

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

Г.Ю. САМОЙЛЕНКО, Л.Г. ГЕРАСИМЕНКО

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Затверджено на засіданні Вченої ради академії
як навчальний посібник

Дніпропетровськ НМетАУ 2006

УДК 547.1:001.4

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

У посібнику викладено найважливіші теоретичні положення органічної хімії, які стосуються будови і реакційної здатності органічних сполук. Описано електронну природу хімічного зв'язку, будову електронних оболонок і особливості хімічних зв'язків атома Карбону, взаємний вплив атомів у молекулах, а також використано сучасну номенклатуру органічних сполук.

Призначений для студентів, які навчаються за напрямом 0916 – хімічна технологія та інженерія

Друкується за авторською редакцією

Відповідальний за випуск Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Автори: Г.Ю. Самойленко, канд. техн. наук, доц.

Л.Г. Герасименко, ст. викладач

Рецензенти: В.Д. Барський, д-р. техн. наук, проф. (УДХТУ)

Ю.М. Гулямов, канд. хім. наук, доц. (УДХТУ)

© Національна металургійна
академія України, 2006

ВСТУП

Органічна хімія в наш час переживає період швидкого розвитку в усіх галузях, а разом з тим значно зростає обсяг знань. Перехід на кредитно-модульну систему навчання потребує від студентів більше часу приділяти самостійному поглибленню своїх знань з органічної хімії.

Посібник, який пропонується, призначений насамперед для студентів хімічних спеціальностей металургійного напрямку. В ньому багато уваги приділяється теоретичним основам органічної хімії, зокрема, хімічному зв'язку, особливо ковалентному, просторовій будові молекул органічних речовин та пов'язаним з нею властивостям, загальній характеристиці реакцій органічних сполук, розглянуті питання орієнтації замісників в бензені, наведена класифікація реагентів, кислотно-основні властивості органічних сполук.

Щоб полегшити засвоєння матеріалу студентами, автори написали посібник у порядку поступового наростання складності матеріалу, в якому використано сучасну українську хімічну термінологію.

Пропонований посібник складається з чотирьох розділів, які охоплюють основні теоретичні питання органічної хімії. Усі розділи пов'язані між собою. Зміст їх поділений на параграфи, нумерація яких є для кожного розділу автономною. Посібник має питання для самоконтролю. Це допоможе студентам перевірити ступінь засвоєння матеріалу, а також дасть їм змогу з'ясувати, які знання вони повинні мати з тих чи інших питань.

Автори висловлюють щире подяку Головановій І.Г. за допомогу в підготовці до друку цього посібника.

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І ВЗАЄМОДІЯ АТОМІВ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ

Хімічні властивості органічних сполук обумовлені природою хімічного зв'язку атомів у молекулах та їх взаємним впливом. Ці фактори в свою чергу визначаються електронною будовою атомів і взаємодією їх атомних орбіталей (АО).

1. ЕЛЕКТРОННА БУДОВА ЕЛЕМЕНТІВ – ОРГАНОГЕНІВ

1.1. Атомні орбіталі

Електрон водночас виявляє властивості хвилі і частки. Для опису його руху навколо ядра використовується хвильова функція $\Psi(x, y, z)$, де x, y, z – просторові координати.

Ця хвильова функція є рішенням рівняння Шредингера:

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\Psi = 0,$$

де $\frac{8\pi^2m}{h^2}$ – кінетична енергія електрона, V – потенційна енергія електрона (притягання до ядра), E – загальна енергія електрона, m – маса електрона і h – постійна Планка (Δ – диференційний оператор).

Квадрат модуля функції $[\Psi]^2$ визначає певне знаходження електрона в елементарному об'ємі. Хвильове рівняння не може дати точної відповіді на питання про перебування електрона в будь-який певний відрізок часу або про швидкість його руху, воно не дає змоги описати його точну орбіталь навколо ядра. Замість цього воно показує ймовірність перебування електрона в будь-якій певній точці.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називається орбіталлю. Положення орбіталей і електронів обумовлені квантовими числами. Головне квантове число n характеризує загальну енергію електрона в межах певної орбіталі. Побічне (орбітальне) квантове число l визначає форму орбіталей. При $l = 0$ АО має сферичну форму і позначається як s -орбіталь (рис. 1).

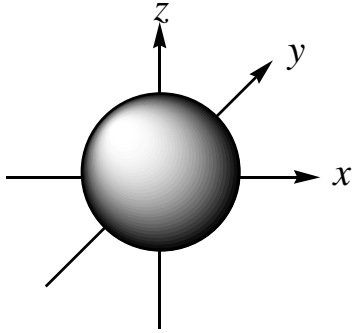


Рис. 1. Атомна s -орбіталь

При $l = 1$ АО має форму об'ємної вісімки і позначається як p -орбіталь. Вона характеризується наявністю однієї вузлової площини. Певність знаходження електрона в цій площині дорівнює 0. Магнітне квантове число m визначає орієнтацію орбіталей у просторі (рис. 2).

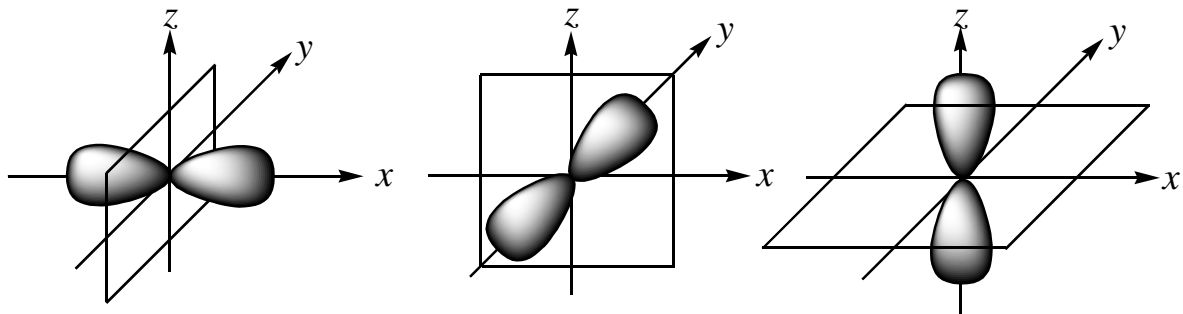


Рис. 2. Атомні p -орбіталі (показані вузлові площини)

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 $+1/2$ і $-1/2$. Загальна кількість електронів, здатних заповнювати орбіталі, на прикладі двох енергетичних рівнів показано в таблиці 1.

Таблиця 1

Заповнення орбіталей двох енергетичних рівней

Основний енергетичний рівень n	Максимальне число електронів $2n^2$	Символи орбіталей	
		$l = 0$	$l = 1$
1	2	$1s$	
2	8	$2s$	$2p_x 2p_y 2p_z$

При заповненні атомних орбіталей електронами дотримуються трьох правил: принципу найменшої енергії, принципу Паулі, правила Гунда.

Принцип найменшої енергії. Найстійкіший динамічний стан електрона в атомі відповідає мінімуму його енергії. При цьому використовуються правила Клечковського, за якими сума енергій $n + l$ повинна бути мінімальною. При однакових сумах $n + l$, в першу чергу заповнюються орбіталі з меншим значенням головного квантового числа n :

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$$

Принцип Паулі (принцип заборони): в атомі не може бути двох електронів, які характеризувалися б чотирма однаковими квантовими числами, тобто один електрон від іншого має відрізнятися характером руху #S.

Правило Гунда: електрони розташовуються на орбіталях так, щоб їх сумарний спін був максимальним за абсолютною величиною

$$\sum m_s = \max.$$

Важливі органогени в основному знаходяться у другому (C, N, O) та третьому періодах (P, S, Cl) періодичної системи. У хімічних перетвореннях приймають участь валентні електрони (табл. 2).

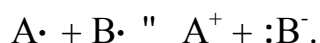
Таблиця 2

Електронна конфігурація елементів органогенів
(кольором виділені валентні електрони)

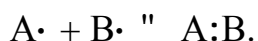
Елемент	Атомний номер	Заповнення орбіталей				
		1s	2s	2p	3s	3p
H	1	1				
C	6	2	2	2		
N	7	2	2	3		
O	8	2	2	4		
P	15	2	2	6	2	3
S	16	2	2	6	2	4
Cl	17	2	2	6	2	5

1.2. Ковалентний зв'язок

Існує два основних типи хімічного зв'язку: іонний і 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, наприклад, у молекулі водню.



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 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 ними.

В ізольованих атомах кожний електрон притягується одним позитивно зарядженим ядром, у молекулі кожний електрон притягується двома позитивними ядрами. Отже, міцність ковалентного зв'язку визначається збільшенням електростатичного притягання. Вважається, що молекулярні орбіталі мають у центрі два ядра і охоплюють всю молекулу.

Якщо дві атомні орбіталі перекриваються вздовж їхніх головних осей, то зв'язуючу молекулярну орбіталь, що виникає в цьому разі, називають σ -орбітальною, а зв'язок σ -зв'язком (рис. 3. а, б).

Якщо дві p -орбіталі орієнтовані паралельно, найбільше перекривання припадає на область поза лінією, що з'єднує ядра атомів.

Таке перекривання називається π -перекриванням, а зв'язок, який утворюється, π -зв'язком, він слабкіший, ніж σ -зв'язок (рис. 3в).

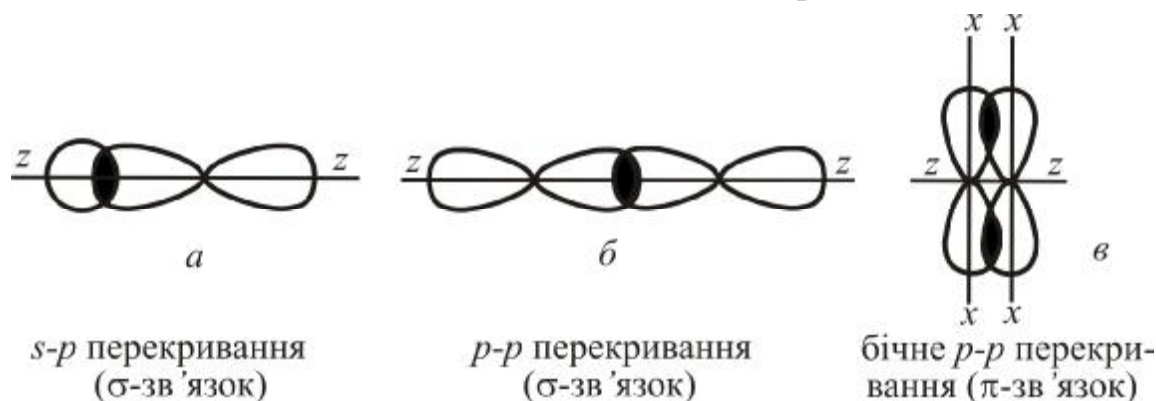


Рис. 3 Схеми перекривання атомних орбіталей

Зустрічаються в органічних сполуках кратні зв'язки, які є сполученням σ - і π -зв'язків; подвійні – одного σ - і одного π -; потрійні – одного σ - і двох π -зв'язків.

Ковалентний зв'язок має такі кількісні характеристики – енергію, довжину, полярність, поляризуємість.

Енергія зв'язку відображає собою енергію, що виділяється при утворенні або роз'єднанні двох зв'язаних атомів (табл. 3).

Довжина зв'язку – це відстань між центрами зв'язаних атомів. Подвійні і потрійні зв'язки значно зближують атоми Карбону (для етану вона дорівнює 0,154 нм; етену – 0,133 нм; етину – 0,120 нм). Це відповідає загальній закономірності, бо збільшення долі s -орбіталей у гібридній орбіталі зменшує довжину зв'язку.

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

Таблиця 3

Основні показники ковалентних зв'язків

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

1.3. Гібридизація орбіталей

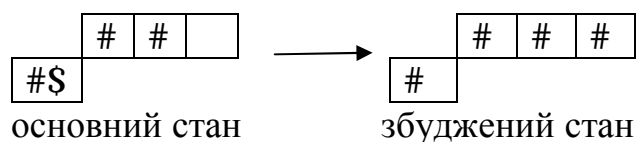
Органічна хімія як наука сформувалась в середині XIX сторіччя. Вона вивчає сполуки Карбону з іншими елементами (H, O, S, N, P). Гідроген входить до складу майже всіх органічних сполук. Оксиген, Сульфур, Нітроген, Фосфор та інші елементи зустрічаються в багатьох органічних сполуках. Вони називаються органогенами.

При вивченні органічної хімії особливий інтерес представляє електронна будова атома Карбону тому, що з нею пов'язані його особисті властивості, які в багатьох випадках визначають відмінність між органічними і неорганічними сполуками.

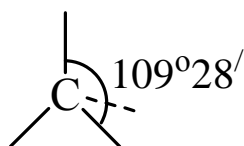
В органічній хімії широко використовуються уявлення про гібридні орбіталі атомів Карбону і інших елементів. Поняття гібридизації орбіталі необхідно в тих випадках, коли число неспарених електронів в основному стані атома менше числа зв'язків, які утворюються. Пояснюється це тим, що різні атомні орбіталі, які мають близьке значення енергетичних рівней, взаємодіють між собою, утворюючи гібридні орбіталі з однаковою формою і енергією.

