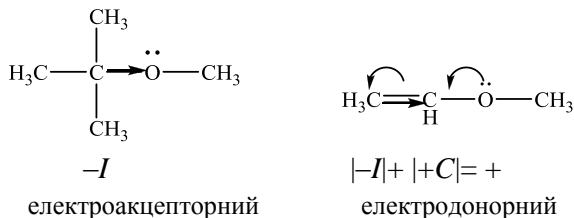
Таблиця 1.1

*Властивості замісників (електронодонорні (Д)
чи електрооакцепторні (А) в некон'югованій (RCH₂-CH₂-)
та кон'югованій (R-CH₂=CH-) системі*

R	I	C	Співвідношення I та C	Сума ефектів	Д/А	
					RCH ₂ -CH ₂ -	RCH ₂ =CH-
CH ₃ (Alk)	+I	+H		+	Д	Д
C ₆ H ₅	-I	+C	$ -I \geq +C $	-	А	А
CH ₂ =CH-	-I	+C	$ -I \leq +C $	+	А	Д
CH ₃ O	-I	+C	$ -I < +C $	+	А	Д
НО	-I	+C	$ -I \ll +C $	+	А	Д
NH ₂	-I	+C	$ -I < +C $	+	А	Д
	-I	+C	$ -I < +C $	+	А	Д
	-I	+C	$ -I < +C $	+	А	Д
Cl (F, Br, I)	-I	+C	$ -I > +C $	-	А	А
	-I	-C	-	-	А	А
COOH	-I	-C	-	-	А	А
NO ₂	-I	-C	-	-	А	А
-NR ₃ ⁺	-I	-C	-	-	А	А
SO ₃ H	-I	-C	-	-	А	А

Якщо замісник в цілому активує молекулу ($\Sigma+$), то такі замісники називаються **електродонорними**, якщо замісник в цілому відтягує електронну густину на себе (тобто дезактивує молекулу), то такий замісник називається **електроакцепторним**:

Схема 1.12



1.6 Вплив замісника в бензольному ядрі

Вплив наявного в бензольному ядрі замісника можна пояснити виходячи з теорії електронних ефектів. Замісник може, звичайно, виявляти й стеричний ефект, проте дія цього чинника має менш загальний характер та обмежується, по суті, тільки атакою в *орто*-положення. За цією ознакою замісники можна розділити на 3 основних групи:

1) замісники, що прискорюють реакцію у порівнянні з незаміщеним бензолом (активують) і спрямовують заміщення в *орто*- та *пара*-положення;

2) замісники, що уповільнюють реакцію (деактивують) і спрямовують заміщення в *орто*- та *пара*-положення;

3) замісники, що уповільнюють реакцію (деактивують) і спрямовують заміщення в *мета*-положення.

Замісники, зазначені в пп. 1, 2 (*орто*-, *пара*-орієнтанти) називаються замісниками I-го роду; в п. 3 (*мета*-орієнтанти) — замісниками II-го роду. Нижче наведені найбільш поширені замісники згідно з їх електронними ефектами. Зазначимо, що в будь-якій реакції заміщення майже завжди утворюються певні кількості всіх трьох ізомерів (*орто*-, *мета*- та *пара*-), однак кількість *мета*-ізомеру за наявності *орто*-, *пара*-орієнтанту або *орто*- і *пара*-ізомерів при наявності *мета*-орієнтанту зазвичай невелика. Крім того, не потрібно вважати, що за наявності активуючого замісника тільки атоми водню в *орто*- та *пара*-положеннях піддаються заміщенню швидше, ніж атоми водню в бензолі; *мета*-положення теж реагує швидше, ніж бензол, але в *орто*- і *пара*-положеннях заміщення здійснюється швидше, ніж в *мета*-

положенні. Аналогічно, за наявності дезактивуючих замісників дезактивованим є і *мета*-положення, але воно дезактивоване меншою мірою, ніж *орто*- або *пара*- (табл. 1.2). Тобто електрофільне заміщення відбуватиметься тим швидше, чим більш великі електронодонорні властивості має замісник в ядрі, і тим повільніше, чим більш великі електрооакцепторні властивості має замісник.

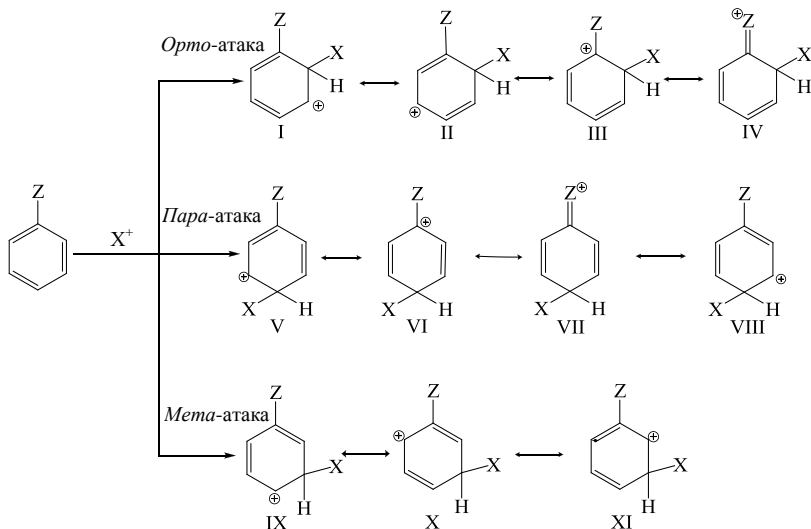
Таблиця 1.2

Вплив замісників на активацію положень у бензольному ядрі

Орієтаннти I-го роду (<i>орто</i> -, <i>пара</i> -)		Орієтаннти II-го роду (<i>мета</i> -)
активууючі	дезактивууючі	дезактивууючі
Всі алкільні групи; -CH ₂ Hal, -OH, -OR, -O-, -OC(O)R, -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHC(O)R	Галогени: -F, -Cl, -Br, -I	-CHHal ₂ , -CHAl ₃ , -NR ₃ ⁺ , -C(O)H, -C(O)R, -CN, -SO ₃ H, -C(O)OH, -C(O)OR, -NO ₂

Для пояснення орієнтаційного впливу замісників під час заміщення розглянемо будову σ -комплексів при атаці в *орто*-, *мета*- і *пара*-положення монозаміщеного бензолу (швидкість утворення σ -комплексів та їх стабільність визначають швидкість заміщення в певне положення та кількість відповідного продукту заміщення):

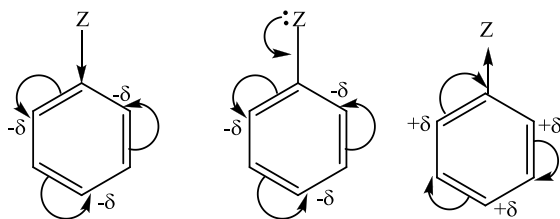
Схема 1.13



Якщо група Z — замісник I роду, то при *орто*- або *пара*-атаці вона може брати безпосередню участь у делокалізації позитивного заряду в σ -комплексі (структури III, IV, VI, VII). Якщо ж Z — замісник II роду, то зазначені структури будуть енергетично не вигідними (через наявність часткового позитивного заряду на атомі вуглецю, що зв'язаний з електроноакцепторним замісником), в цьому випадку виявляється переважною *мета*-атака, під час якої не виникає таких структур.

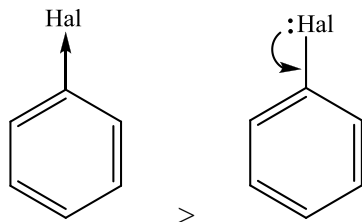
Наведене вище пояснення зроблене на підставі так званого динамічного ефекту, тобто розподілу електронної густини в реагуючій молекулі. Орієнтаційний вплив замісників в монозаміщеному бензолі в умовах електрофільного заміщення можна пояснити і з позиції статичних електронних ефектів — розподілу електронної густини у вихідному стані молекули. Розгляд зміщення електронної густини показує, що за наявності електронодонорного замісника найбільш підвищена електронна густина в *орто*- і *пара*-положеннях, а за наявності електроноакцепторного замісника ці положення найбільш збіднені електронами:

Схема 1.14



Особливий випадок — це галогени, що дезактивують бензольний цикл в реакціях електрофільного заміщення, проте є *орто*-, *пара*-орієнтантами. Дезактивація (зниження швидкості реакції з електрофілами) пов'язана з тим, що на відміну від інших груп з неподіленими парами електронів (таких як $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ та ін.), що мають позитивний ефект кон'югації ($+C$) і негативний індуктивний ефект ($-I$), для галогенів характерне переважання індуктивного ефекту над ефектом кон'югації ($|-I| > |+C|$). Ефект кон'югації обумовлений наявністю неподіленої пари p -електронів, а індуктивний — розходженням в електровід'ємності між вуглецем і гетероатомом, що має електронну пару:

Схема 1.15

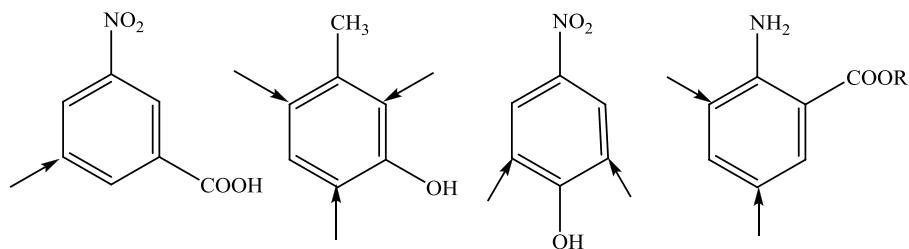


У той же час, атоми галогенів є *орто*-, *пара*-орієнтантами, оскільки здатні за рахунок позитивного ефекту кон'югації брати участь у делокалізації позитивного заряду в σ -комплексі у разі *орто*- або *пара*-заміщення (схема 1.13, структури IV, VII), що знижує енергію його утворення.

Якщо в бензольному ядрі є не один, а два замісники, то їх дія, що орієнтує, може збігатися (узгоджена орієнтація) або не збігатися (неузгоджена орієнтація). У першому випадку можна розраховувати на переважне утворення якихось певних ізомерів, а в другому — утворюватимуться складні суміші. При цьому необхідно враховувати, що напрямком заміщення буде в основному визначатися впливом більш електронодонорного замісника.

На схемі 1.16 наведені приклади узгодженої орієнтації двох замісників; місце переважного вступу третього замісника показано стрілкою:

Схема 1.16



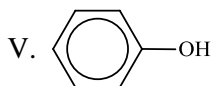
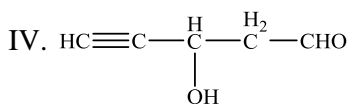
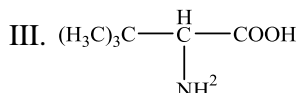
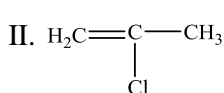
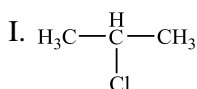
1.7 Завдання для індивідуальної роботи

1.7.1 Індивідуальні завдання

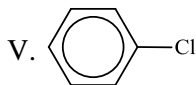
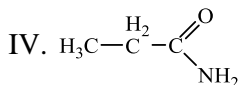
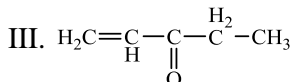
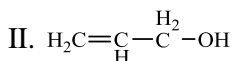
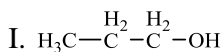
Для сполук I–V визначити а) тип зв'язку; б) тип гібридизації атомів вуглецю; в) валентні кути; г) електронні ефекти (позначте їх та назвіть); д) електронодонором чи електроноакцептором є замісник в молекулі.