Гібридизовані орбіталі внаслідок більшого перекривання утворюють більш міцні зв'язки, ніж негібридизовані орбіталі. В залежності від числа орбіталей, які беруть участь в гібридизації, атом Карбону може знаходитись в одному з трьох станів гібридизації.

sp^3 -Гібридизація (рис. 4а). Внаслідок цього процесу атом Карбону з основного стану $1s^2 2s^2 2p^2$ (рис. 5а) переходить в збуджений стан $1s^2 2s^1 2p^3$ (рис. 5б).



Одна s - і три p -орбіталі утворюють чотири sp^3 -гібридні орбіталі, які розташовані від центра тетраедра до його вершини, а кути між ними дорівнюють $109^\circ 28'$. Наприклад, в молекулі CH_4 .



В sp^3 -гібридизації зв'язки більш міцні та інертні. Тому органічні сполуки, які утримують тільки sp^3 -гібридизований атом Карбону, найбільш інертні сполуки. Це характерно для насичених вуглеводнів.

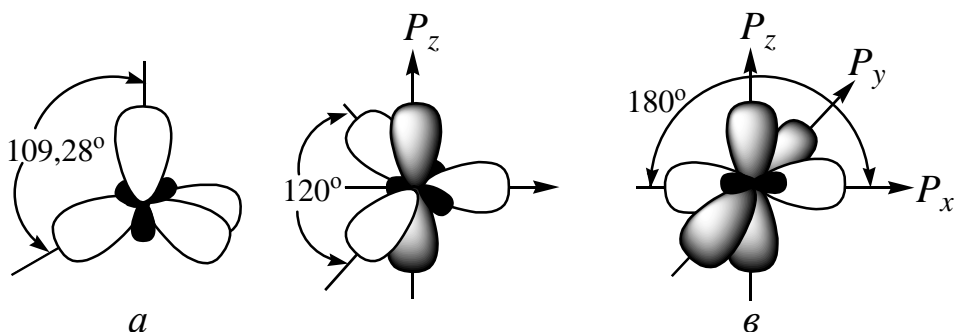


Рис. 4. Види гібридизації атома Карбону (кольором показані негібридизовані p -орбіталі)

sp^2 -Гібридизація (рис. 4б). 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° (рис. 6). Негібридизована $2p_z$ -орбіталь знаходиться в перпендикулярній площині. Атом Карбону в стані sp^2 -гібридизації має таку електронну конфігурацію $1s^2(2sp^2)^32p$ (рис. 5в). Такий атом Карбону характерний для ненасичених вуглеводнів (алкенів) і відповідних радикалів, а також деяких функціональних груп, наприклад, карбонільної, карбоксильної і таке інше (табл. 3). Сполуки, які містять атом Карбону в стані sp^2 -гібридизації, є більш активними. Вони легко вступають до реакцій приєднання або відщеплення з розривом π -зв'язку.

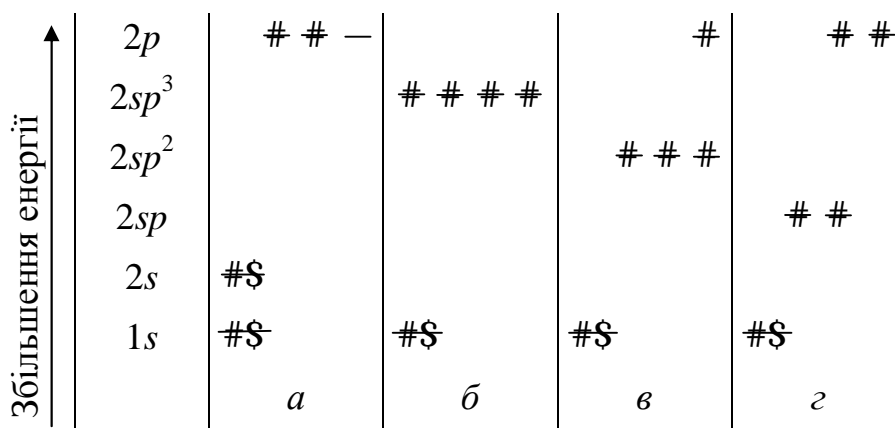


Рис. 5. Розподілення електронів по орбіталях у атома Карбону в основному і збудженому станах

sp -Гібридизація (рис. 4в). З однієї $2s$ - і однієї $2p$ - орбіталей збудженого атома Карбона утворюються дві рівноцінні sp -гібридні атомні орбіталі, розташовані лінійно під кутом 180° . Залишаються дві негібридизовані $2p$ -орбіталі, які розміщуються у взаємно перпендикулярних площинах (рис. 7).

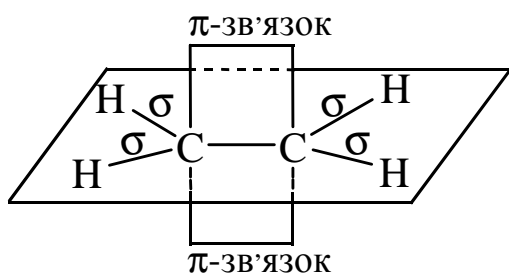


Рис. 6.

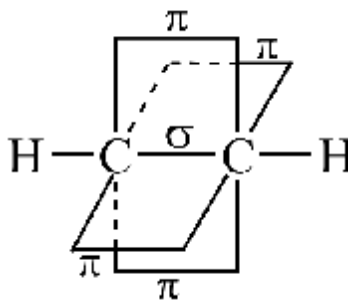


Рис. 7

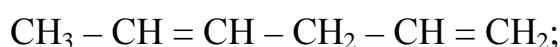
Атом Карбону в стані sp -гібридизації має електронну конфігурацію $1s^2(2sp)^22p^2$ (рис. 5z). Такий атом зустрічається в сполуках, які мають потрійний зв'язок, наприклад, алкінах, нітрилах (табл. 3).

В гібридизованих станах можуть знаходитись також атоми інших елементів. Наприклад, атом Нітрогену в іоні амонію NH_4^+ і відповідно алкіламонію RNH_3^+ знаходиться в стані sp^3 -гібридизації, в піролі та піридині (табл. 3) – sp^2 -гібридизації, в нітрилах – sp -гібридизації.

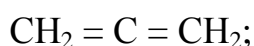
Алкіни, як і алкени, вступають в реакції електрофільного приєднання, тому що мають π -електрони, які доступні для атаки. Проте більша електронегативність sp -гібридизованих атомів Карбону і скорочення зв'язків призведе до зменшення полярності π -електронів потрійного зв'язку $\text{C}\equiv\text{C}$.

Ненасичені вуглеводні, які містять два або більше подвійних зв'язків $\text{C}=\text{C}$, також належать до алкенів. Залежно від відносного розміщення подвійних зв'язків розрізняють:

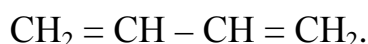
вуглеводні з двома або більше ізольованими подвійними зв'язками $\text{C}=\text{C}$



вуглеводні з кумульованими подвійними зв'язками $\text{C}=\text{C}$



вуглеводні з кон'югованими подвійними зв'язками $\text{C}=\text{C}$



Ці вуглеводні (з кон'югованими системами) можна розділити на дві групи: системи з відкритим та замкнутим ланцюгами кон'югації.

Системи з відкритим ланцюгом кон'югації. До цієї групи належать сполуки, які мають початок і кінець кон'югованої системи подвійних зв'язків, наприклад, 1,3-бутадієн $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$.

В 1,3-бутадієні всі чотири атоми Карбону мають sp^2 -гібридизацію. Згідно з цим усі атоми Карбону скелета σ -зв'язків компланарні, тобто лежать в одній площині, й кути між σ -зв'язками дорівнюють 120° (рис. 8).

Бічне перекивання p -атомних орбіталей атомів C_1-C_2 і C_3-C_4 може зумовити утворення двох локалізованих π -зв'язків, тоді можна очікувати, що така сполука буде подібна етену. Однак було виявлено, що 1,3-бутадієн і взагалі кон'юговані дієни порівняно з ізольованими дієнами

відрізняються більшою стійкістю, спектроскопічними властивостями і здатністю легше вступати в реакції приєднання.

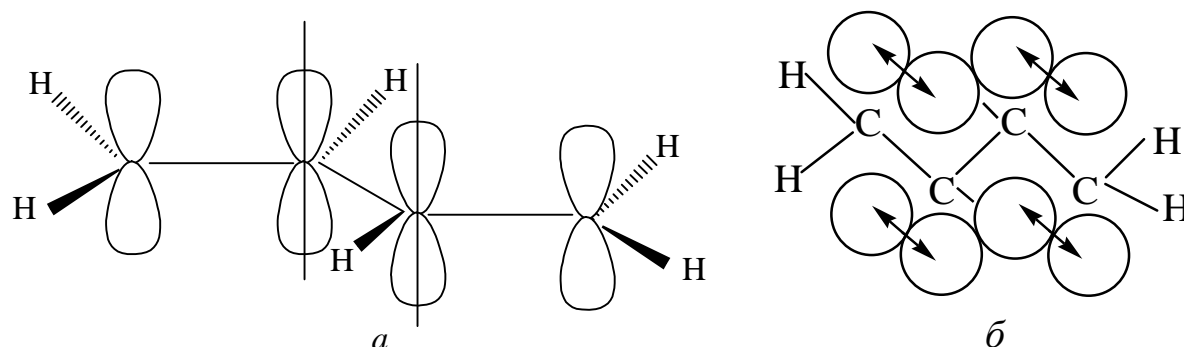


Рис. 8. Утворення зв'язків у молекулі 1,3-бутадієну: а) скелет зв'язків та атомні p -орбіталі π -зв'язків кон'югованої системи; б) перекривання p -орбіталей з утворенням двох подвійних зв'язків

При уважному розгляді структури 1,3-бутадієну помітно, що бічне перекривання може здійснюватися між усіма чотирма p -орбіталами сусідніх атомів Карбону (рис. 9). Таке перекривання зумовлює утворення чотирьох МО: двох зв'язуючих і двох антизв'язуючих (рис. 10).

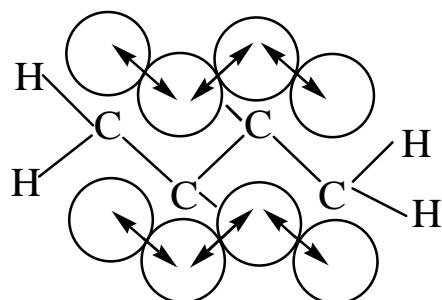


Рис. 9. Кон'югований дієн: перекривання p -орбіталей з утворенням кон'югованої системи делокалізованих π -електронів

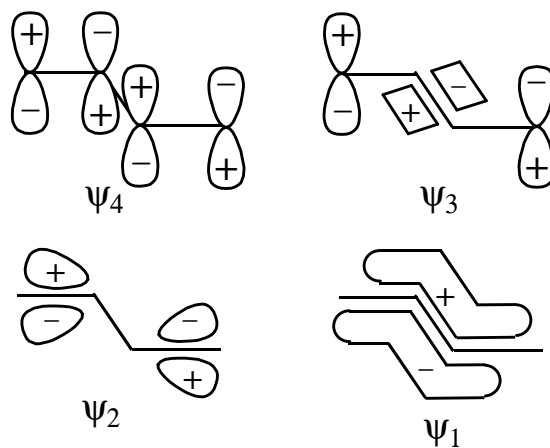


Рис. 10. Утворення делокалізованих π -МО

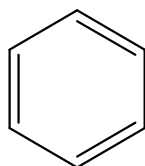
Чотири π -МО розподіляються серед усіх чотирьох атомів Карбону, вони делокалізовані на відміну від локалізованих π -МО ізольованих кратних зв'язків, які зосереджені між двома парами атомів Карбону. Усі МО, що розподілені більш ніж по двох атомах, називаються делокалізованими. Вони належать усій кон'югованій системі, а не локалізуються між парами атомів Карбону в π -зв'язках.

Енергія π -МО $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ зростає зі збільшенням кількості вузлових площин.

π -МО ψ_1 має одну вузлову площину, яка збігається з площиною молекули, де перебувають атоми Карбону і Гідрогену. У другій π -МО ψ_2 є ще одна вузлова площина, між другим і третім атомами Карбону, у третій антизв'язуючій МО ψ_3 – їх дві, і, нарешті, у четвертій МО ψ_4 – три вузлові площини порівняно з π -МО ψ_1 .

Системи із замкнутим ланцюгом кон'югації. Ароматичність.

Це сполуки, які мають закрити циклічну систему подвійних зв'язків, наприклад, бензен (за тривіальною номенклатурою – бензол).