Для V написати резонансні структури.

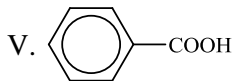
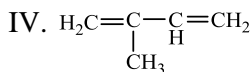
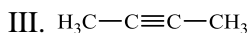
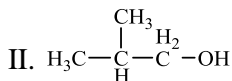
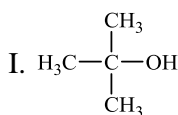
Варіант 1



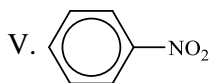
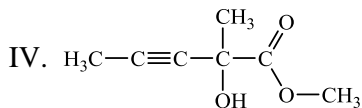
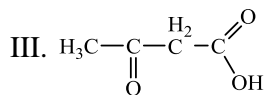
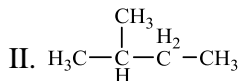
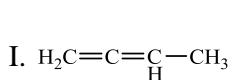
Варіант 2



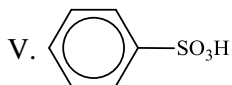
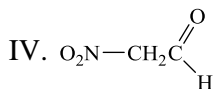
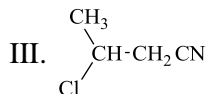
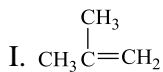
Варіант 3



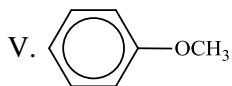
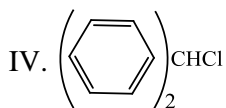
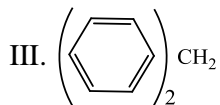
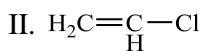
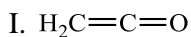
Вариант 4



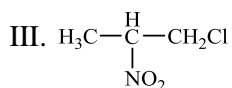
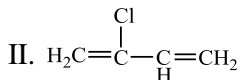
Вариант 5

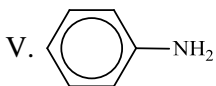
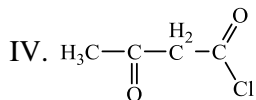


Вариант 6

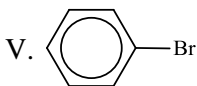
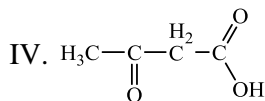
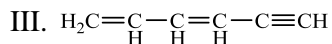
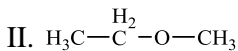
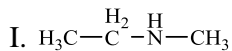


Вариант 7

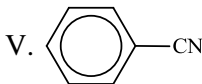
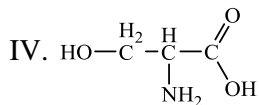
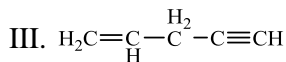
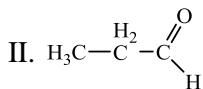
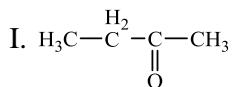




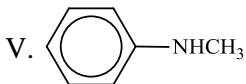
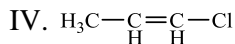
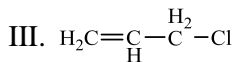
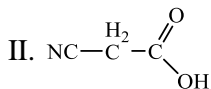
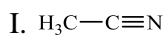
Варіант 8



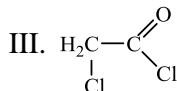
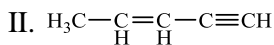
Варіант 9

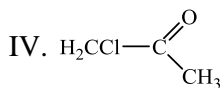


Варіант 10

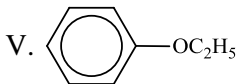
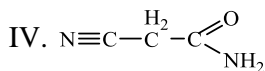
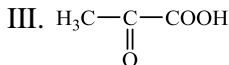
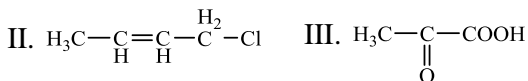
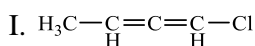


Варіант 11

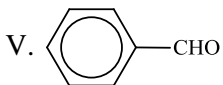
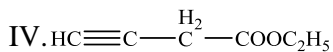
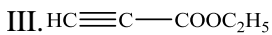
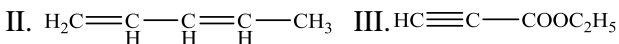
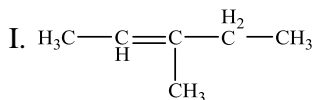




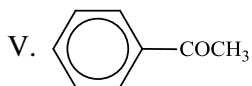
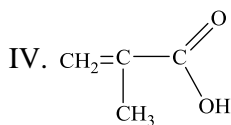
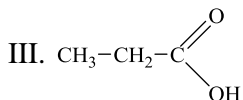
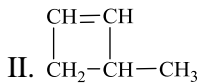
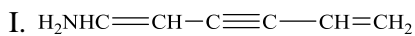
Варіант 12



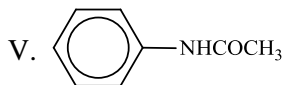
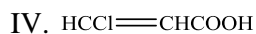
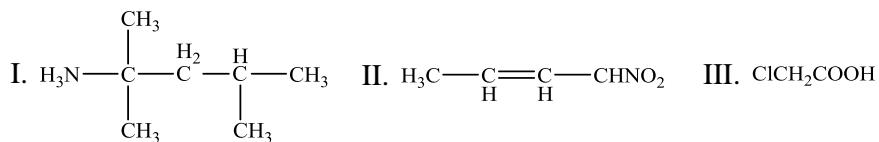
Варіант 13



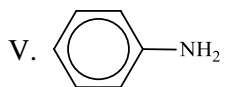
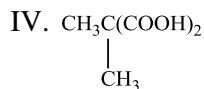
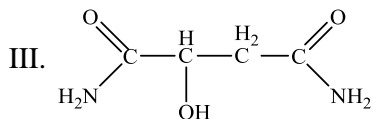
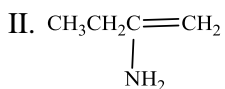
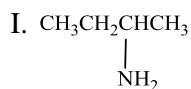
Варіант 14



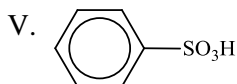
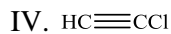
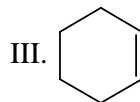
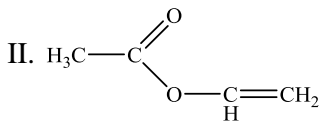
Вариант 15



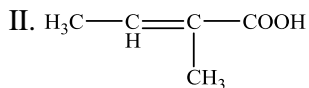
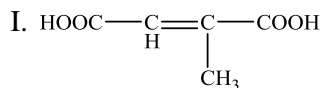
Вариант 16

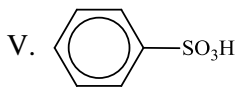


Вариант 17

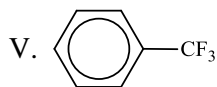
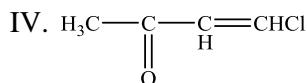
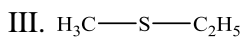
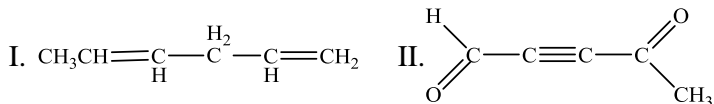


Вариант 18

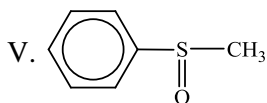
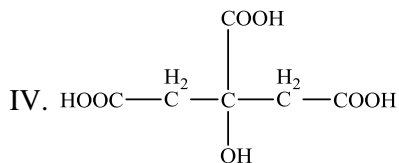
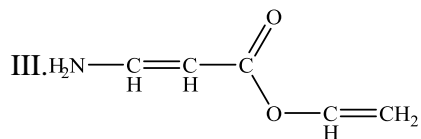
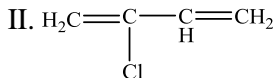
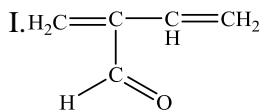




Варіант 19



Варіант 20

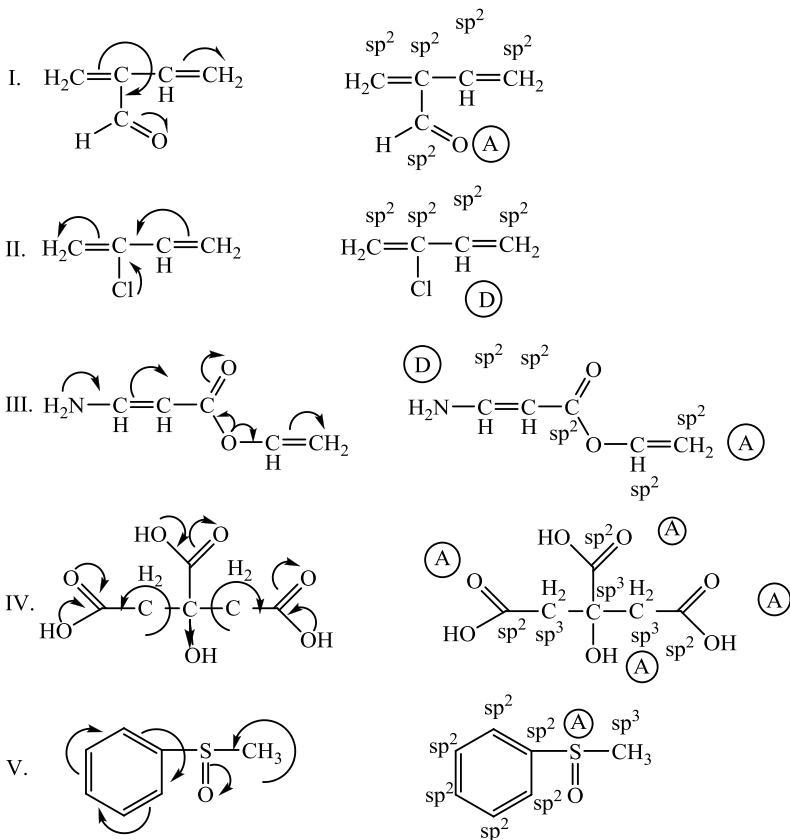


1.7.2 Приклади розв'язання

Для сполук I–V визначити

а) тип зв'язку; б) тип гібридизації атомів вуглецю; в) валентні кути; г) електронні ефекти (позначте їх та назвіть); д) донором чи акцептором є замісник в молекулі.

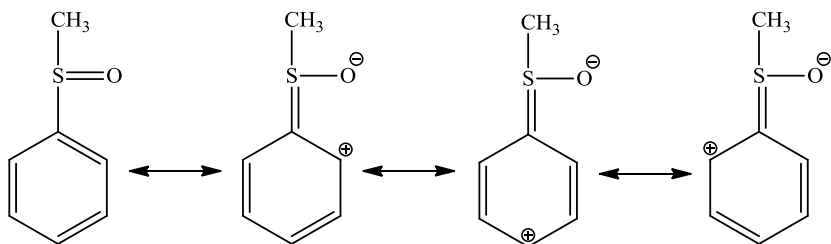
Для V написати резонансні структури.



Валентні кути: $sp^3 - 109^\circ 24'$, $sp^2 - 120^\circ$, $sp - 180^\circ$.

Типи зв'язку: C–C – σ , C–H – σ , C=C – $\sigma + \pi$, C \equiv C – $\sigma + 2\pi$.

Резонансні структури сполуки V:

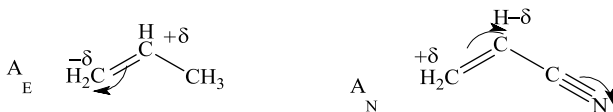


2. Реакційна здатність органічних сполук з точки зору теорії електронних зміщень

2.1 Алкени

Головним структурним елементом, що визначає реакційну здатність алкенів, є подвійний зв'язок. З тієї причини, що π -зв'язок менш міцний ($E = 615 - 344 = 271$ кДж/моль), ніж σ -зв'язок ($E_{C-C} = 344$ кДж/моль), в молекулі легше розривається π -зв'язок, внаслідок чого за місцем подвійного зв'язку приєднуються два атоми або атомні групи:

Схема 2.1

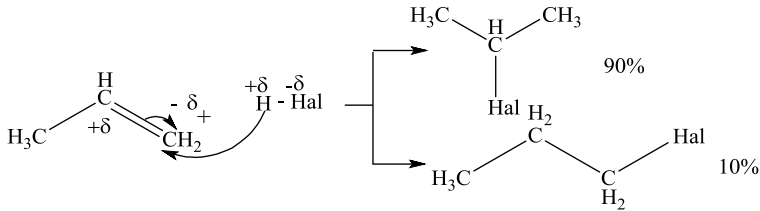


У випадку вуглеводнів підвищена електронна густина в області подвійного зв'язку робить характерними для них реакції A_E . У випадку похідних алкенів, що мають електроноакцепторний замісник, в області подвійного зв'язку утворюється занижена електронна густина, тому і стають характерними реакції A_N .

Розглянемо деякі реакції, характерні для алкенів.

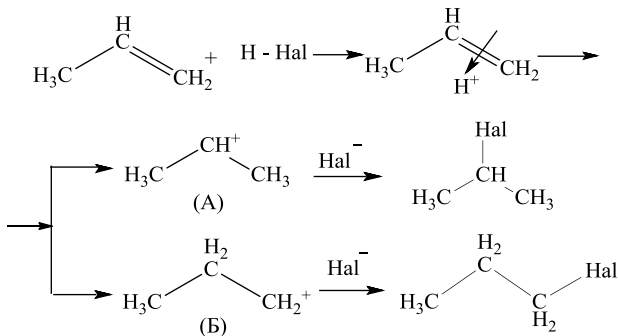
2.1.1 Гідрогалогенування

Схема 2.2

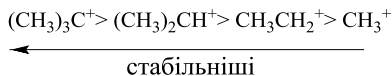


Електрони подвійного зв'язку зміщуються до кінцевого атома вуглецю, він стає більш електровід'ємним, тобто найактивніше притягує протон. Крім того, має значення стабільність катіонів, що утворюються (Hal^-):

Схема 2.3



(A) більш стабільний, ніж (B) з тієї причини, що в (A) вільна орбіталь взаємодіє з електронами шести C-H зв'язків σ -р гіперкон'югації, у той час, як в B — тільки з електронами 2-х C-H зв'язків:

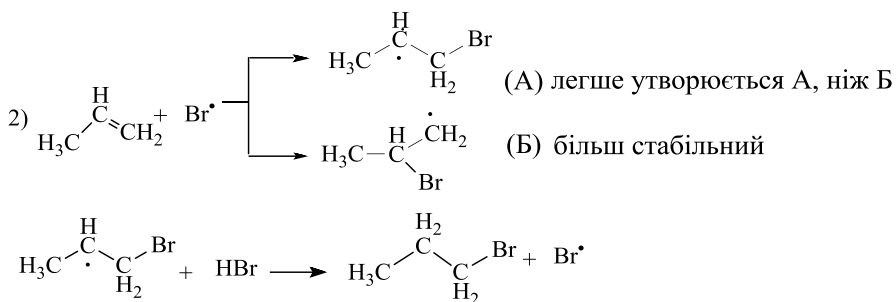


Приєднання несиметричних молекул H-X (X = Hal, OH, OSO_3H та ін.) до несиметричних алкенів відбувається за **правилом В. В. Марковникова**: *водень спрямовується переважно до найбільш гідрогенованого атома вуглецю.*

Правило Марковнікова виконується лише при гетеролітичному механізмі приєднання H-Hal.

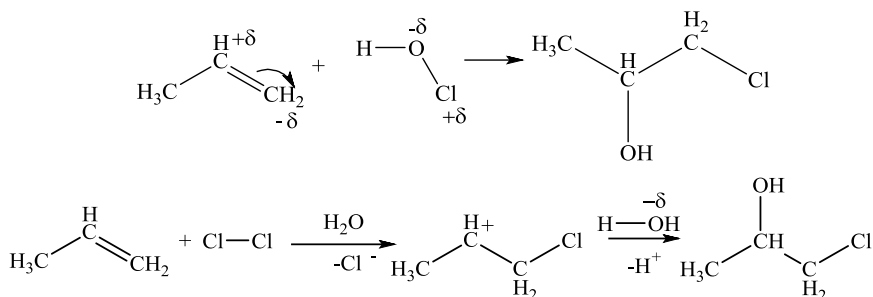
Якщо має місце гомолітичний механізм A_R (наявність пероксидів або кисню), то приєднання H-Hal відбувається у зворотному порядку (*перекисний ефект Караша*):

Схема 2.4



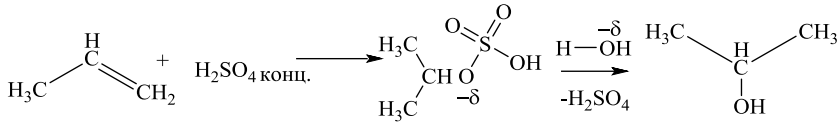
2.1.2 Гіпогалогенування

Схема 2.5



2.1.3 Гідратація

Схема 2.6

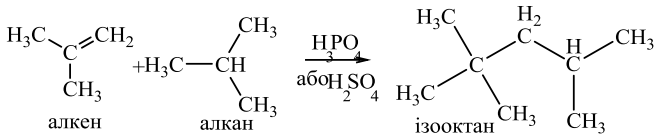


Алкени взаємодіють із сірчаною кислотою тим легше, чим більша кількість замісників є при подвійному зв'язку (чим полярніший подвійний зв'язок). Етилен поглинається тільки 96–98 % кислотою, пропилен — 75–80 %, ізобутилен — 34–50 %. Використовуючи цю закономірність, можна розділити різні алкени.

В сучасних технологіях алкени гідратуються $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{WO}_4$ на носії — силікагелі.

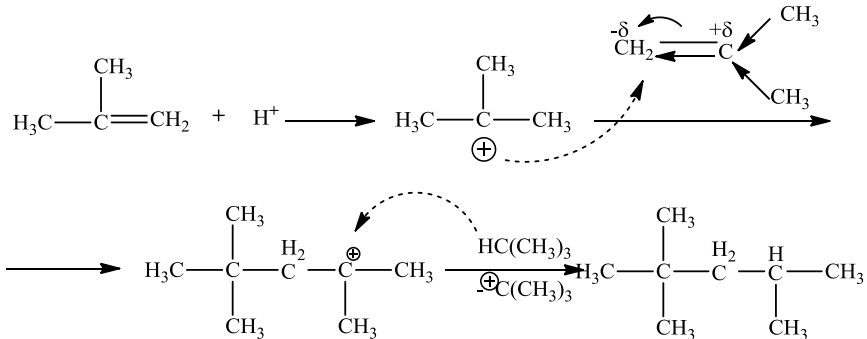
2.1.4 Алкілювання

Схема 2.7



Механізм:

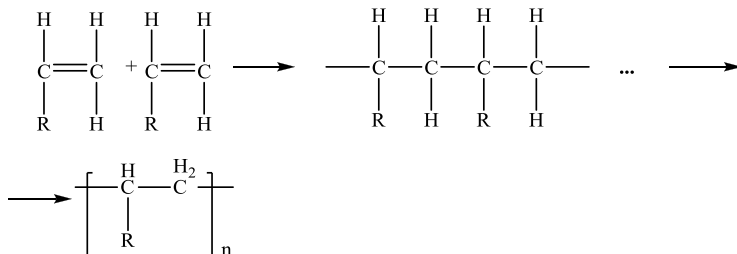
Схема 2.8



2.1.5 Полімеризація

Умови: при нагріванні, надвисокому тиску, опромінюванні, під дією вільних радикалів або каталізаторів:

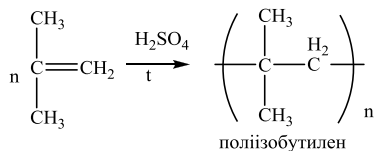
Схема 2.9



2.1.5.1 Катіонна

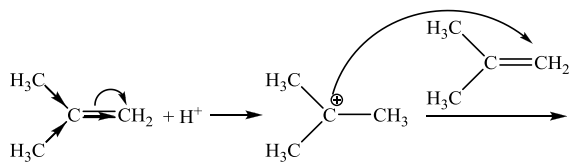
Оліго- або полімеризуються алкени, що мають декілька донорних замісників:

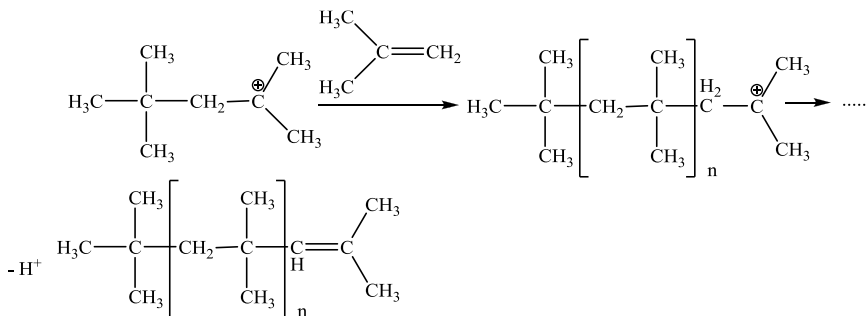
Схема 2.10



Механізм:

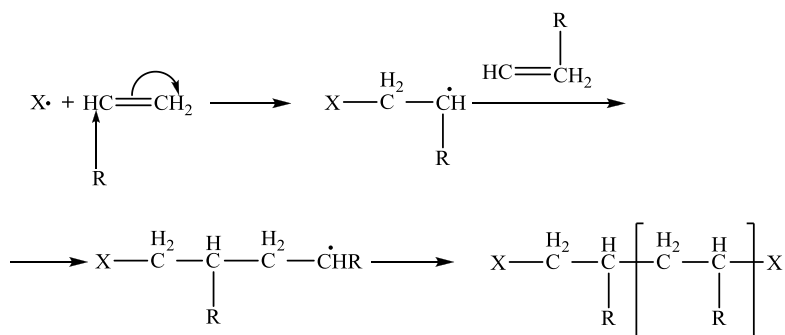
Схема 2.11





2.1.5.2 Радикальна

Схема 2.12

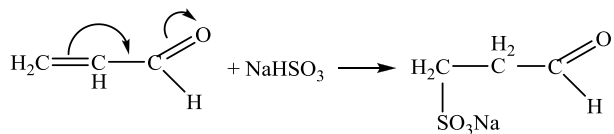


R = H, CH₃, Cl

2.1.6 Реакція з бісульфітом натрію в кон'югованих системах

Реакція гідросульфуровання в кон'югованих системах відбувається за правилом Марковникова:

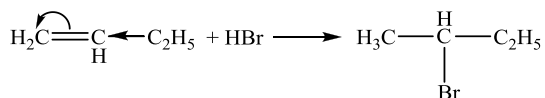
Схема 2.13



2.1.7 Гідробромовання

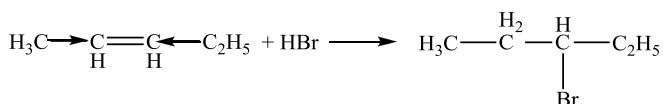
Відбувається за правилом Марковникова (проте в присутності перекису водню правило не виконується):

Схема 2.14



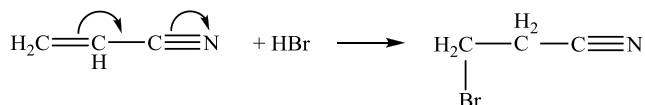
За наявності в алкені двох електродонорних замісників реакція відбувається з урахуванням електродонорного впливу кожного замісника — вплив одного з них (етильного) переважає:

Схема 2.15



Ціано-група є надзвичайно сильним електронакцептором, тому приєднання до такого алкену відношується проти правила Марковникова:

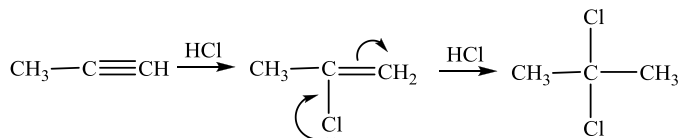
Схема 2.16



2.2 Алкіни

2.2.1 Гідрогалогенування

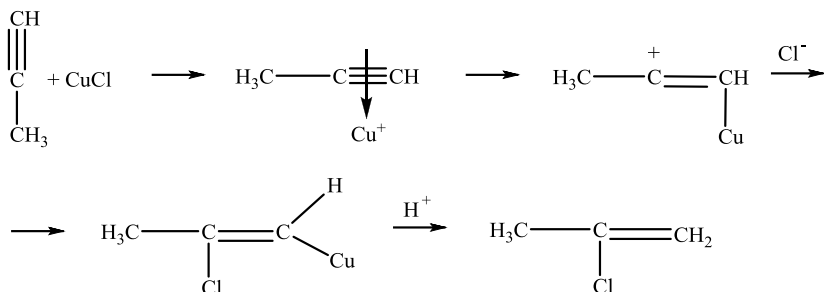
Схема 2.17



Каталізатор: Cu_2Cl_2 , HgCl_2 та ін.

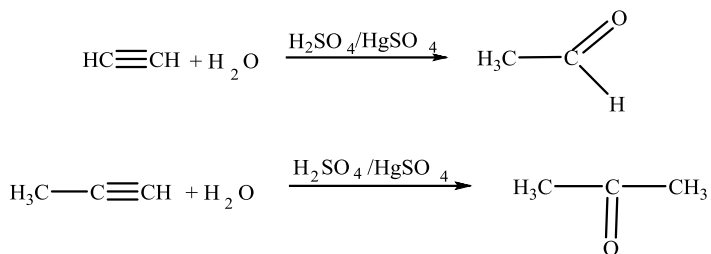
Механізм A_E :

Схема 2.18



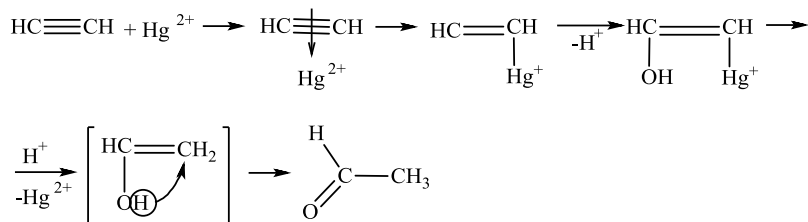
2.2.2 Гідратація. Реакція Кучерова

Схема 2.19



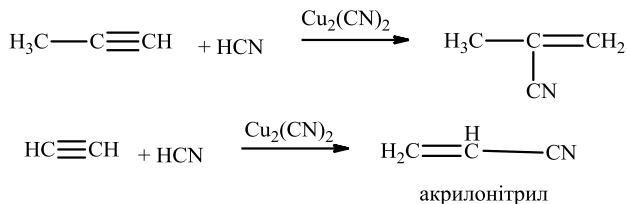
Механізм:

Схема 2.20



2.2.3 Приєднання синільної кислоти

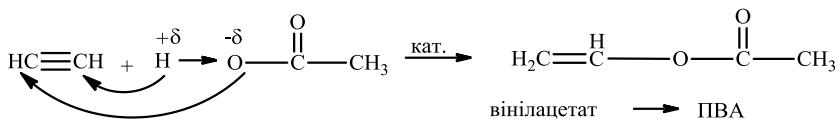
Схема 2.21



2.2.4 Приєднання карбонових кислот

В умовах гетерогенного каталізу (H_3PO_4 , Hg^{2+} , V_2O_5):

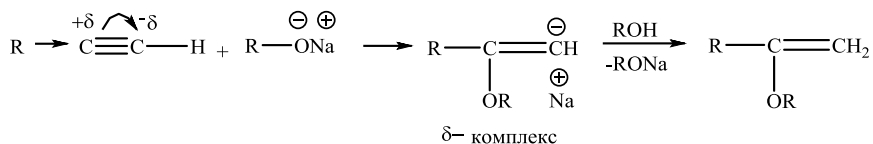
Схема 2.22



2.2.5 Приєднання спиртів

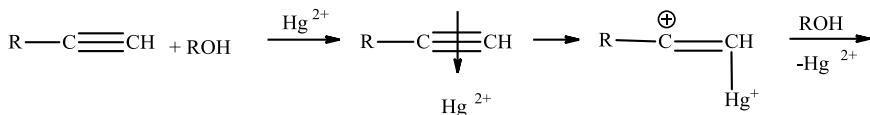
Спирти приєднуються в присутності алкоголятів — механізм A_N :

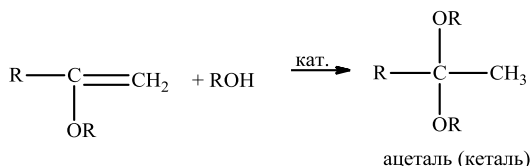
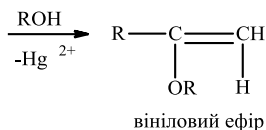
Схема 2.23



Спирти приєднуються в присутності солей металів — механізм A_E :

Схема 2.24



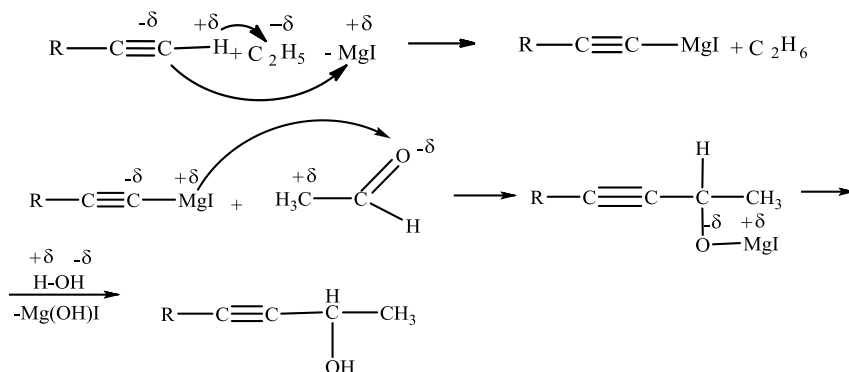


2.2.6 Реакція з альдегідами та кетонами

Ацетиленіди, як і інші металоорганічні сполуки легко реагують з альдегідами, кетонами, CO_2 . При цьому утворюються спирти, кислоти.

Найчастіше використовують магнійорганічні сполуки:

Схема 2.25

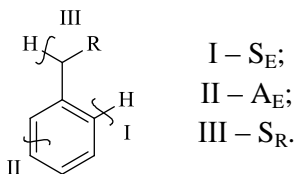


2.3 Арени

Для аренів характерні реакції S_{E} , значно менше — A_{E} .

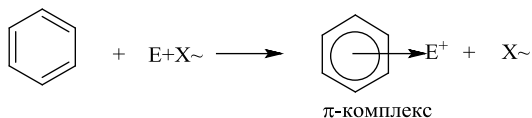
Бензольне кільце стійке по відношенню до окислювачів:

Схема 2.26



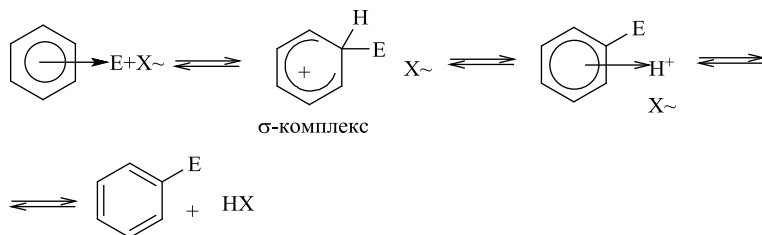
Електрофільне заміщення — механізм S_E:

Схема 2.27



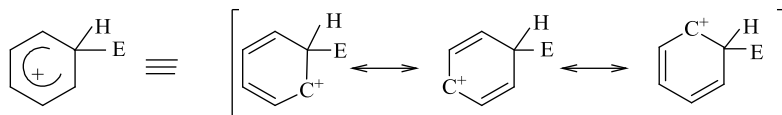
π-Комплекс виявляється за допомогою електронних спектрів поглинання — з'являється нова полоса:

Схема 2.28



σ-Комплекс — кон'югований карбкатіон, в якому позитивний заряд делокалізований між 5-ма атомами вуглецю, а 6-й — знаходиться в стані sp³-гібридизації, в кон'югації участі не приймає. Розподіл електронної густини в карбкатіоні можна зобразити резонансними структурами:

Схема 2.29



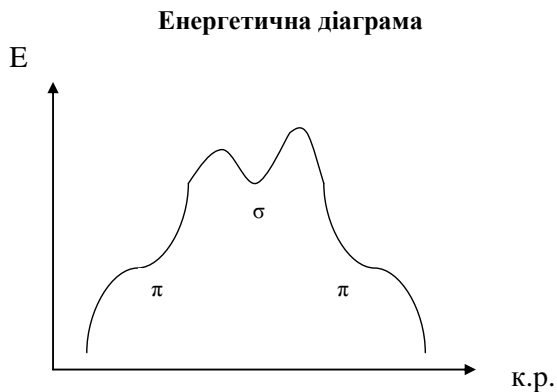
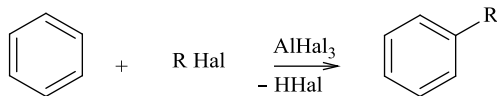


Рис. 2.1 – Замісники в бензольному ядрі суттєво впливають на утворення π - і σ - комплексів та орієнтують вступуючу групу в положення *o*-, *m*-, *p*- (розділ 1.6)

2.3.1 Алкілювання

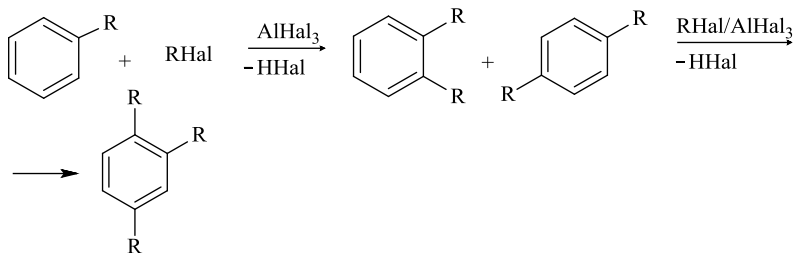
Алкілювання алкілгалогенідами в присутності кислот Л'юїса (FeCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , BF_3), що є каталізаторами реакції, називається — реакція Фріделя — Крафтса — Густавсона:

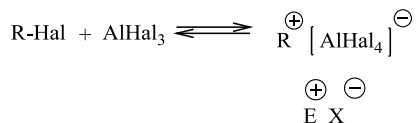
Схема 2.30



У реакції алкілювання завжди утворюються ди- та триалкілпродукти:

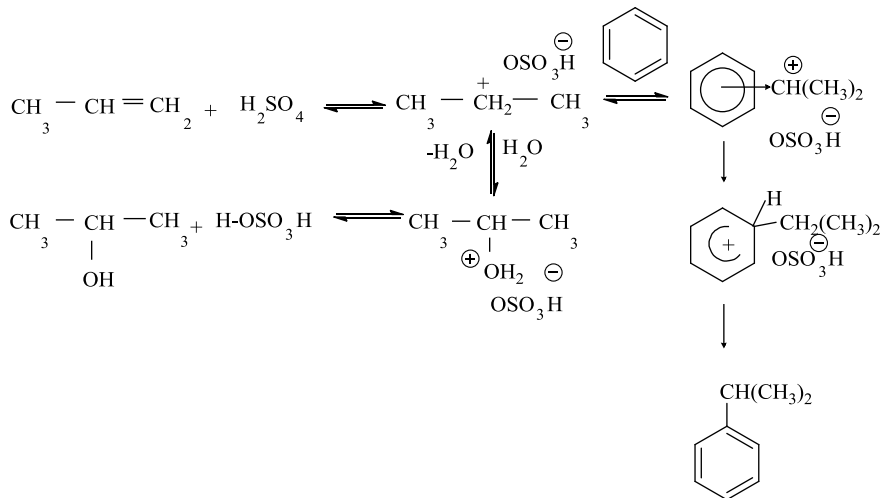
Схема 2.31





Алкілювати можна алкенами або спиртами в присутності мінеральних кислот:

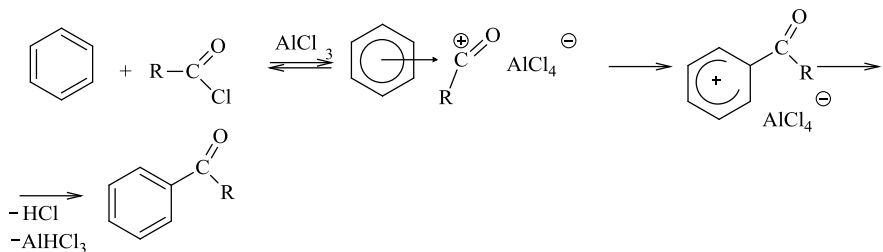
Схема 2.32



2.3.2 Ацилювання.

Реакція Фріделя — Крафтса — Густавсона

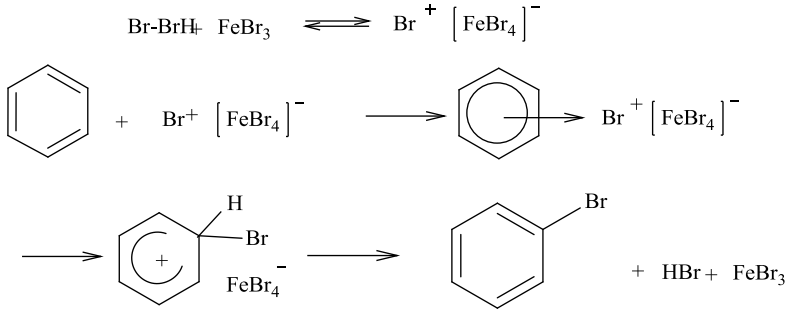
Схема 2.33



2.3.3 Галогенування

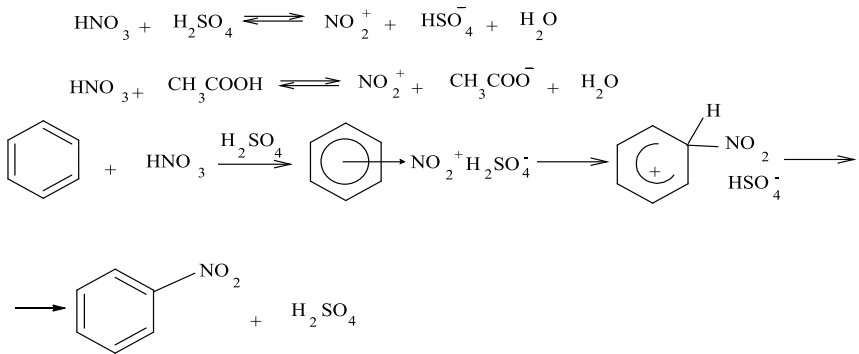
Каталізатори — Fe, кислоти Л'юїса:

Схема 2.34



2.3.4 Нітрування

Схема 2.35

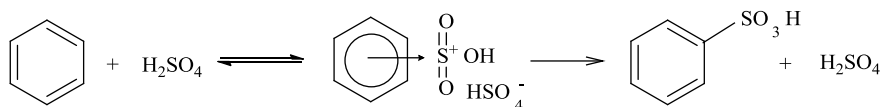


2.3.5 Сульфурування

H_2SO_4 (конц) або олеум (SO_3 в H_2SO_4). Бензол важко сульфується:

Схема 2.36

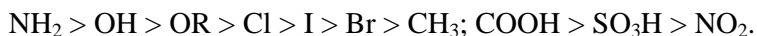




2.3.6 Електрофільне заміщення за наявності двох замісників

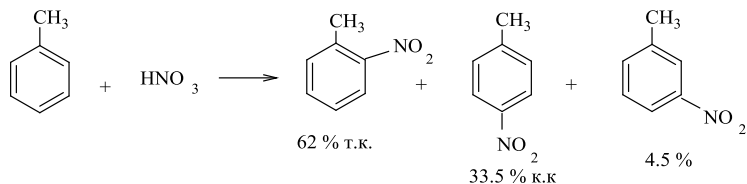
Завершуючи розгляд реакцій S_E , повернемося до правил орієнтації в бензолному ядрі, а саме, розглянемо випадок, коли вихідна речовина має декілька замісників в бензолному ядрі. У цих випадках переважний спрямовуючий вплив має той замісник, у якого найбільший активуючий ефект.

Найпоширеніші замісники за селективністю орієнтуючого впливу в реакціях S_E розташовані в наступному ряду:



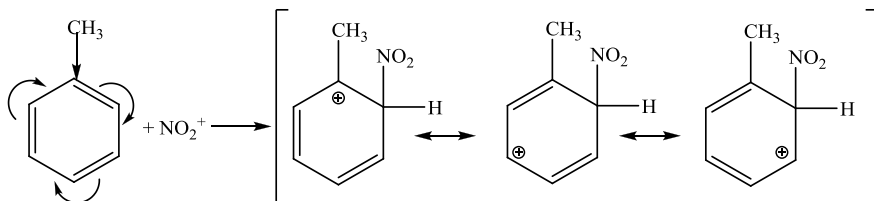
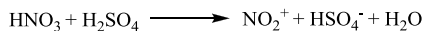
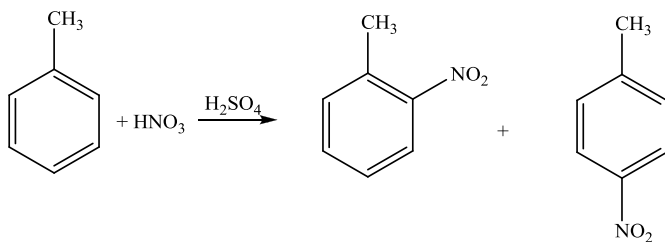
Правила орієнтації не мають характеру закону. Мова йде лише про головний напрямок реакції. В реакціях найчастіше утворюються всі можливі продукти, але кількісно переважають ті, що утворюються за правилами орієнтації. Так нітрування толуолу дає суміш продуктів:

Схема 2.37



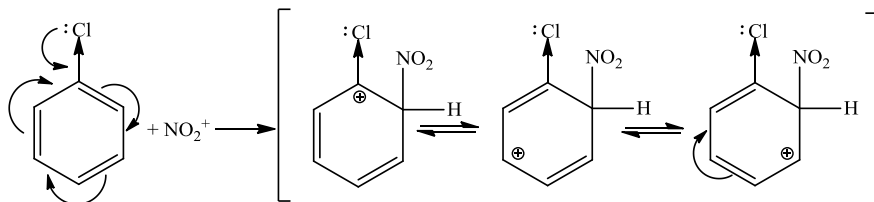
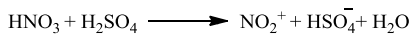
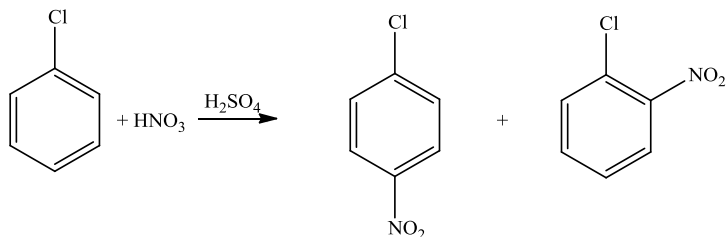
Метильна група в толуолі є орієтантом першого роду (збільшує електронну густину у *o*- та *p*-положеннях). Механізм реакції:

Схема 2.38



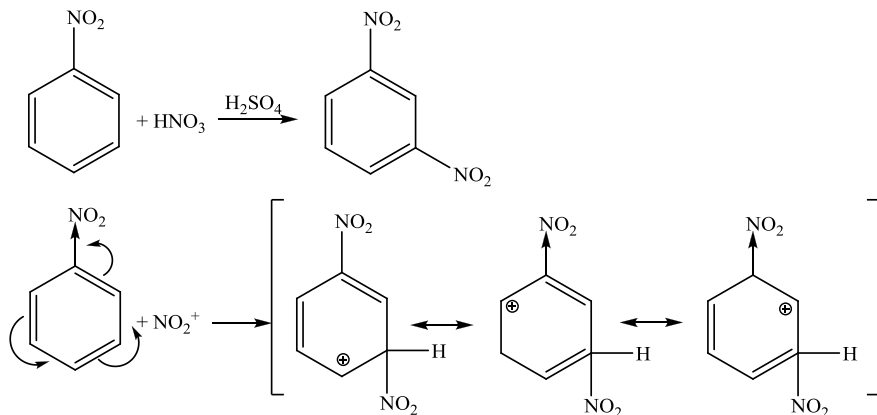
Нітрування хлорбензолу також дає суміш продуктів. Хлор є замісником першого роду, хоча і електроноакцепторним:

Схема 2.39



Нітробензол під час нітрування утворює переважно один продукт. Нітро-група є одним з найсильніших електроноакцепторних замісників другого роду (орієнтує замісник в *m*-положення):