Сучасне квантово-хімічне пояснення структури бензену полягає в тому, що кожний атом Карбону sp^2 -гібридизований, оскільки кожний атом зв'язаний з трьома іншими атомами (наприклад, в етені).

sp^2 -Гібридизовані орбіталі лежать в одній площині, а саме в площині ядер Карбону і напрямлені в бік кутів рівнобедреного трикутника (під кутом 120°).

sp^2 -Орбіталі суміжних атомів Карбону перекриваються з утворенням шести σ -зв'язків, а решта гібридизованих орбіталей (по одній на кожний атом) взаємодіють з $1s$ -орбіталами шести атомів Гідрогену. Молекула бензену плоска (всі атоми Карбону і Гідрогену лежать в одній площині). Це симетрична молекула і атоми Карбону перебувають у вершинах правильного шестикутника, кожний кут якого дорівнює 120° .

Крім уже використаних трьох атомних орбіталей, кожен атом Карбону має ще четверту орбіталь, перпендикулярну до площини ядра. Ці

p-орбіталі можуть перекриватися з *p*-орбіталями сусіднього атома Карбону (рис. 11). Внаслідок такого перекривання виникає єдина делокалізована π -система, найбільша електронна густина якої знаходиться над і під площиною σ -скелету і охоплює всі атоми Карбону циклу. π -Електронна густина рівномірно розподілена по всій циклічній системі. Всі зв'язки між атомами Карбону в бензеновому кільці мають однакову довжину 0,139 нм.

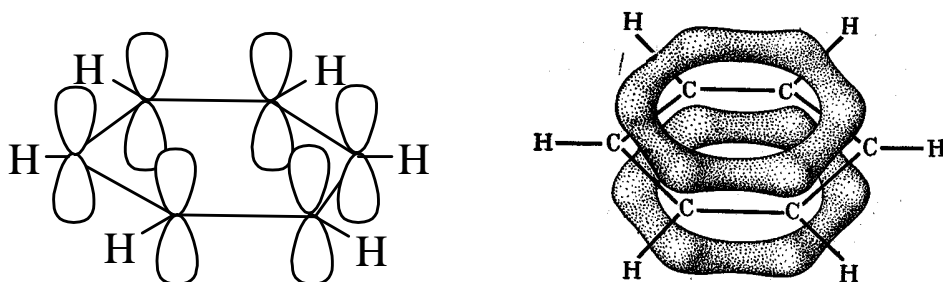


Рис. 11.

1.4. Полярні зв'язки

Якщо молекула складається з однакових атомів, то електронна хмара симетрично розташовується відносно обох ядер. Коли ж ці атоми різні, то пара електронів, яка утворює ковалентний зв'язок, зміщується до більш електронегативного атома. Електронегативність елемента є мірою його здатності притягувати електрони. Наприклад, σ -зв'язок між атомами Карбону та Хлору: на σ -МО перебувають два електрони, по одному електрону від кожного атома. Атом Хлору притягує електрони сильніше, ніж атом Карбону, тому що більш електронегативний. Внаслідок цього σ -МО деформується, густина заряду біля атома Хлору вища, ніж біля атома Карбону і пара електронів зв'язку зміщена у бік атома Хлору. Зв'язок стає несиметричним і виникає електричний диполь



Такі зв'язки називають полярними (полярні атомні зв'язки, атомні зв'язки з частково іонним характером). Для позначання полярності використовують символи $\delta+$ або $\delta-$ (дельта), які означають часткові позитивний або негативний заряди.

Величину електронегативності можна оцінити виходячи з того, що енергія зв'язку залежить від різниці електронегативностей атомів, що

утворюють цей зв'язок. Енергія зв'язку тим більша, а зв'язок відповідно тим міцніший, чим він менше полярний, чим менша різниця електронегативностей сполучених атомів.

Л. Полінг (1939 р) прийняв електронегативність Флуору (найбільш електронегативний елемент) за 4,0 і обчислив значення електронегативності інших елементів. Ним була запропонована шкала електронегативностей:

Елемент	K	Na	Li	Mg	Al	Si	H	C	S	N	Cl	Br	I	O	F
Електро- негатив- ність	0,8	0,9	1,0	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5 2,62 2,75	2,5	3,0	3,0	2,8	2,5	3,5	4,0

Електронегативність елементів збільшується в рядах періодичної системи зліва направо. Оскільки заряд ядра атома у цьому разі збільшується, а кількість електронних оболонок залишається незмінною, то сила притягання зовнішніх електронів до ядра зростає. У групах періодичної системи елементів електронегативність зменшується зверху вниз, оскільки збільшення кількості електронних оболонок зумовлює збільшення атомного радіуса і більше екранування ядра атома від зовнішніх валентних електронів.

Зв'язок між sp^3 -гібридизованим атомом Карбону та атомом Гідрогену внаслідок незначної різниці їх електронегативностей є малополярним, причому на атомі Карбону зосереджено невеликий негативний заряд. Електронегативність атома Карбону збільшується в ряду: $sp^3 < sp^2 < sp$.

Зв'язок С-Н в етині більш полярний, ніж в етані. У подвійних зв'язках π -електрони зміщуються до більш електронегативного атома. Розподіл зарядів полярного зв'язку вимірюється електричним дипольним моментом m , який визначається за рівнянням

$$m = q \cdot l,$$

де q – величина заряду кожного атома;

l – відстань між зарядами ($q = 1,6 \cdot 10^{-10}$ Кл, $l = 10^{-10}$ м).

Дипольний момент m виражається в дебаях (Д).

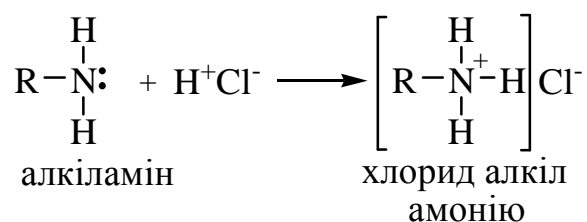
$1\text{Д} = 3,35 \cdot 10^{-30}$ Кл·м (кулон-метр). Диполь позначається символом „ \rightarrow ” (від позитивного кінця диполя до негативного).

Полярність зв'язків безпосередньо пов'язана з хімічними та фізичними властивостями сполук.

Сполуки з полярними зв'язками добре розчиняються в полярних розчинниках, особливо у випадках, коли можуть утворювати з ними водневі зв'язки (спирт, вода), а сполуки з неполярними зв'язками добре розчиняються в неполярних розчинниках. Іонний зв'язок є граничним станом полярного зв'язку.

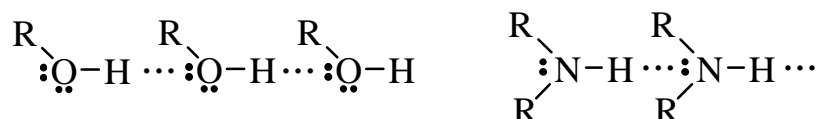
1.5. Донорно-акцепторні зв'язки

Ковалентний зв'язок між атомами виникає внаслідок перекривання двох напівзаповнених атомних орбіталей. Проте, зв'язок може утворитися при перекриванні однієї цілком заповненої і другої вакантної (незаповненої) атомних орбіталей, тобто один із партнерів повністю віддає свої електрони для утворення зв'язку. Партнер, який віддає пару електронів для утворення зв'язку, є донором пари електронів (ДПЕ), той, що приймає, – акцептором пари електронів (АПЕ). Оскільки в цілому ДПЕ і АПЕ утворюють нейтральну частинку, то в молекулі є два протилежні за знаком центри. Позитивний зосереджений на ядрі ДПЕ, негативний на атомі АПЕ

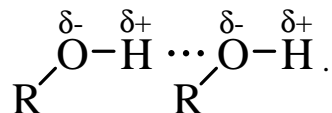


1.6. Водневі зв'язки

Атоми Гідрогену, сполучені з атомами Нітрогену або Оксигену, здатні взаємодіяти з вільними парами елементів інших атомів (Нітрогену, Оксигену, Хлору, Сульфурі) з утворенням слабких зв'язків.



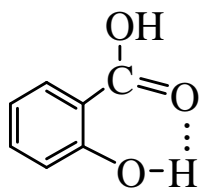
Енергія водневого зв'язку невелика і становить 10-40 кДж·моль⁻¹, що значно менше енергії хімічних зв'язків. Водневі зв'язки позначають трьома крапками. Сили притягання мають переважно електростатичний характер, оскільки зв'язок, наприклад О-Н, полярний



Рідини, молекули яких утримуються разом водневими зв'язками, називають асоційованими рідинами, їх аномальні високі температури кипіння зумовлені більшою енергією, яка потрібна для розриву водневих зв'язків.

Розчинність, наприклад, нижчих спиртів у воді зумовлена водневими зв'язками, які можуть існувати між молекулами спирту і води.

Водневі зв'язки можуть бути і внутрішньомолекулярними, як, наприклад, в саліциловій кислоті:



2. ЯКІСНІ СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ БУДОВОЮ І РЕАКЦІЙНОЮ ЗДАТНІСТЮ

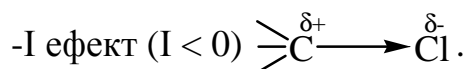
2.1. Електронні ефекти

Реакційна активність органічних сполук залежить не тільки від валентного стану Карбону в сполуках, але й від природи електронних ефектів замісників при атомі Карбону або при інших атомах органогенах. Електронні ефекти поділяють на два типи.

Індукційний ефект – це зміщення електронної густини від менш електронегативного атома до більш електронегативного по σ -зв'язку. Внаслідок індукційного ефекту один з атомів набуває надлишковий негативний заряд, а другий – надлишковий позитивний заряд. Індукційний

ефект позначається літерою I_{ef} і стрілкою „ \rightarrow ”, яка показує напрямок зміщення електронної густини.

Замісник (атом або група атомів), який притягує пару електронів σ -зв'язку сильніше, ніж атом Гідрогену, має негативний індукційний ефект



У випадку, коли замісник відштовхує електронну пару σ -зв'язку сильніше, ніж атом Гідрогену, йдеться про позитивний індукційний ефект

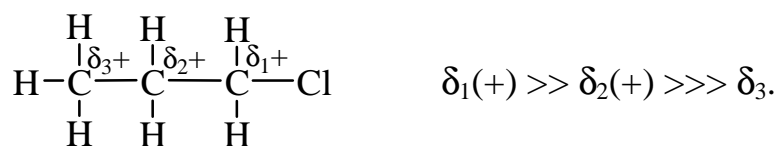
$+I$ ($I > 0$) $\xrightarrow{\delta^-} \text{C} \longleftarrow \text{Na}$. Умовно індукційний ефект атома Гідрогена дорівнює 0.

Мезомерний ефект (ефект кон'югації) також є результатом перерозподілу електронної густини від менш електронегативного атома до більш електронегативного через π -електрони.

$\xrightarrow{\delta^+} \text{C}=\text{O}^{\delta^-}$. Мезомерний ефект позначається літерою M та загнутою стрілкою „ \curvearrowright ”, яка показує напрямок зміщення електронної густини. Якщо $M > 0$, то електронна густина зміщується в бік атома Карбону, $M < 0$, то навпаки.

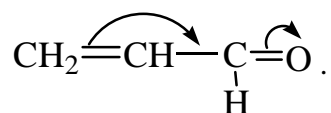
2.2. Порівняльна характеристика електронних ефектів

Індукційний ефект передається на сусідні зв'язки, однак цей ефект ”загасає” уздовж ланцюга і для віддалених зв'язків не виявляється.



Мезомерний ефект на відміну від індукційного ефекту розповсюджується ланцюгом кон'югованих кратних зв'язків.

Кон'юговані кратні зв'язки це такі зв'язки, коли два атоми Карбону, від кожного з яких виходять подвійні зв'язки, сполучені простим σ -зв'язком



В цьому випадку розподіл зарядів в залежності від природи реагента може бути



(хвилястою лінією позначено розрив зв'язку).

Якщо в одній сполуці мають місце індукційний та мезомерний ефекти, то останній в багатьох випадках переважає над індукційним ефектом. Реакційна активність визначається переважно мезомерним, а не індукційним ефектом.

3. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦІЙ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

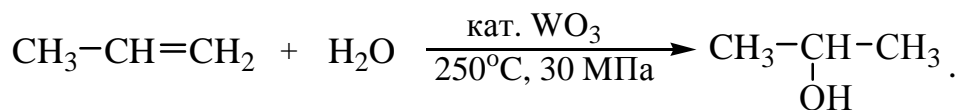
3.1. Відмінності між органічними і неорганічними реакціями

Реакції органічних сполук мають специфічні відмінності від неорганічних:

1. Неорганічні сполуки реагують, як правило, у вигляді іонів, тому перебіг реакцій дуже швидкий, майже миттєвий, і переважно за звичайних умов. Органічні сполуки реагують зазвичай у вигляді молекул, при цьому руйнуються одні ковалентні зв'язки і утворюються інші, що вимагає значно довшого часу (кілька годин, а інколи і діб), підвищення температури, тиску, або ж застосування каталізаторів.
2. При контакті органічних речовин можливий одночасний перебіг кількох реакцій, з яких та чи інша може переважати залежно від умов, тобто регулюючи умови, можна досягти переважно перебігу бажаної в даному випадку реакції.
3. Наслідком наявності паралельного перебігу кількох реакцій є зазвичай досить низький вихід кінцевого продукту, тоді як у неорганічних реакціях вихід становить 100%.