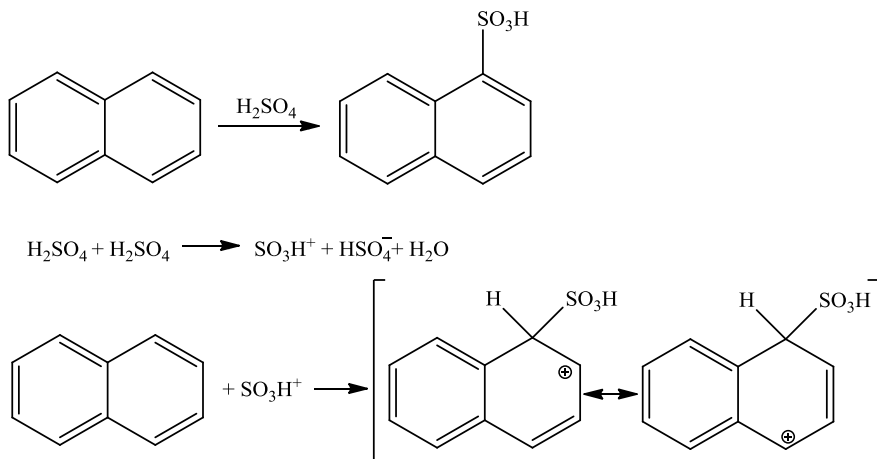
Схема 2.40



2.3.7 Електрофільне заміщення в нафталіні

Активованими положеннями в молекулі нафталіну є α -положення:

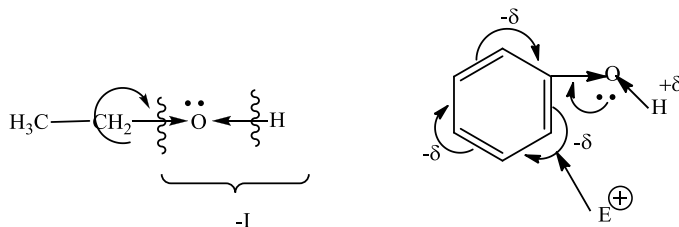
Схема 2.41



2.4 Спирти та феноли

Основні реакційні центри в молекулах спиртів та фенолів наведені у схемі:

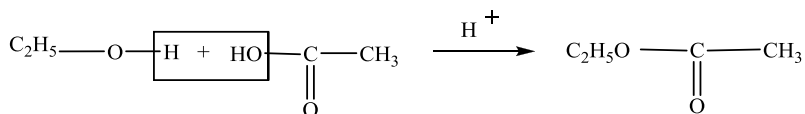
Схема 2.42



2.4.1 Естерифікація

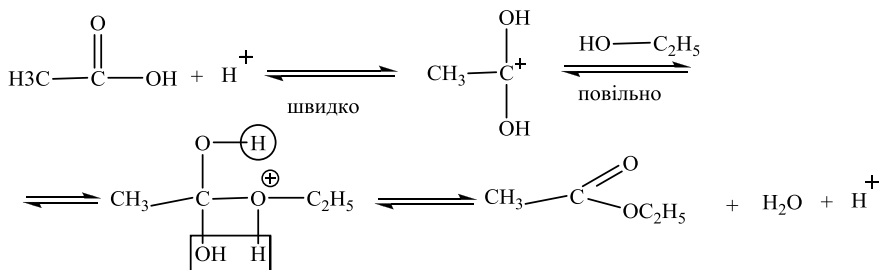
Реакції з кислотами та їх похідними (реакції естерифікації) здійснюються за механізмом $\text{S}_{\text{N}}2$:

Схема 2.43



Механізм $\text{S}_{\text{N}}2$:

Схема 2.44



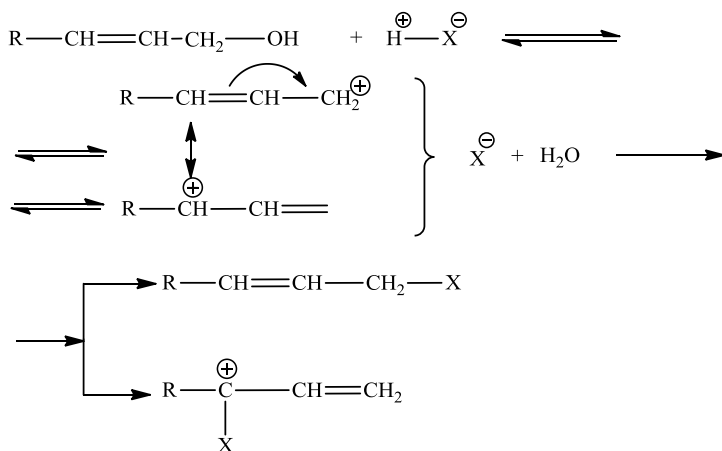
2.4.2 Перегрупування

Для спиртів можливими є перегрупування і функціональних груп, і вуглецевого ланцюга. У реакціях, що відбуваються за механізмом S_N1 через карбокатиони, спостерігається переміщення подвійного зв'язку, функціональних груп, вуглеводневих радикалів.

2.4.2.1 Алільне перегрупування

Алільне перегрупування є прикладом перегрупування функціональних груп, механізм якого наведений на схемі:

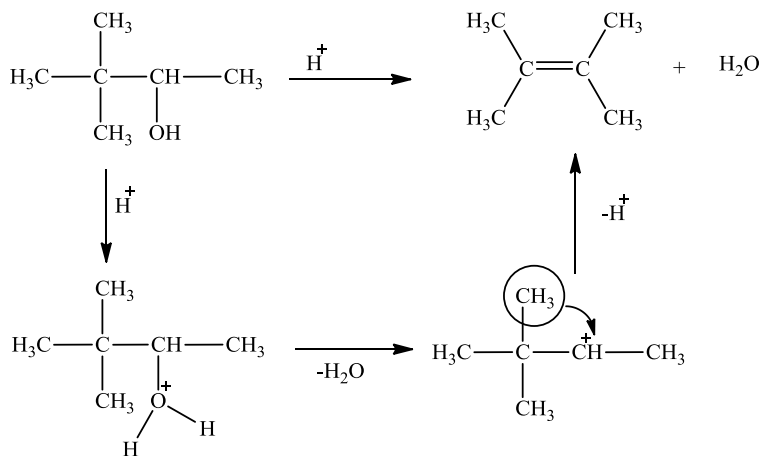
Схема 2.45



2.4.2.2 Ретропінacolінове перегрупування

Ретропінacolінове перегрупування належить до перегрупувань вуглецевого ланцюга (скелетні перегрупування), механізм якого наведений на схемі:

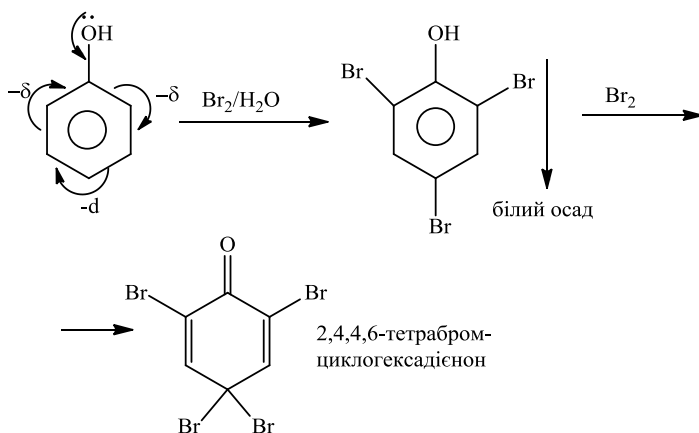
Схема 2.46



2.4.3 Електрофільне заміщення в фенолах

У фенолах замісник — гідроксильна група значною мірою активує бензольний цикл, що сприяє швидкому перебігу реакцій електрофільного заміщення:

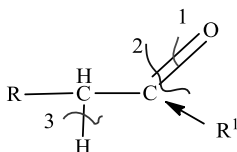
Схема 2.47



2.5 Карбонільні сполуки

Основні реакційні центри в молекулах карбонільних сполук (альдегідів, кетонів) подано на схемі:

Схема 2.48

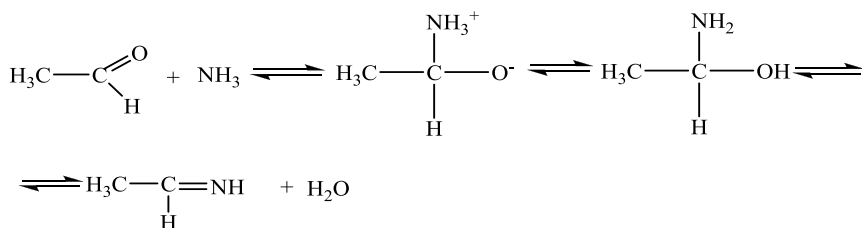


Альдегіди та кетони мають високу реакційну здатність. Для них характерні реакції, що відбуваються за механізмом нуклеофільного приєднання (A_N) — реакційні центри 1 та 2. Активований зв'язок C–H (реакційний центр 3) зумовлює C–H кислотність карбонільних сполук.

2.5.1 Реакції з аміаком, амінами, гідроксиламіном, гідразіном

Реакції зі сполуками H_2NR здійснюються за механізмом нуклеофільного приєднання A_N , що наведено на схемі 2.47 для амонілізу:

Схема 2.49

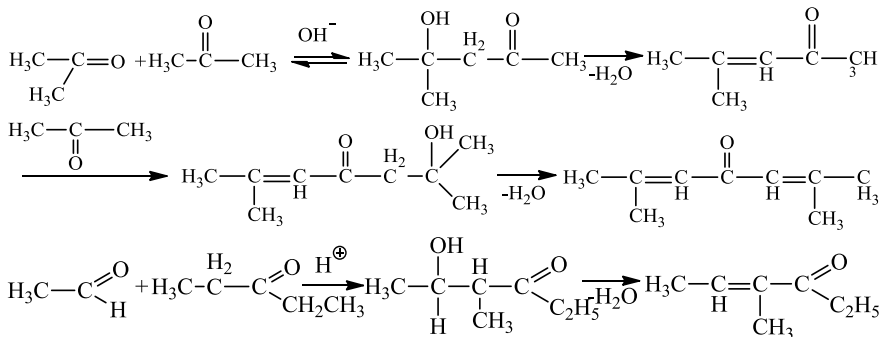


2.5.2 Реакція конденсації

Карбонільні сполуки вступають в різноманітні реакції конденсації. Основні закономірності реакцій конденсації та механізми їх перебігу має сенс розглянути за базовою реакцією — альдольно-

кетоновою конденсацією. Кетони вступають у ці реакції в більш жорстких умовах, ніж альдегіди. Каталізаторами є основи (схема 2.50) або кислоти (схема 2.51):

Схема 2.50



Механізми альдольно-кетонової конденсації в присутності основ (схема 2.51) та кислот (схема 2.52) наведені нижче:

Схема 2.51

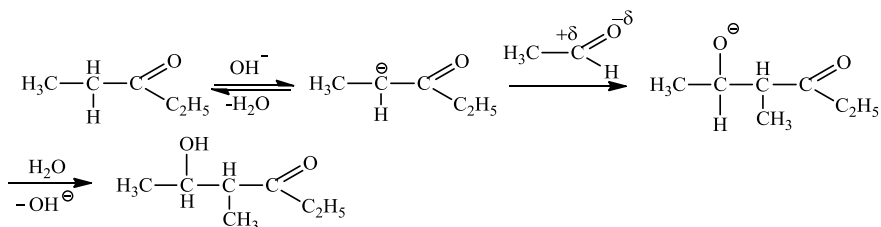


Схема 2.52

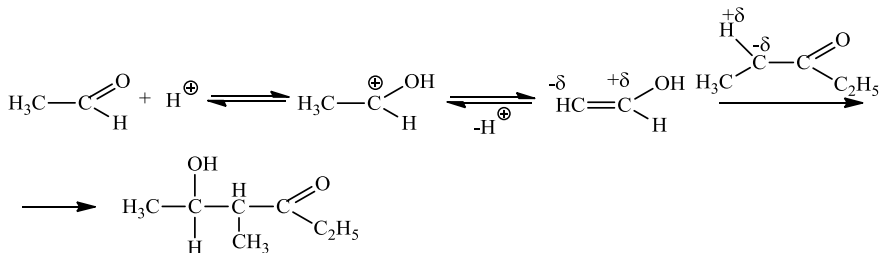
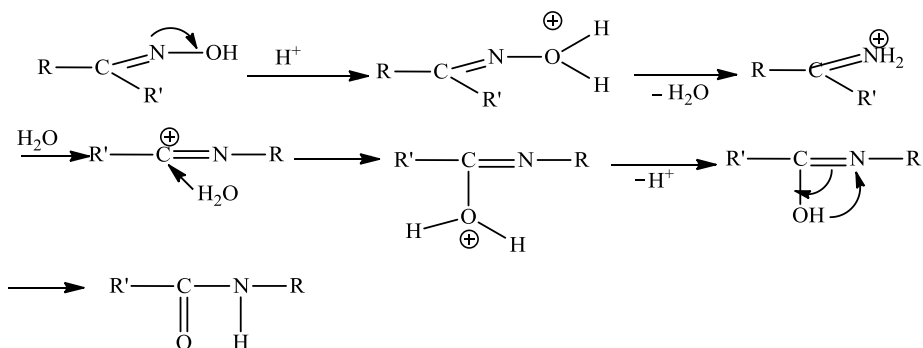
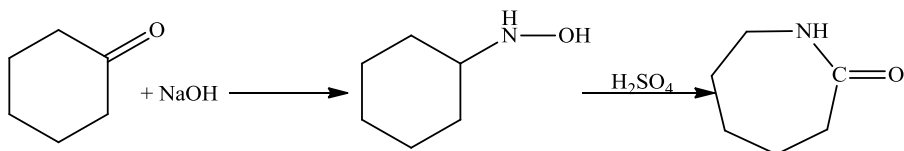


Схема 2.55



Перегрупування Бекмана використовується у промисловості для синтезу капролактама з циклогексанону, що є мономером синтетичного полімерного волокна — капрону:

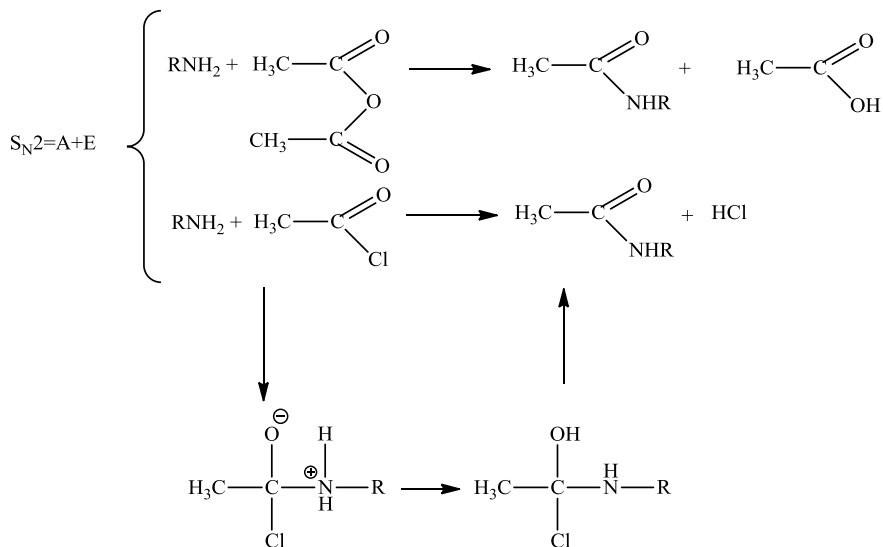
Схема 2.56



2.6.2 Ацилювання

У реакціях ацилювання виявляються нуклеофільні властивості амінів. Механізм реакції — це механізм нуклеофільного заміщення у ненасиченого атома вуглецю (S_N2), що складається з двох стадій: нуклеофільного приєднання (A_N) та відщеплення (E):

Схема 2.57



2.6.3 Нітרוзування

Реакції з HNO_2 дозволяють відрізнити первинні, вторинні та третинні аміни, які дають різні продукти (схема 2.58), проте мають однаковий механізм взаємодії (схема 2.59).

Схема 2.58

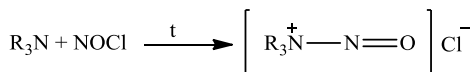
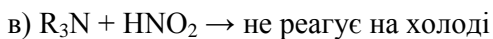
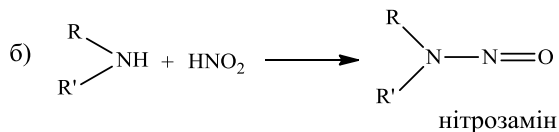
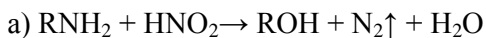
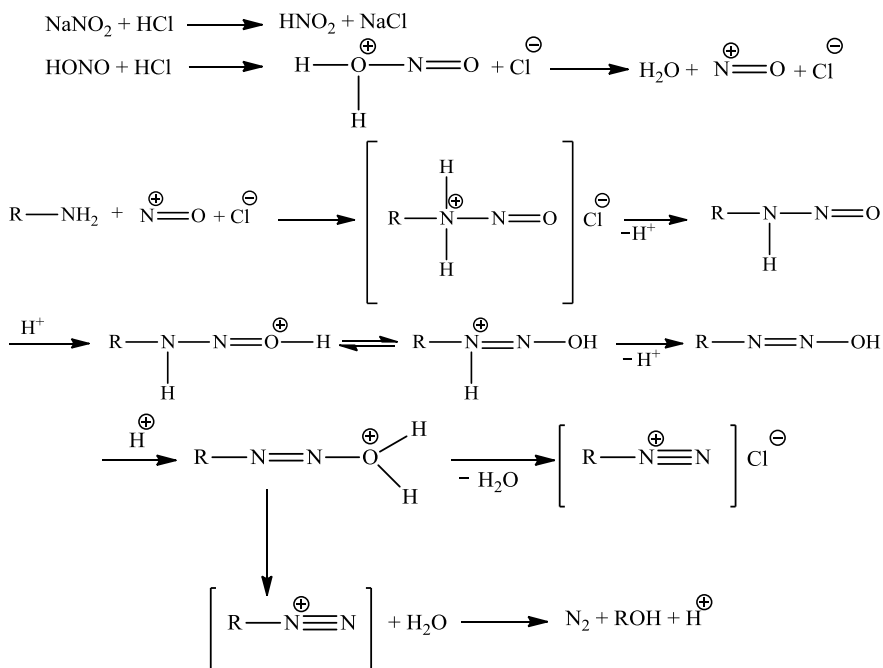


Схема 2.59



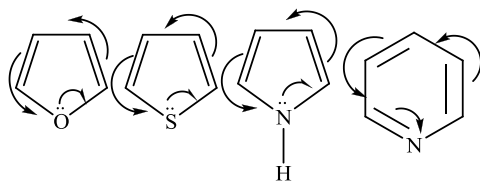
2.7 Гетероциклічні сполуки

Гетероциклічні ароматичні сполуки достатньо різноманітні, кожна група гетероциклів має свої специфічні властивості та методи синтезу. Використання теорії електронних зміщень дає змогу прогнозування основних реакційних центрів в молекулах певної структури, що робить передбачуваними характерні властивості сполук.

2.7.1 П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом

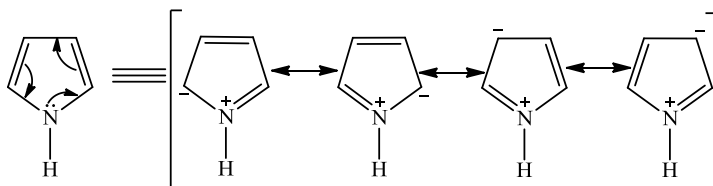
Розподіл електронної густини в молекулах фурана, тіофена, пірола та пірідина дозволяє проаналізувати ступінь активації ароматичної структури, виявити основні реакційні центри та передбачити головні реакції:

Схема 2.60



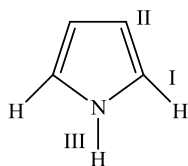
Розглядаючи реакційну здатність гетероциклів необхідно звернути увагу на ступінь їх ароматичності, враховуючи їх здатність вступати переважно в реакції S_E та S_N порівняно з реакціями приєднання (A):

Схема 2.61



У випадку піролу основні реакційні центри — положення 2 та 5 (I), за якими здійснюються реакції електрофільного заміщення (S_E); діє нова структура циклу (II), що надає можливість здійснення реакцій приєднання (A_E); зв'язок N–H (III) зумовлює кислотні властивості:

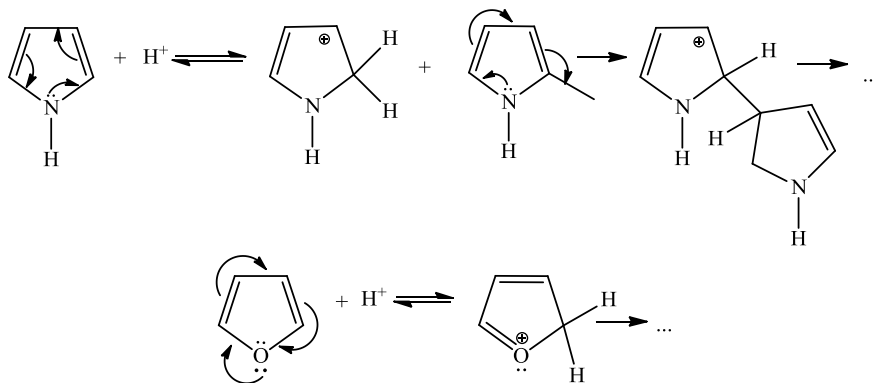
Схема 2.62



2.7.1.1 Ацидофобність

Гетероцикли фуран, пірол, індол легко приєднують катіони водню, що веде до руйнування ароматичних структур та утворення полімерних сполук, тобто ці гетероцикли виявляють **ацидофобність**:

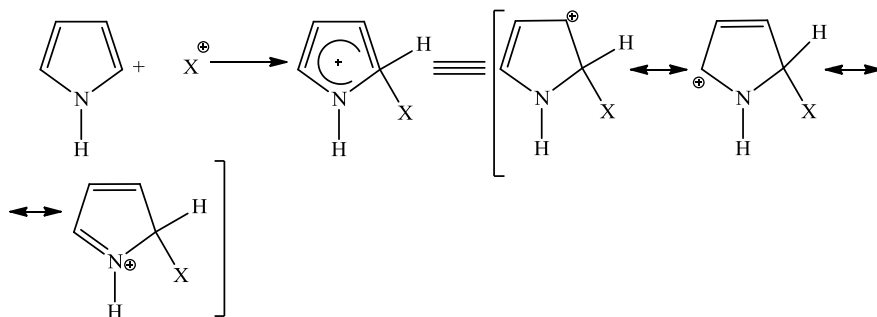
Схема 2.63



2.7.1.2 Електрофільне заміщення

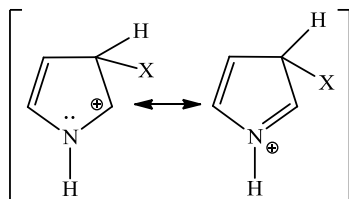
Електрофільне заміщення здійснюється в положення 2, (при зайнятому 2 в 3), що дає найбільш термодинамічно стійкий продукт:

Схема 2.64



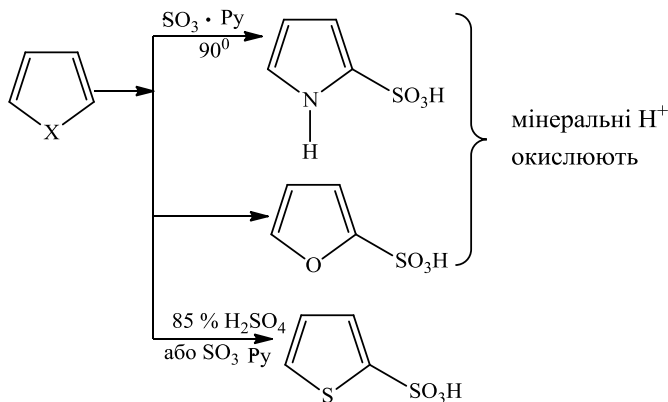
Продукт заміщення в положення 3 менш термодинамічно стійкий, σ -комплекс може дати лише дві резонансні структури:

Схема 2.65



Прикладом реакції електрофільного заміщення з урахуванням ацидофобності гетероциклу є реакція сульфування:

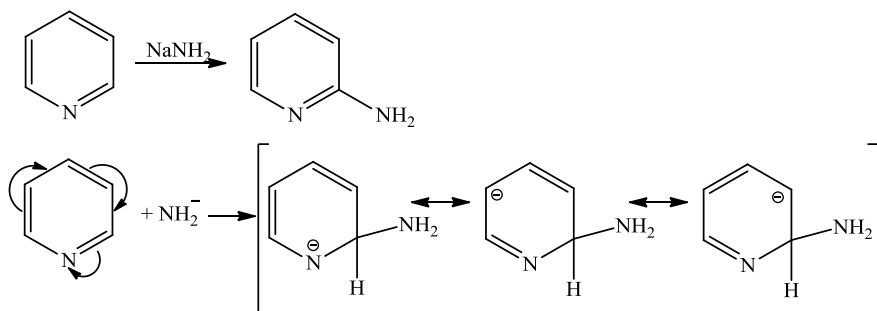
Схема 2.66



2.7.2 Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом

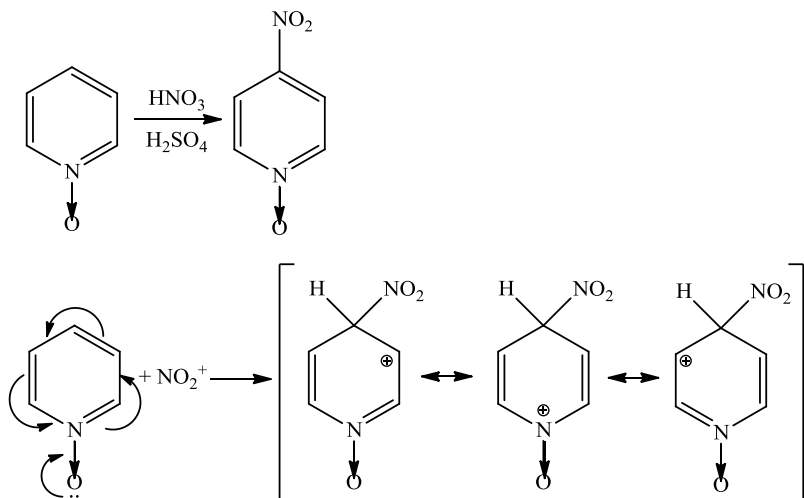
Типовим представником цього класу гетероциклів є піридин, цикл якого дезактивованій гетеро атомом. Саме тому для піридину характерні реакції нуклеофільного заміщення (S_N) в положення 2 або 6:

Схема 2.67



Якщо піридиновий цикл активований киснем (піридиноксид), то це сприяє перебігу реакцій електрофільного заміщення положення 4:

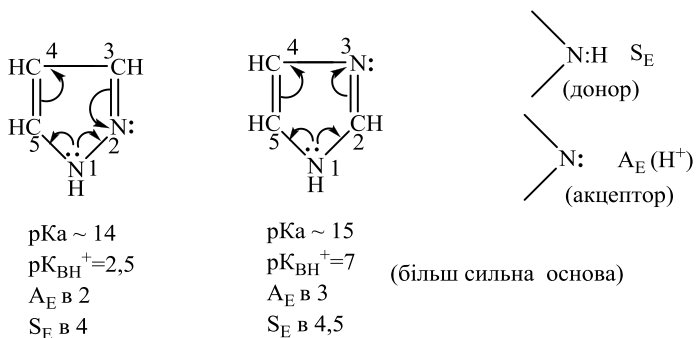
Схема 2.68



2.7.3 П'ятичленні гетероцикли з декількома гетероатомами

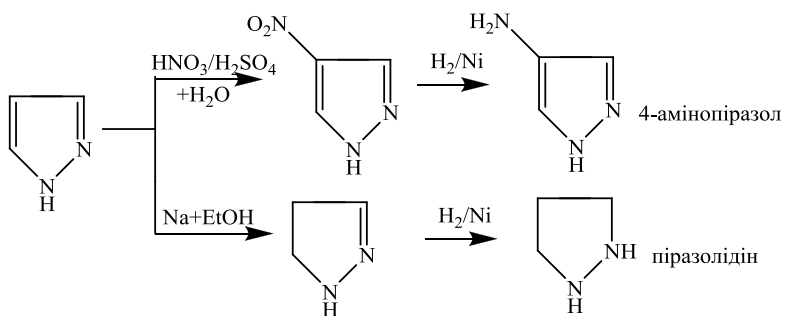
Прикладами таких гетероциклів є піразол та імідазол, розподіл електронної густини та прогноз основних реакційних центрів в яких наведено у схемі:

Схема 2.69



2.7.3.1 Електрофільне заміщення та відновлення

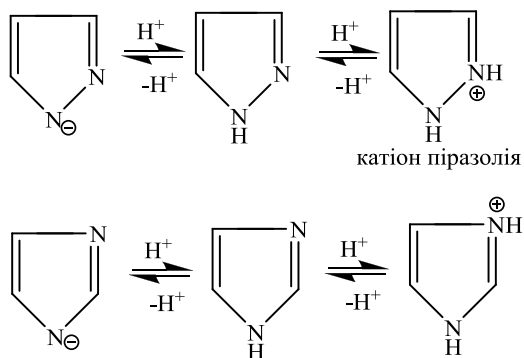
Схема 2.70



2.7.3.2 Кислотно-основні властивості

Діазоли — амфотерні сполуки, слабкі NH -кислоти, середні основи:

Схема 2.71



Список використаної літератури

1. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. — М.: Высшая школа, 1981. — 592 с.
2. Нейланд О. Я. Органическая химия / О. Я. Нейланд. — М.: Высшая школа, 1990. — 592 с.
3. Ластухін Ю. О. Органічна хімія / Ю. О. Ластухін, С. А. Воронов. — Львів: Центр Європи, 2000. — 864 с.
4. Несмеянов А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов. — М.: Химия, 1974. — Т. 1. — 623 с.; Т. 2. — 824 с.
5. Моррисон Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд. — М.: Мир, 1974. — 1132 с.
6. Робертс Д. Основы органической химии / Д. Робертс, М. Касерио. — М.: Мир, 1978. — Т. 1. — 842 с.; Т. 2. — 882 с.
7. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. — М.: Мир, 1971. — 319 с.
8. Терней А. Современная органическая химия / А. Терней. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 678 с.; Т. 2. — 651 с.
9. Марч Д. Органическая химия / Д. Марч. — М.: Мир, 1978. — Т. 1. — 381 с.; Т. 2. — 504 с.; Т. 3. — 459 с.; Т. 4. — 472 с.
10. Агрономов А. Е. Избранные главы органической химии / А. Е. Агрономов. — М.: Химия, 1990. — 559 с.
11. Физер Л. Органическая химия / Л. Физер, М. Физер. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — 688 с.; 1970. — Т. 2. — 799 с.
12. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартсона, У. Д. Оллиса. — М.: Химия, 1981. — Т. 1. — 735 с.; 1982. — Т. 2. — 855 с.; Т. 3. — 735 с.; 1983. — Т. 4. — 720 с.; Т. 5. — 718 с.; 1984. — Т. 6. — 544 с.; Т. 7. — 471 с.; 1985. — Т. 8. — 751 с.; Т. 9. — 798 с.; 1986. — Т. 10. — 704 с.; Т. 11. — 735 с.; 1988. — Т. 12. — 912 с.
13. Реутов О. А. Органическая химия / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — М.: Изд-во МГУ, 1999. — Т. 1. — 55 с.

14. Методические указания к самостоятельному изучению механизмов органических реакций в общем курсе «Органическая химия». — Донецк: ДонГУ, 1990. — 48 с.

15. Швед. О. М. Лекційний курс: навчальний посібник. Програма курсу «Органічна хімія» / О. М. Швед. — Донецьк, 1999. — 17 с.

16. Самостійна робота: методичні вказівки до самостійної роботи з «Органічної хімії» (для студентів спеціальності «Хімія»): в 3 ч. / уклад.: О. М. Швед, М. А. Сінельникова, М. М. Олійник. — Донецьк: ДонНУ, 2004. — Частина 1: Номенклатура. Теорія електронних зміщень. Вуглеводні. — 139 с.

17. Швед О. М. Методичні вказівки до самостійної роботи з «Органічної хімії» (для студентів спеціальності «Хімія») : в 3 ч. / уклад.: О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Є. М. Петренко. — Донецьк: ДонНУ, 2005. — Частина 2: Гомофункціональні, азот- та елементорганічні похідні вуглеводнів. — 131 с.

18. Швед О. М. Методичні вказівки до самостійної роботи з «Органічної хімії» (для студентів спеціальності «Хімія») : в 3 ч. / уклад.: О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Є. М. Петренко. — Донецьк: ДонНУ, 2005. — Частина 3: Гетерофункціональні похідні вуглеводнів. Гетероцикли. — 139 с.

19. Методические указания для лабораторного практикума по курсу «Органическая химия» / А. А. Артамонов, Р. С. Попова, И. В. Шпанько, Е. Н. Швед. — Донецк, 1992. — 24 с.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1. Електронні зміщення в органічних молекулах.....	4
1.1 Індуктивний ефект.....	4
1.2 Індукційний ефект.....	5
1.3 Ефект кон'югації.....	6
1.4 Ефект гіперкон'югації.....	9
1.5 Властивості замісників.....	10
1.6 Вплив замісника в бензольному ядрі.....	11
1.7 Завдання для індивідуальної роботи.....	15
2. Реакційна здатність органічних сполук з точки зору теорії електронних зміщень.....	22
2.1 Алкени.....	22
2.2 Алкіни.....	28
2.3 Арени.....	31
2.4 Спирти та феноли.....	39
2.5 Карбонільні сполуки.....	42
2.6 Аміни.....	44
2.7 Гетероциклічні сполуки.....	47
Список використаної літератури.....	53

Навчальне видання

Швед Олена Миколаївна
Беспалько Юлія Миколаївна
Сінельникова Марина Анатоліївна

Теорія електронних зміщень в органічних молекулах

Редактор: *О. І. Хвостова*
Комп'ютерна верстка: *О. К. Гомон*

Підписано до друку
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 3,26.
Тираж 100 прим. Зам. № 43.

Донецький національний університет
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004 р.