Зазначені особливості органічних реакцій визначають і спосіб їх запису. Здебільшого для цього застосовується не рівняння, а схеми реакцій, в яких основна увага приділяється не стехіометричним

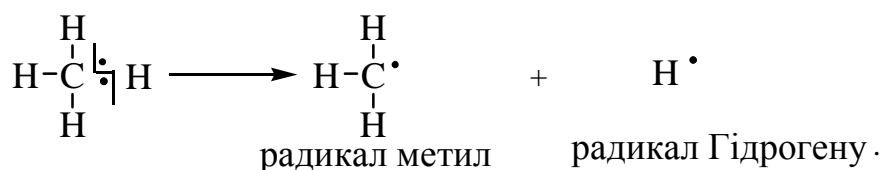
співвідношенням, а умовам реакцій, тобто способу їх проведення, як, наприклад:



3.2. Проміжні частки

Обов'язковою умовою перебігу тієї чи іншої хімічної реакції є руйнування старих зв'язків в реагуючих молекулах і тільки після цього утворення нових. Руйнування старих ковалентних зв'язків принципово може перебігати двома способами – гомогенним і гетерогенним.

При гомогенному розриві зв'язуюча пара електронів рівномірно розподіляється між двома атомами. У цьому випадку утворюються дві проміжні частки, які містять по одному неподіленому електрону. Вони називаються радикалами.



Органічні радикали (алкіли) – це незаряджені частки, які мають неподілений електрон при атомі Карбону.

Будова радикалів за Льюїсом

Встановлено, що в радикалах атом Карбону знаходиться в стані sp^2 -гібридизації. Тому в одній площині у будь-якому радикалі містяться при "радикальному" атомі Карбону три σ -зв'язки під кутом 120° і негібридизована p -орбіталь, яка має неподілений електрон.

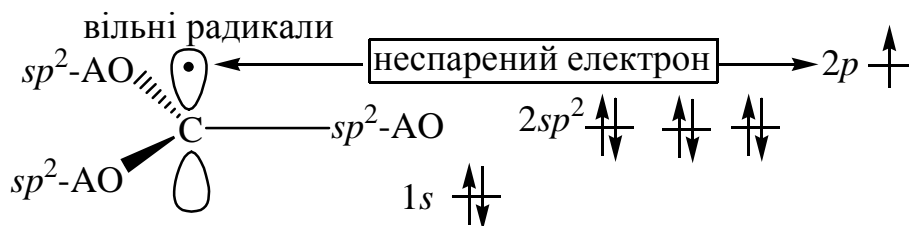


Рис. 13. Розподіл валентних електронів в радикалі

При гетерогенному розриві зв'язку зв'язуюча пара електронів залишається при одному з атомів, між якими руйнується зв'язок. Цей атом набуває негативний заряд, а інший атом – позитивний заряд.

У багатьох випадках можуть утворюватись карбкатиони або карбаніони.

Карбкатион – це проміжна частка, яка має позитивний заряд на атомі Карбону.

Будова карбкатиона за Льюїсом

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}^+ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ В карбкатионі атом Карбону має три зв'язуючі пари електронів (три ковалентних зв'язки) і має також одиничний позитивний заряд.

Орбітальна (просторова) будова карбкатиона визначається тим, що в карбкатионі позитивно заряджений атом Карбону знаходиться в стані sp^2 -гібридизації. Тому карбкатион має плоску будову. В одній площині знаходяться 3σ -зв'язки, а перпендикулярно до неї розташована негібридизована $2p$ -орбіталь, яка не має електронів.

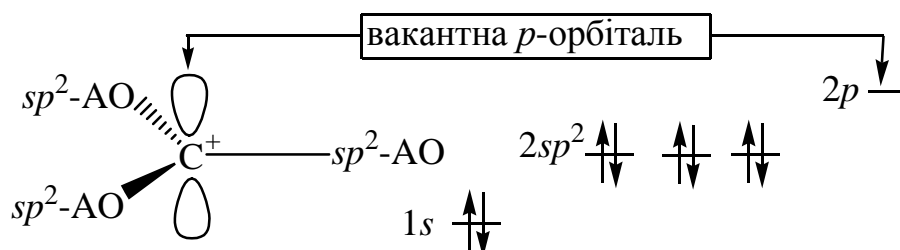


Рис. 14. Розподіл валентних електронів в карбкатионі

Карбаніон – проміжна частка, яка має на атомі Карбону одиничний негативний заряд. За Льюїсом карбаніон має таку будову:

$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{H}_3\text{C} : \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}^- \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ тобто в карбаніоні атом Карбону має 3 зв'язуючі електронні пари і одну неподілену (незв'язуючу) пару електронів, а також одиничний негативний заряд.

Орбітальна (просторова) будова карбаніону визначається тим, що негативно заряджений атом Карбону знаходиться в стані sp^3 -гібридизації. Тому карбаніон має просторову тетраедричну будову. Негативно заряджений атом Карбону містить три ковалентні зв'язки, які спрямовані до вершини тетраедра, а також незв'язуючу sp^3 -орбіталь, яка має теж такий

напрямок. На цій орбіталі знаходяться два неподілені (незв'язуючі) електрона.

Карбаніони бувають насиченими і ненасиченими.

Насичені знаходяться в стані sp^3 -гібридизації з вільною електронною парою, розташованою на вакантній орбіталі.

Ненасичені знаходяться в стані sp^2 -гібридизації (вінілові карбаніони). Вони є площинними і мають вільну електронну пару на вакантній орбіталі.

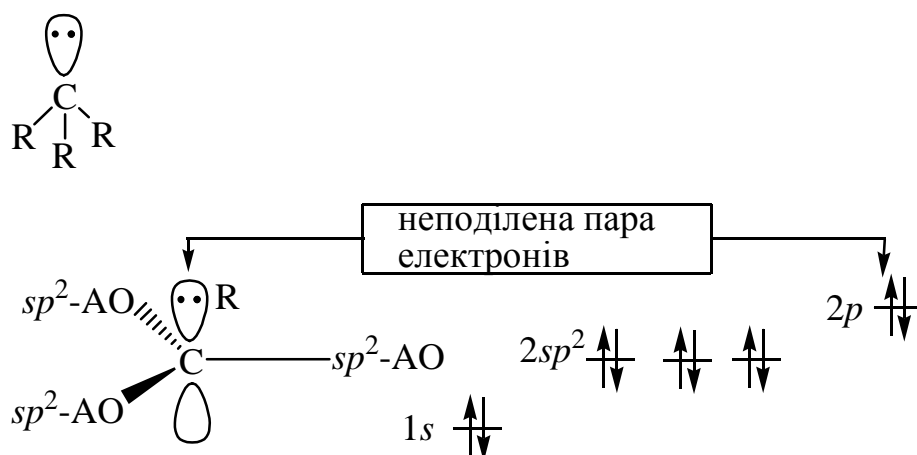


Рис. 15. Розподіл валентних електронів в карбаніоні

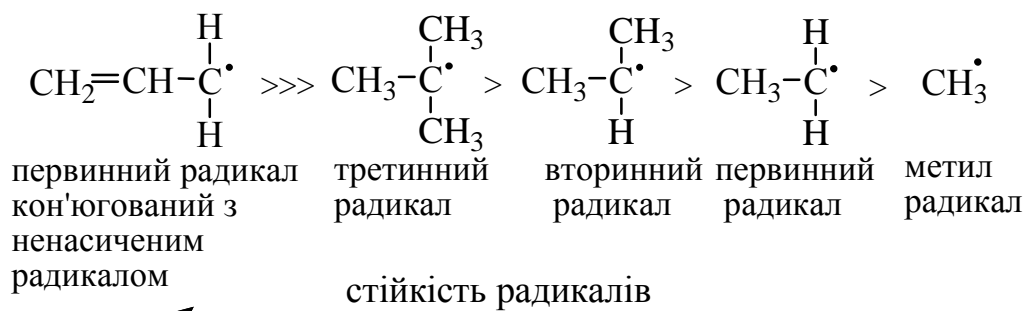
3.3. Стійкість проміжних часток

Напрямок та швидкість перебігу органічних реакцій в значній мірі визначається стійкістю проміжних часток, які утворюються. Чим більша стійкість, тим вірогідніше перетворення і тим енергійніше воно протікає.

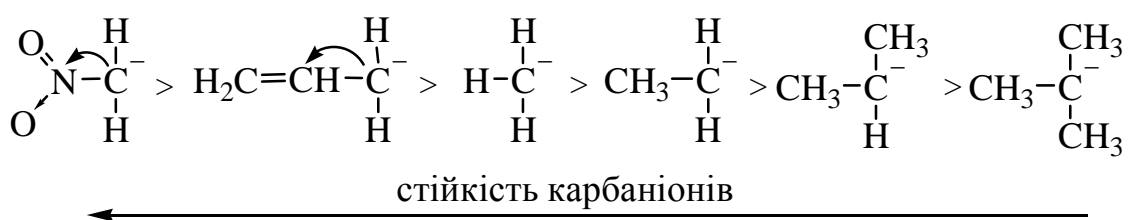
Проміжні частки дуже нестійкі. Невелика сталість радикалів забезпечується неподіленим електроном на негібридизованій $2p$ -орбіталі атома Карбону; карбкатионів – наявністю надлишку позитивного заряду; а карбаніонів – надлишку негативного заряду на атомі Карбону. Тому, чим більше делокалізовані (розподілені) між різними атомами неподілений електрон радикала, позитивний заряд карбкатиона і негативний заряд карбаніона, тим більшу стійкість повинна мати відповідна проміжна частка. У випадку радикала заміна атома Гідрогену в ньому на різні замісники спричиняє підвищення стійкості. Особливо сильно підвищується стійкість радикала, якщо замінити атом Гідрогену

ненасиченим радикалом, у якого sp^2 -гібридизований атом Карбону сполучено з "радикальним" атомом Карбону.

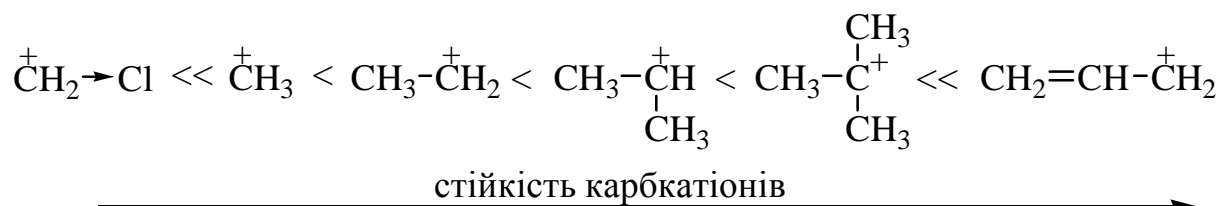
В цьому випадку дві негібридизовані p -орбіталі sp^2 -гібридизованого атома Карбону ненасиченого радикала та sp^2 -гібридизованого атома Карбону радикала призводять до ще більшої делокалізації неподіленого електрона радикала. Таким чином, стійкість радикалів можна зобразити таким рядом:



Якщо у карбаніона замінити атом Гідрогену на будь-який замісник з позитивним індукційним ефектом, то негативний заряд на атомі Карбону підвищується і стійкість зменшується, а якщо на замісник з негативним електронним ефектом, то негативний заряд на атомі Карбону зменшиться, а стійкість зросте. І в цьому випадку ефект кон'югації переважає індукційний.

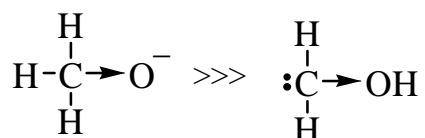


Якщо в карбкатионі замінити атом Гідрогена на замісник з позитивним електронним ефектом, то позитивний заряд зменшується, а стійкість зростає, з негативним – заряд зростає, а стійкість зменшується. І в цьому випадку ефект кон'югації переважає індукційний.

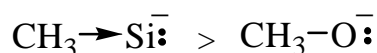


В більшій мірі, ніж природа замісників, на стійкість проміжних часток впливає природа атома, який визначає проміжну частку.

Якщо збільшується електронегативність атома, то зростає й стійкість карбаніонів, а карбкатионів зменшується. Зменшення електронегативності атома призводить до зростання стійкості карбкатионів і зменшення стійкості карбаніонів.



На стійкість проміжних заряджених часток в більшій мірі, ніж електронегативність, впливає розмір атома (заряд ядра атома).



Таким чином стійкість карбаніонів збільшується в періоді зліва направо, а в групі – зверху вниз.

Чим більша електронегативність елемента, тим сильніше він утримує неподілені електрони. Тому, в періоді зростання електронегативності призводить до збільшення стійкості аніона. У межах групи, чим більший заряд ядра, тим легше йому утримувати надлишковий електрон аніона. Тому, в межах групи стійкість аніону зменшується, але, чим менша електронегативність і заряд ядра, тим легше втрачається електрон і є стійкішим аніон.

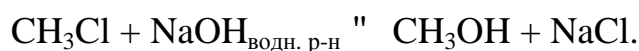
Стійкість карбкатионів змінюється навпаки, в періоді зростає зправа наліво, а в групі знизу угору.

3.4. Класифікація хімічних реакцій

Реакції органічних сполук поділяються за різними признаками:

I. За типом реакцій:

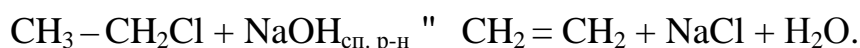
1. Заміщення – позначається індексом S.



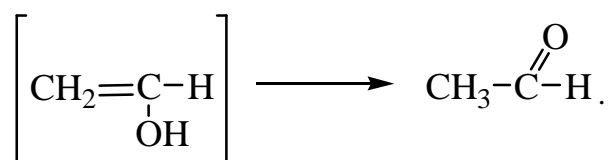
2. Приєднання – позначається індексом А.



3. Відщеплення або елімінування – позначається індексом Е.



4. Перегрупування



II. За механізмом реакції поділяються на:

1. Радикальні – позначаються індексом S_R (реакції радикального заміщення). Внаслідок симетричного роз'єднання електронної пари ковалентного зв'язку утворюються частинки з неспареними електронами (так звані вільні радикали).



Механізм реакції:

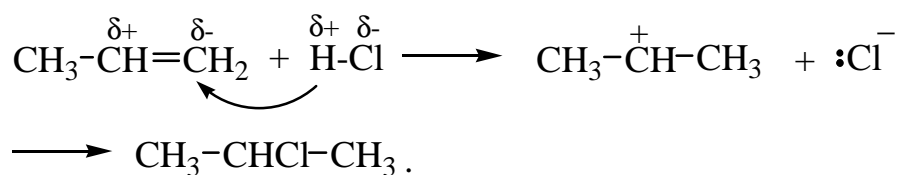


2. Електрофільні – позначаються індексом A_E (реакція електрофільного приєднання).

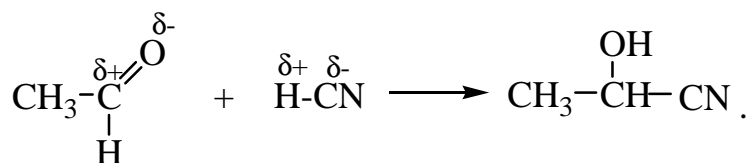
Атом Карбону з частковим негативним зарядом атакується позитивно зарядженою частинкою реагента, при цьому утворюється проміжна частка, яка називається катіоном:



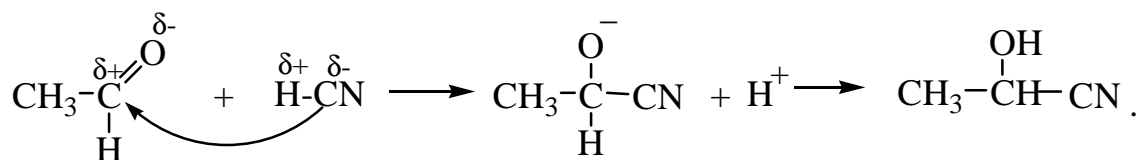
Механізм:



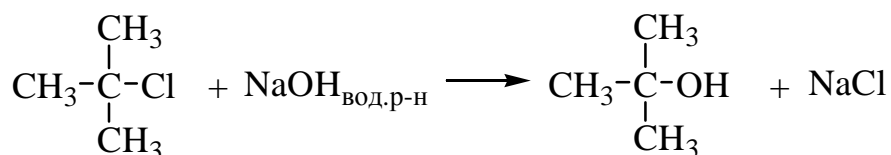
3. Нуклеофільні – позначаються індексом S_N. Атом Карбону з частковим позитивним зарядом атакується негативно зарядженою частиною реагента.



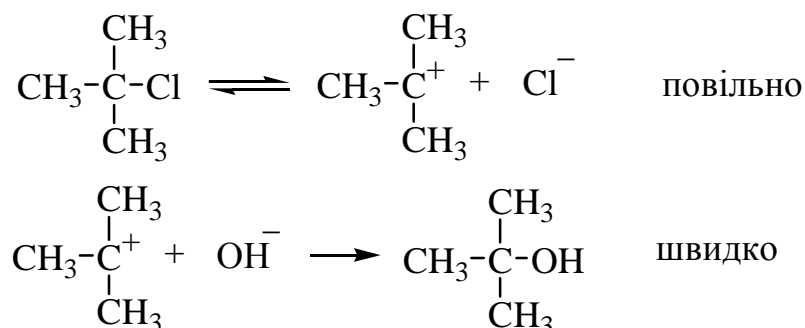
Механізм:



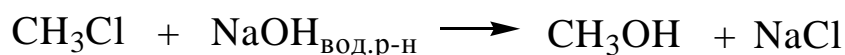
III. За порядком реакції. Порядок реакції визначається числом молекул (або частинок) в лівій частині рівняння найбільш повільної стадії реакції.



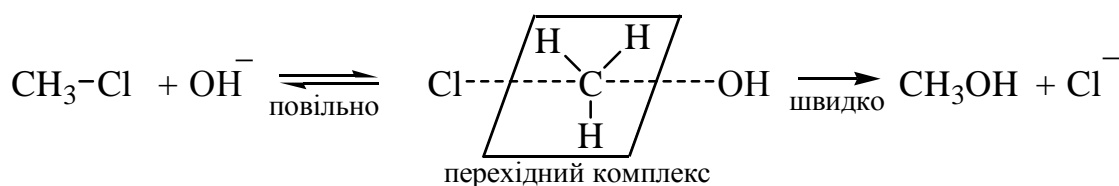
Механізм:



– реакція нуклеофільного заміщення першого порядку позначається індексом S_{N1}.



Механізм:

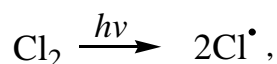


Реакція нуклеофільного заміщення другого порядку позначається S_{N2} .

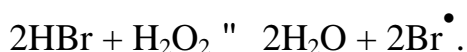
3.5. Класифікація реагентів

Всі реагенти розподіляють на радикальні, електрофільні та нуклеофільні.

Радикальними називають реагенти, які під зовнішнім впливом або під впливом каталізаторів утворюють радикали.



$h\nu$ - квант сонячної енергії, або УФ-випромінювання.

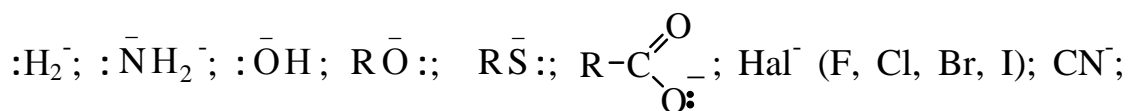


Електрофільні реагенти – це електроноакцепторні частинки, що мають незаповнені валентні орбіталі, тобто повний або частковий позитивний заряд. До них належать такі електрофіли:

H^+ ; H_3O^+ ; HNO_3 ($\overset{+}{\text{N}}\text{O}_2$); H_2SO_4 ($\overset{+}{\text{S}}\text{O}_3$); HNO_2 ($\overset{+}{\text{N}}\text{O}$); BF_3 ; AlBr_3 ; Br_2 ($\text{Br}_2 + \text{AlBr}_3 \rightleftharpoons \text{Br}^+ + \text{[AlBr}_4\text{]}^-$) тощо.

Нуклеофільними називають реагенти, які містять на одному з атомів одиничний або надлишковий негативний заряд і обов'язково неподілену пару електронів, яку він може віддати при утворенні нового зв'язку.

До них належать такі нуклеофіли:



HSO_3^- ; HSO_4^- тощо.

Нуклеофільні агенти найчастіше беруть участь у реакціях заміщення (S_N), а електрофільні вступають як у реакції заміщення (S_E), так і приєднання (A_E).

3.6. Кислотно-основні властивості органічних сполук

Визначення кислот і основ, яке встановлено відповідно до теорії електрофільної дисоціації Арреніуса, призвело до деяких труднощів. За С. Арреніусом підсилення кислотних властивостей обумовлено тільки тими атомами Гідрогену, які присутні в розчині у вигляді іонів.

Відповідно з цією теорією, основа це речовина, яка під час дисоціації утворює гідроксид-іони OH^- і нейтралізує розчин кислоти за реакцією:



Чи слід відносити чистий Гідроген хлорид, який не проводить електричний струм, до кислот. Або він стає кислотою лише в присутності води. Розчин етилату натрію $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ в етанолі має властивості сильної основи, хоча містить не іони OH^- , а $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$. Такі основи як NH_3 краще нейтралізують кислоти, приєднуючи протон, ніж основи, які містять гідроксид-іони:



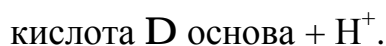
Дослідження, які були виконані, поставили під сумнів існування іона Гідрогену у розчині у вигляді H^+ . Діаметр протона дуже малий. Тому електричне поле біля протону настільки інтенсивне, що він притягує до себе будь-які молекули, які містять неподілені пари електронів. Це, наприклад, молекули H_2O .

Спектроскопічними вимірами визначено, що реакція $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ супроводжується виділенням 1300 кДж/моль. Така велика екзотермічність реакції є доказом того, що не може існувати у розчині негідратований протон. В етанолових розчинах він є присутнім у вигляді $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$, а в розчині амоніаку як NH_4^+ .

Те що протон не існує в розчині, зробило необхідним переглянути поняття кислоти. Найкраще визначення кислот і основ незалежно один від одного запропонували Лоурі і Бренстед в 1923 р.

Кислота – це сполука, яка здатна передати протон іншій сполуці, а основа – приєднати протон.

Ці умови записують у вигляді співвідношення:



Але це співвідношення не характеризує дійсну реакцію тому, що протон в розчинах не існує. Кислоту і основу, які пов'язані наведеним співвідношенням, називають поєднаними (сполученими).

Якщо кислота 1 D сполучена основі 1 + H^+ і основа 2 + H^+ D сполучена кислоті 2, то реакцію між кислотою і основою можна записати у вигляді:

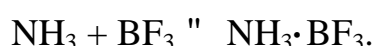
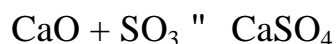
кислота 1 + основа 2 D сполучена основа 1 + сполучена кислота 2.

Кислота 1 перетворюється в сполучену з нею основу, а основа 2 перетворюється в сполучену з нею кислоту.

Рівновага завжди зміщується в бік утворення більш слабкої кислоти і більш слабкої основи. Сила кислот і основ визначається їх константами дисоціації. В сполученій парі чим сильніша кислота, тим слабкіша основа і навпаки.

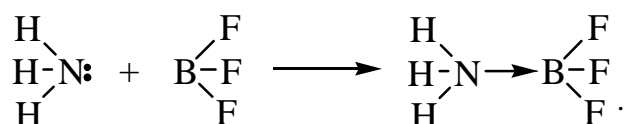
В органічній хімії особливе значення мають так звані СН-кислоти, в яких атом Гідрогену пов'язаний з атомом Карбону. Кислотність такого атома Гідрогену зростає під час відповідного заміщення у атома Карбону.

Однак існують реакції, які в повному розумінні повинні відноситись до кислотно-основних, але вони не підпадають під визначення Бренстеда-Лоурі. Наприклад, такі взаємодії:



Для опису реакцій подібного типу Льюїс (1930-1940 рр.) запропонував нове визначення кислот і основ. Згідно з його визначенням: кислотно-основні реакції – це взаємодія, в якій неподілена пара електронів молекули основи приєднується до молекули кислоти, внаслідок чого виникає ковалентний зв'язок.

Наприклад,



NH_3 – основа, BF_3 – кислота. Визначення основи, яке дав Льюїс, включає основи Бренстеда-Лоурі, тому що частинка з неподіленою електронною парою приєднує протон кислоти Бренстеда-Лоурі. Такі кислоти Льюїса, як

BF_3 і SO_3 не відносяться до кислот Бренстеда-Лоурі, а такі кислоти, як HCl , H_2SO_4 і CH_3COOH не є кислотами Льюїса.

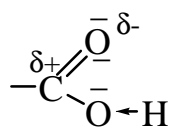
Теорія Льюїса дуже близька до теорії Бренстеда-Лоурі, але відрізняється вона тим, що є більш загальною, тому що до кислот відносяться не тільки сполуки, які відщеплюють протон, але й кожна електроннодефіцитна частинка (ZnCl_2 , AlCl_3 , BF_3 т.і.). За Льюїсом кислотою може бути кожна сполука, частинка якої здатна приєднати іншу частинку з вільною електронною парою, а основою – кожна сполука, частинка якої здатна надати цю пару електронів.

Тому кислоти Льюїса називають акцепторами, а основи – донорами.

Теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі дозволяє кількісно визначити їх силу, а теорія Льюїса не може цього зробити.

Сила кислоти буде тим більшою, чим менш міцним є зв'язок атома Гідрогену з залишком (тобто, чим більше полярність зв'язку) і чим більша стабільність кислотного залишку. Наприклад: розглянемо кислотність атома Гідрогену в карбоксилі. Зв'язок $\text{O}-\text{H}$ в $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ поляризований тому, що Оксиген більш електронегативний елемент, ніж Гідроген.

Ця поляризація збільшується негативним індукційним ефектом (I_{ef}) карбоксильного атома Карбону, який має частковий позитивний (+) заряд



Справедливим буде загальне правило:

якщо система, яка виникає під час відщеплення протону, стабілізована розподіленням (делокалізацією) заряду, то таке відщеплення відбувається порівняно легко. Це тому феноли є більш сильними кислотами, ніж спирти.

Сила основи буде тим більшою, чим менш міцним є зв'язок з атомом у вільної електронної пари, яка атакується протоном.

Частинки називаються амфотерними, якщо містять атом Гідрогену і атом з вільними електронними парами, а також мають властивості, як кислот, так і основ.

Величини pK_a для кислот різних типів наведені у табл. 4.

Таблиця 4

Величини рКа для кислот різних типів

№	Кислота	Основа	рКа
1	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10
2	HI	I ⁻	-10
3	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-9
4	HBr	Br ⁻	-9
5	HCl	Cl ⁻	-7
6	ArSO ₂ OH	ArSO ₂ O ⁻	-6,5
7	HC(CN) ₃	(CN) ₃ C ⁻	-5
8	Ar ₃ NH ⁺	Ar ₃ N	-5
9	H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1,74
10	HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1,4
11	Ar ₂ NH ₂ ⁺	Ar ₂ NH	1
12	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1,99
13	HF	F ⁻	3,17
14	HNO ₂	NO ₂ ⁻	3,29
15	ArNH ₃ ⁺	ArNH ₂	3-5
16	ArNR ₂ H ⁺	ArNR ₂	3-5
17	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	4-5
18	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,35
19	H ₂ S	HS ⁻	7,00
20	ArSH	ArS ⁻	6-8
21	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	9
22	NH ₄ ⁺	NH ₃	9,24
23	ArOH	ArO ⁻	8-11
24	R-CH ₂ -NO ₂	R- $\overset{-}{\text{C}}$ HNO ₂	10
25	R ₃ NH ⁺	R ₃ N	10-11
26	R-SH	RS ⁻	10-11

Продовження табл. 4

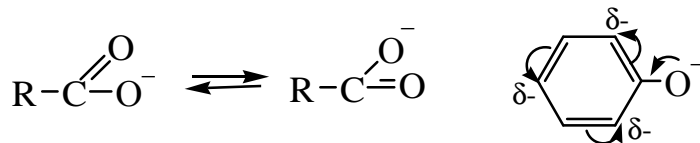
№	Кислота	Основа	pKa
27	NC-CH ₂ -CN	NC- \bar{C} H-CN	11
28	CH ₃ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-CH ₂ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-OR	CH ₃ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C- \bar{C} H- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-OR	11
29	RO- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-CH ₂ - $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-OR	RO- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C- \bar{C} H- $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C-OR	13
30	H ₂ O	OH ⁻	15,7
31	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	16
32	R-CH ₂ OH	R-CH ₂ O ⁻	16
33	R ₂ CHOH	R ₂ CHO ⁻	16,5
34	R ₃ COH	R ₃ CO ⁻	17
35	R-C $\overset{\text{O}}{\parallel}$ -NH ₂	R-C $\overset{\text{O}}{\parallel}$ - \bar{N} H	17
36	CH≡CH	CH≡C ⁻	25
37	H ₂	H ⁻	35
38	NH ₃	NH ₂ ⁻	38
39	CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CH ⁻	44
40	CH ₄	CH ₃ ⁻	48
41	CH ₃ -CH ₃	CH ₃ -CH ₂ ⁻	50
42	(CH ₃) ₂ CH ₂	(CH ₃) ₂ \bar{C} H	51
43	(CH ₃) ₃ CH	(CH ₃) ₃ C ⁻	≈52

Стабілізація аніона за рахунок кон'югації

Характерним прикладом дії цього фактора в групі ОН-кислот є підвищення кислотності карбонових кислот R-COOH порівняно зі спиртами R-OH. Це пояснюється утворенням під час дисоціації карбонових кислот карбоксилат-іонів RCOO⁻, які є найбільш стабільними з органічних аніонів.

В карбоксилат-іоні негативний заряд за рахунок *p*, *π*-кон'югації розподілений порівно поміж двох атомів Оксигену і тому менш

концентрований, ніж в алкоксид-іоні RO^- . В свою чергу, феноли за кислотністю значно переважають аліфатичні спирти внаслідок того, що у сполученій основі фенолу, феноксид-іоні $C_6H_5O^-$, негативний заряд делокалізований за участю атомів Карбону бензенового кільця.



Вплив органічного радикала, пов'язаного з кислотним центром

При однаковій природі атома в кислотному центрі на кислотність більше впливає будова пов'язаного з ним радикала. Незалежно від механізму передачі електронного впливу замісника (індукційного або мезомерного), в радикалі електроноакцепторні замісники сприяють делокалізації негативного заряду, стабілізують аніони і таким чином збільшують кислотність. Електронодонорні замісники, навпаки, її знижують.

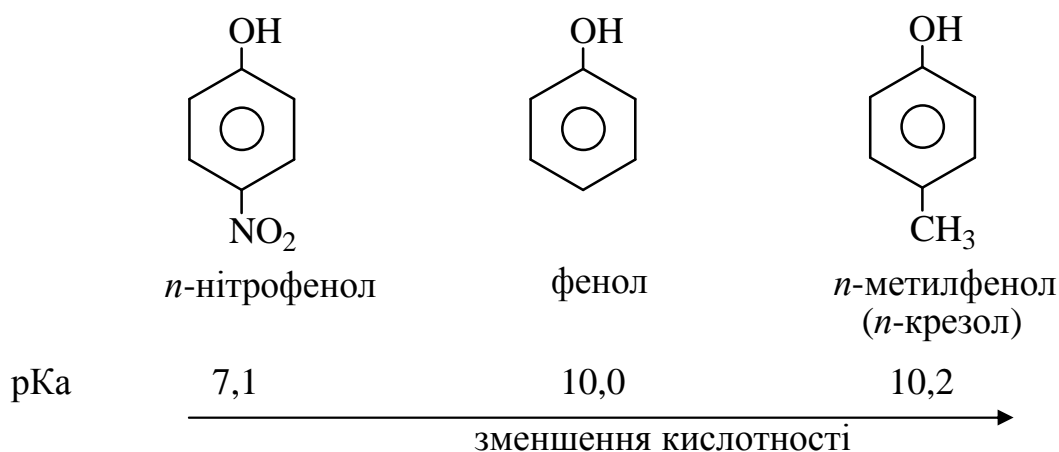
Наприклад, введення в молекулу етанової (оцтової) кислоти електроноакцепторних атомів Хлору, які проявляють $-I_{\text{эф}}$, різко збільшується кислотність хлорозаміщених етанових кислот.

	CH_3COOH	$ClCH_2COOH$	$Cl_2CHCOOH$	Cl_3COOH
	етанова (оцтова) кислота	монохлор- етанова кислота	дихлор- етанова кислота	трихлор- етанова кислота
pKa	4,76	2,86	1,29	0,65
підвищення кислотності				

Переміщення галогену з α -положення в β -положення по відношенню до карбоксильної групи і далі призводить до зменшення кислотності, що пов'язано з поступовим згасанням індукційного ефекту галогену в міру того, як він віддаляється від кислотного центра.

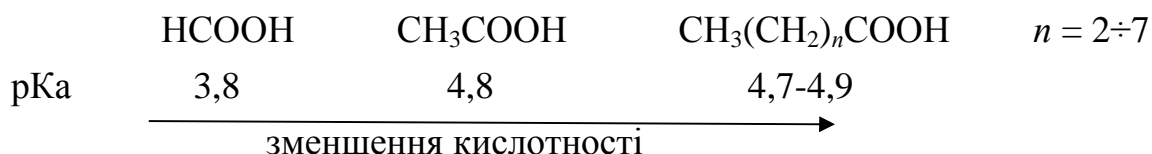
	$CH_3-CH_2-\overset{Cl}{\underset{ }{CH}}-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	$CH_3-\overset{Cl}{\underset{ }{CH}}-CH_2-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	$ClCH_2-CH_2-CH_2-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$	$CH_3-(CH_2)_2-\overset{O}{\parallel}{C}-OH$
	α -хлорбутанова (масляна) кислота	β -хлорбутанова кислота	γ -хлорбутанова кислота	бутанова кислота
pKa	2,84	4,06	4,52	4,80
зменшення кислотності				

В ароматичному ряді (як і в аліфатичному) електронодонорні замісники зменшують кислотність фенолів і ароматичних кислот, а електроноакцепторні – збільшують. Найбільший вплив мають замісники, які знаходяться в *o*- і *n*-положеннях ароматичного кільця. Наприклад, *n*-нітрофенол виявляє більші кислотні властивості порівняно з фенолом, у якого вони виражені більше, ніж у *n*-крезола.



Електроноакцепторні замісники спричиняють значне збільшення кислотності, навіть СН-кислот: уведення трьох атомів Хлору в молекулі метану (pKa = 40) спричиняє зміну pKa майже на 25 одиниць – у хлороформі CHCl₃ pKa = 15,7.

В аліфатичних кислотах при переході від першого гомолога до наступних кислотність зменшується незначно.

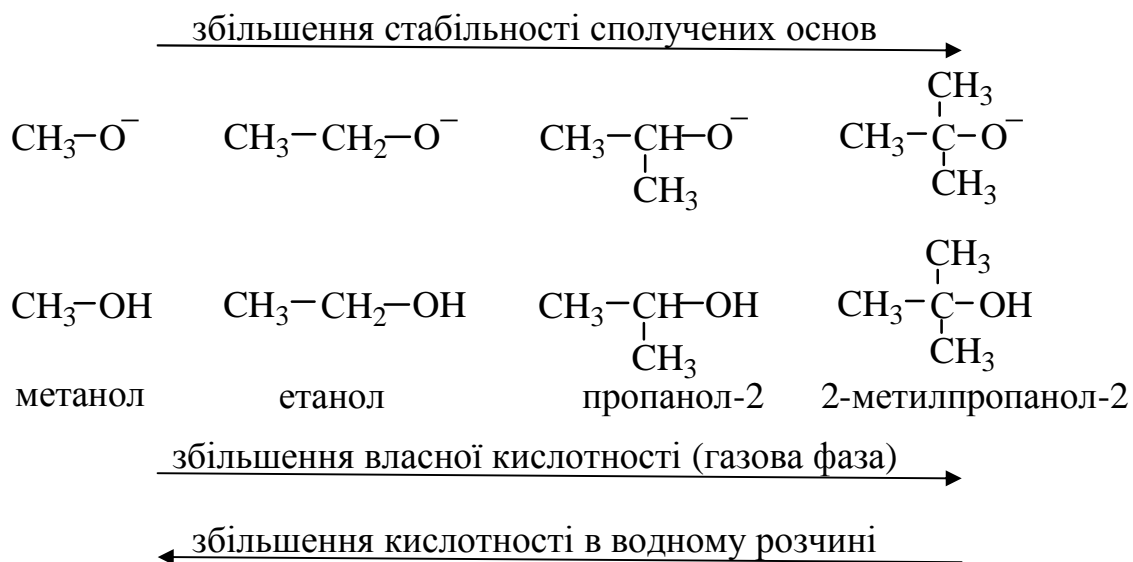


Вплив розчинника

Стабільність аніона суттєво залежить від його сольватації в розчині: чим більша сольватація іона, тим він стійкіший. В загальному випадку сольватація тим більша, чим менші розмір іона і делокалізація в ньому заряду.

Істинна ("абсолютна") кислотність сполук може визначатися в газовій фазі, де виключено вплив розчинника. Наприклад, в ряду аліфатичних спиртів їх власна кислотність зростає з підвищенням довжини і особливо розгалуження алкільного радикала. Це пов'язано зі зростанням

стабільності відповідних алкоксид-іонів (сполучених основ), в яких більший делокалізації негативного заряду буде відповідати більш довгий і більш розгалужений вуглеводневий радикал (в цьому випадку атом Оксигену, який має (-) заряд, є електродонором по відношенню до атома Карбону, а алкільний радикал – це електроноакцепторна група).



У водному розчині цей порядок змінюється на зворотній. Це пояснюється кращою гідратацією іонів з невеликими розмірами, наприклад, метоксид-іона CH_3O^- та недостатньою гідратацією великого за об'ємом іона $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$.

В газовій фазі спирти сильніші кислоти, ніж вода; в водному розчині – слабкіші кислоти, ніж вода.

3.7. Основи Бренстеда

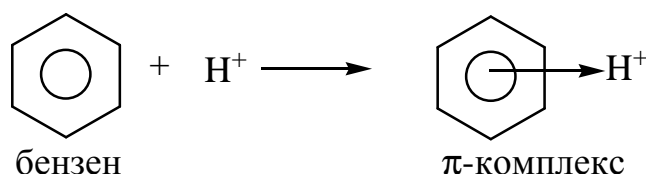
Для утворення ковалентного зв'язку з протоном основи Бренстеда повинні давати неподілену пару електронів або електрони π -зв'язку. Тому основи Бренстеда розподіляються на n -основи і π -основи.

n -Основи можуть бути нейтральними або негативно зарядженими. Як правило, аніони сильніше виявляють основні властивості, ніж нейтральні речовини.



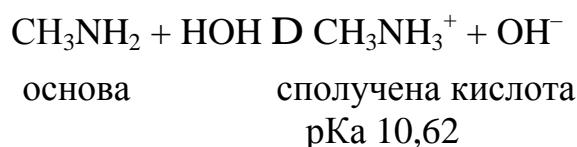
В π -основах, до яких відносяться алкени, алкадієни, ацени, центром основності, тобто місцем приєднання протона, є електрони π -зв'язку. Це дуже слабкі основи.

Наприклад, часткове перекривання вільної s -орбіталі протона з делокалізованою π -системою бензенового кільця приводить до утворення короткоживучої частинки, яка називається π -комплексом.



Для кількісної характеристики основності використовують величину pK_a сполученої основи В кислоти ВН^+ , яка позначається $pK_{\text{ВН}^+}$.

Наприклад, мірою основності метиламіну служить величина pK_a його сполученої кислоти – іона метиламоніаку.



Чим більша величина $pK_{\text{ВН}^+}$, тим сильніша основа.

Вплив природи атома в основному центрі і пов'язаних з ним замісників на основність, протилежний розглянутому раніше їх впливу на кислотність. Електронодонорні замісники збільшують основність, електроноакцепторні – зменшують.

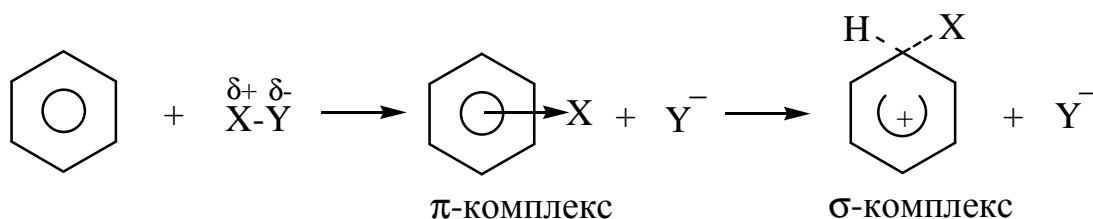


Відносна сила основи з однаковими радикалами і елементами одного періоду в центрі основності залежить від електронегативності цих елементів. Чим більша електронегативність атому, тим міцніше утримується його неподілена пара електронів і тим менша основність сполуки. Тому спирти і етери мають меншу основність, ніж аміни.

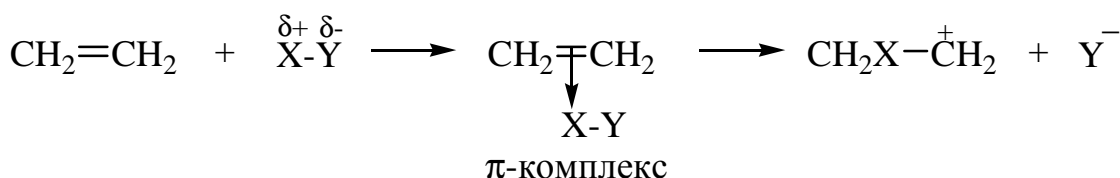
4. МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРОФІЛЬНОГО ЗАМІЩЕННЯ В АРОМАТИЧНОМУ ЯДРІ

Між механізмами реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ядрі і електрофільного приєднання до олефінів є певна схожість. Багато реагентів, які приєднуються до подвійного зв'язку, здатні призводити до реакцій заміщення в ароматичному ядрі (Cl_2 , Br_2 , HNO_3 , H_2SO_4 , HOCl , HOBr т.і.). Обидва типи реакцій за своїм механізмом є полярними ступінчастими реакціями. В обох випадках спочатку утворюється π -комплекс, а стадією, яка визначає швидкість реакції, є перехід π -комплекса в карбонієвий іон, а при ароматичному заміщенні – σ -комплекс:

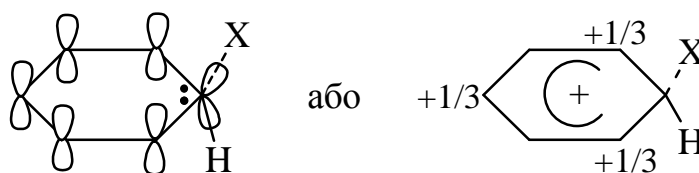
електрофільне заміщення (I стадія)



електрофільне приєднання (I стадія)

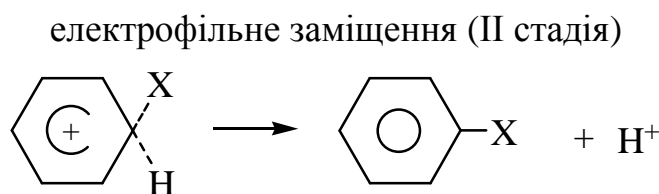


σ -Комплекс це нестійкий катіон, позбавлений ароматичної структури і делокалізований у сфері впливу п'яти атомів Карбону. Шостий атом Карбону при утворенні σ -комплекса переходить із стану sp^2 - в стан sp^3 -гібридизації, набуває при цьому тетраедричну симетрію. Обидва замісники, X і H, знаходяться в площині, перпендикулярній до площини кільця.

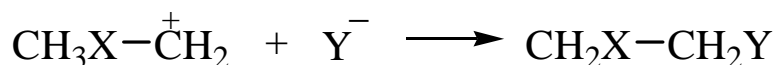


Другі стадії реакцій електрофільного приєднання і електрофільного заміщення проходять по різному.

При ароматичному заміщенні лабільний σ -комплекс перетворюється у стабільний заміщений бензен з втратою протону. При цьому виграється різниця в енергіях кон'югації в ароматичному кільці і в σ -комплексі. У випадку олефінів втрата протону не приводе до значного виграшу енергії і проміжний катіон швидко реагує з аніоном або нуклеофільною молекулою з утворенням продуктів приєднання:



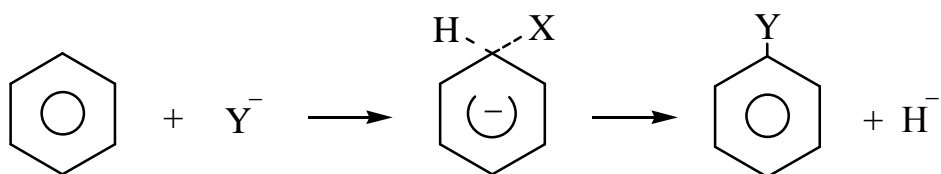
електрофільне приєднання (II стадія)



4.1. Механізм нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі

Незаміщений бензен не реагує з нуклеофільними реагентами. Введення в молекулу бензену замісників першого роду збільшує в кільці електронну густину і тому ще більше утруднюються реакції нуклеофільного заміщення. Введення замісників другого роду дуже зменшує електронну густину і стають можливими реакції нуклеофільного заміщення, багато яких з них протікають за механізмом $\text{S}_{\text{N}2}$.

На відміну від процесів, що здійснюються в ряду насичених вуглеводнів за механізмом $\text{S}_{\text{N}2}$, за яким одночасно відбувається і приєднання, і відщеплення замісника, в реакціях нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі утворюється метастабільний проміжний продукт, в якому атом, що заміщується, і новий замісник водночас зв'язані з бензеновим кільцем. Утворення цього продукту супроводжується втратою бензенової кон'югації і отже стійкості. Бензенова кон'югація заміщується кон'югацією пентадієнантного аніона. Атом Карбону, при якому проходить заміщення, набуває тетраедричну конфігурацію:



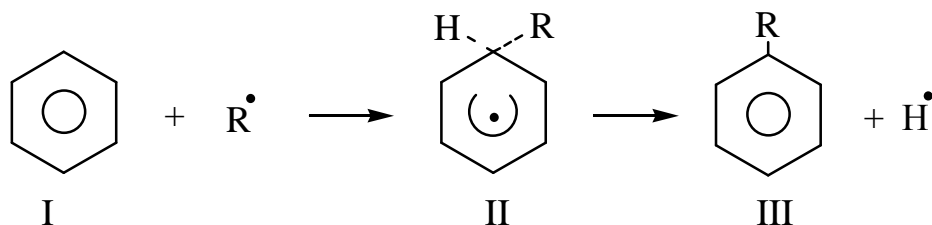
Пентадієнантний аніон характеризується нестабільністю.

4.2. Механізм радикального заміщення в бензеновому ядрі

Зустрічаються реакції ароматичного заміщення, які відбуваються у повністю неполярному оточенні. Такі реакції часто протікають в пароподібній фазі при високих температурах і їх механізм перебігу не відноситься ні до електрофільного, а ні до нуклеофільного.

В реакціях з радикальними реагентами радикал атакує всі можливі положення, але в більшій мірі *o*- і *n*-положення незалежно від того, яка природа замісника, що знаходиться в кільці.

Механізм радикального заміщення (S_R) подібний до механізму іонного заміщення. Якщо ароматична система атакується радикальним реагентом R^\bullet , то утворюється нестійкий радикал



4.3. Правила орієнтації в бензеновому кільці

Головною особливістю реакцій добування і перетворення похідних ароматичних вуглеводнів є те, що нові замісники входять в бензенове кільце в певне положення по відношенню до наявних замісників. Закономірності, які визначають напрямок реакції заміщення в бензеновому ядрі, називають правилами орієнтації.

Реакційна здатність атома Карбону в бензеновому ядрі визначається такими факторами:

- 1) положенням і природою наявних замісників;
- 2) природою діючого реагента;
- 3) умовами проведення реакції.

Вирішальне значення мають два перші фактори. Якщо електрофільний реагент атакує ароматичне кільце, саме природа групи, яка вже є в кільці, визначає, наскільки легко проходить атака і її напрямок.

Група, під впливом якої кільце стає активнішим, ніж кільце бензену, називається активуючою групою. Група, яка робить його менш активним, ніж кільце бензену, називається дезактивуючою групою.

Відповідно до цього в бензеновому кільці розрізняють замісники першого та другого роду.

До замісників першого роду відносяться групи атомів, які здатні віддавати електрони (електронодонорні): OH, OR, RCOO, SH, SR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, -N=N-, CH₃, CH₂R, CHR₂, CR₃, F, Cl, Br, I. Ці групи активують бензенове кільце і поліпшують електрофільне заміщення, вони виявляють +M або +I-ефекти.

Замісники другого роду – це атомні групи здатні відтягувати, приймати електрони від бензенового ядра (електроноакцепторні). До них відносяться: SO₃H, NO₂, CHO, COR, COOH, COOR, CN, CCl₃, $\overset{+}{N}H_3$, $\overset{+}{N}R_3$ т.і. Ці групи дезактивують бензенове кільце і утруднюють електрофільне заміщення, тобто виявляють -I-ефекти і не виявляють +M-ефекти.

Полярні реагенти, які діють на бензен, можна розділити на дві групи: електрофільні і нуклеофільні. Більш характерними для ароматичних сполук є процеси алкілування, галогенування, сульфонування і нітрування.

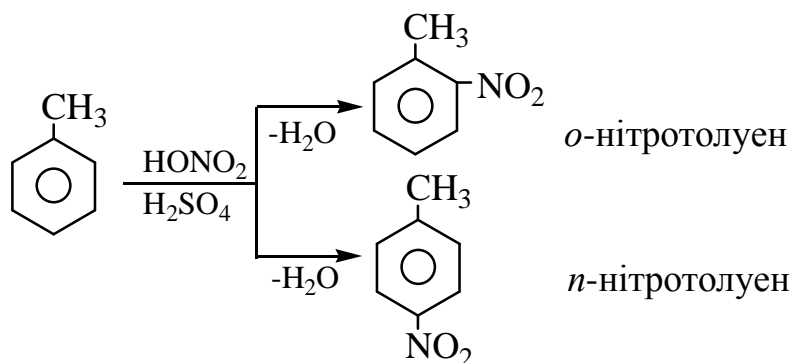
Ці процеси перебігають під час взаємодії бензенового кільця з електрофільними реагентами. Також відомі реакції з нуклеофільними реагентами (NaOH, NH₂Na і таке інше) (реакції гідроксилювання, амінування).

Замісники першого роду (окрім галогенів) полегшують реакції з електрофільними реагентами, причому, вони орієнтують новий замісник в орто- і пара-положення.

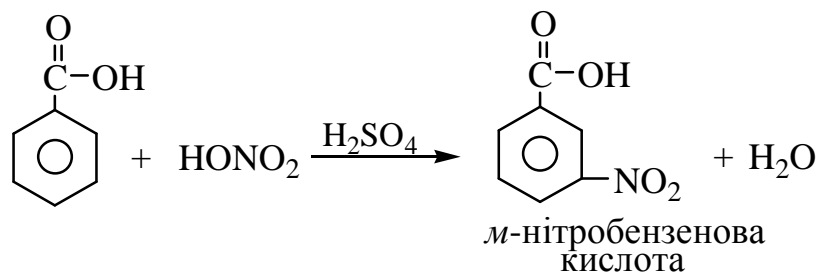
Замісники другого роду сповільнюють реакції з електрофільними реагентами. Вони орієнтують новий замісник в мета-положення. Однак ці замісники полегшують реакції з нуклеофільними реагентами.

Приклади реакцій з різною орієнтуючою дією замісників:

1. Замісник I-го роду; реагент електрофільний; полегшуюча дія замісника, *o*- і *n*-орієнтація.

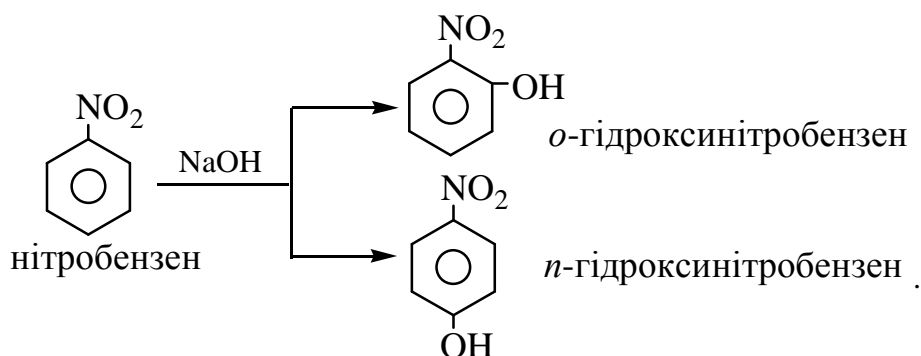


2. Замісник II-го роду; реагент електрофільний; сповільнююча дія замісника; *m*-орієнтація.



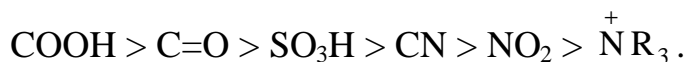
3. Замісник I-го роду; реагент нуклеофільний; *m*-орієнтація; сповільнююча дія замісника; приклади таких реакцій з безперечним механізмом невідомі.

4. Замісник II-го роду; реагент нуклеофільний, *o*- і *n*-орієнтація.

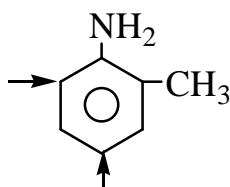


Великий внесок у вивчення впливу замісників на орієнтацію в бензеновому кільці зробили Галеман і Бейльштейн. Вони установили, що за наявності декількох замісників переважну і спрямовуючу дію має той з них, у якого є найбільший активуючий ефект. Реакційна здатність у випадку електрофільного заміщення залежить від тенденції замісника віддавати або притягувати електрони.

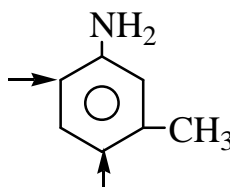
Селективна орієнтуюча дія головних замісників в реакціях електрофільного заміщення зменшується в ряду



За наявності в бензеновому кільці двох замісників першого роду в орто-положенні по відношенню один до одного, перевага віддається тому з них, який має більшу селективну дію (неузгоджена орієнтація), наприклад:



Якщо замісники знаходяться в мета-положенні, то це узгоджена орієнтація



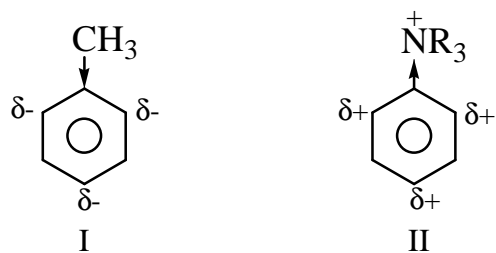
В обох випадках напрямок заміщення позначається стрілкою.

Описані правила не мають характер закону. Тут можна говорити тільки про головний напрямок реакції. Зміна умов реакції (температура, тиск, каталізатори) впливає і на тип орієнтації тому, що змінюється її механізм.

4.4. Механізм орієнтуючого впливу замісників

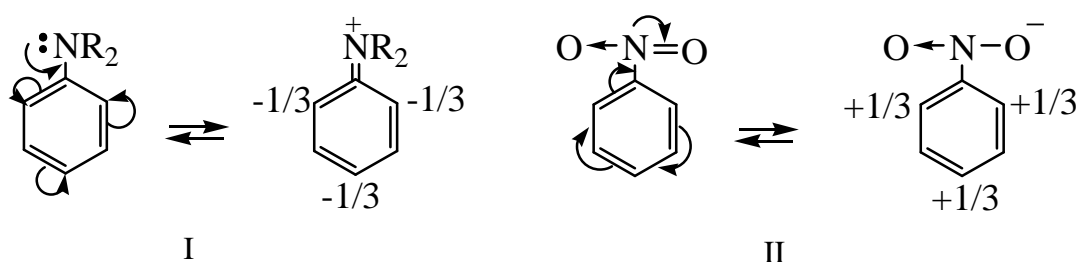
В молекулі бензену ми маємо рівномірний розподіл електронної густини. Присутність замісників порушує цю рівномірність. З'являється полярність атомів Карбону, яка чергується по всьому кільці. Такий ефект називають альтернуючим. Замісник на бензенове кільце може діяти двома способами: через індукційний ефект (А) або ефект кон'югації (Б).

В першому випадку зміна густини в ядрі пов'язана з поляризацією σ -зв'язку між замісником і ядром (А)



індукційний ефект (А).

Ефект (Б) зв'язаний з виникненням кон'югації між *p*-електронами і кільцем. При цьому можливі два випадки: електрони зміщуються в бік кільця (I) або в бік замісника (II).



ефект кон'югації.

В першому випадку збільшується реакційна здатність бензенового кільця по відношенню до електрофільних реагентів, у другому – по відношенню до нуклеофільних реагентів.

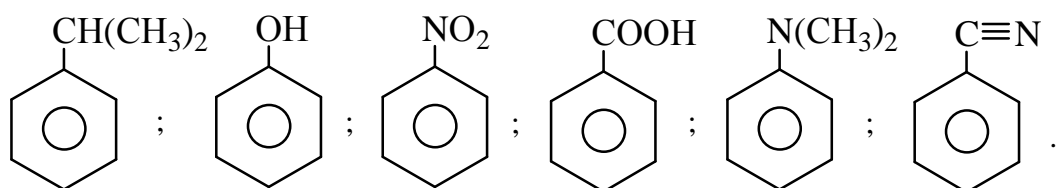
ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ

1. Назвіть геометричну форму і укажіть значення валентного кута для чотирьох еквівалентних sp^3 -орбіталей.
2. Які орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків в молекулах таких речовин: водню, Гідроген хлориду, амоніаку, хлору, пропану?
3. За допомогою октетних формул навести структури молекул етану, пропану, бутану та вкажіть характер зв'язку.
4. Зобразіть просторову будову метильного радикала.
5. Яку електронну конфігурацію має атом Карбону з непарним електроном в радикалах етилу, ізопропилу і третбутилу?

6. Укажіть геометричну форму і величину валентного кута для трьох еквівалентних sp^2 -орбіталей.
7. Які орбіталі беруть участь в утворенні σ -зв'язків в молекулі 1-бутену?
8. Які орбіталі (s -, p -, гібридні) беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків (σ -, π -) в молекулах пропилену, ізобутилену?
9. Які ковалентні зв'язки існують в молекулах 2-бутену, 1-пентену, 2-метил-2-пентену?
10. Зобразіть структури етилену, пропилену та бутілену за допомогою "октетних" формул.
11. Яку електронну конфігурацію має атом Карбону в метильному карбкатионі і карбаніоні?
12. Зобразіть просторову будову таких карбкатионів: $\overset{+}{C}H_3$, $CH_3-\overset{+}{C}H_2$, $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$, $(CH_3)_3\overset{+}{C}$.
13. Розташуйте карбкатиони: метилу, пропилу, втор-бутилу і трет-пентилу в ряд по зростанню їх стійкості.
14. Приєднанням протону утворіть карбкатиони з таких алкенів: пропилену, ізобутилену, етилену, триметилетилену. Розташуйте їх в ряд по легкості утворення.
15. Назвіть геометричну форму і величину валентного кута для двох еквівалентних sp -орбіталей.
16. Які орбіталі беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків в молекулах ацетилену, 1-пропіну, 2-бутину, вінілацетилену, 1-пентен-3-іну?
17. Які ковалентні зв'язки існують в молекулах 1-бутину, 2-пентину, 1-гексен-2-іну?
18. Зобразіть структури етину, метилетину, вінілетину за допомогою октетних формул.
19. Які орбіталі беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків в молекулах 1,3-бутадієну, 1,3-пентадієну?
20. Які ковалентні зв'язки існують в молекулах 2-метил-1,3-пентадієну, 1,3-гексадієну, 2,3-диметил-1,3-бутадієну?

21. Розташуйте моногалогенопохідні речовини: хлорид етилу, бромід етилу, йодид етилу по черзі зростання дипольного моменту.
22. Які з наведених нижче дипольних моментів ($6,25 \cdot 10^{-30}$; $6,08 \cdot 10^{-30}$; $5,51 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) мають іодид метилу, бромід метилу, хлорид метилу?
23. Яку електронну конфігурацію має атом Карбону в молекулі формальдегіду (метаналу)?
24. Укажіть σ - і π -зв'язки в молекулах таких сполук: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2 = \text{CHCOCH}_3$.
25. Які електронні ефекти будуть виявляться в таких молекулах: CH_3CHO , ClCH_2CHO , $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$, CCl_3CHO ?
26. Поясніть, чому відрізняються значення дипольних моментів пропіонового ($9,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) і акрилового ($10,14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м) альдегідів.
27. Наведіть електронну конфігурацію атома Карбону в карбоксильній групі та карбоксилат-іоні.
28. Зобразіть просторову будову карбоксилат-іону.
29. Зобразіть структури нітрометану, нітроетану і 2-нітробутану за допомогою октетних формул і укажіть, який хімічний зв'язок існує в цих сполуках.
30. Які електронні ефекти виявляються в наведених сполуках: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$?
31. Наведіть електронну конфігурацію атома Нітрогену в триметиламіні і просторову будову триметиламіну.
32. За допомогою октетних формул зобразіть будову наведених сполук: а) хлориду етиламонію; б) етиламіну; в) гідроксиду тетраетиламонію. Який хімічний зв'язок існує в цих сполуках?
33. В якому валентному стані знаходиться атом Карбону в молекулі бензену? Схематично наведіть просторову конфігурацію бензена.
34. Назвіть типи хімічного зв'язку в молекулах бензену, толуену, стирену, етинілбензену.
35. Які електронні ефекти виявляються при взаємодії з бензеновим ядром таких замісників: а) $-\text{Br}$; б) $-\text{CHO}$; в) $-\text{CH}_3$; г) $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$; д) $-\text{OCH}_3$; е) $-\text{NHCOCH}_3$; ж) $-\text{CF}_3$?

36. Покажіть зміщення електронної густини в таких молекулах:



37. Який вуглеводень можливо отримати при алкілюванні бензену 2-бром-2-метилпропаном за реакцією Фріделя-Крафтса? Покажіть механізм реакції. Наведіть інший шлях утворення ізобутилбензену.
38. Проведіть хлорування етилбензену за механізмом електрофільного заміщення S_E . Чому група C_2H_5 - має активуючу дію і є переважно *o*- і *p*-орієтантами.
39. Які галогенопохідні утворюються із бензену в умовах електрофільного заміщення під час реакції з: а) BrCl ; б) ICl ?
40. Напишіть схеми утворення *n*-хлортолуену, *n*-нітрохлорбензену, 1-феніл-1-хлорпропану. Порівняйте реакційну здатність атома Хлору цих сполук в реакціях нуклеофільного заміщення S_{N2} .
41. Розташуйте в ряд убутання реакційної здатності в реакції S_{N2} такі сполуки: а) *o*-бромтолуен; б) бромбензен; в) *n*-бромнітробензен; г) 2,4-динітробромбензен.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: Ірпінь, 2002.
2. Артёменко А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1987.
3. Пацак Й. Органическая химия. – М.: Мир, 1986.
4. Грандберг И.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1987.

ЗМІСТ

Вступ	3
Хімічний зв'язок і взаємодія атомів в органічних сполуках	
1. Електронна будова елементів – органогенів	4
1.1. Атомні орбіталі	4
1.2. Ковалентний зв'язок	7
1.3. Гібридизація орбіталей	9
1.4. Полярні зв'язки	15
1.5. Донорно-акцепторні зв'язки	17
1.6. Водневі зв'язки	17
2. Якісні співвідношення між будовою і реакційною здатністю . . .	18
2.1. Електронні ефекти	18
2.2. Порівняльна характеристика електронних ефектів	19
3. Загальна характеристика реакцій органічних сполук	20
3.1. Відмінності між органічними і неорганічними реакціями .	20
3.2. Проміжні частки	21
3.3. Стійкість проміжних часток	23
3.4. Класифікація хімічних реакцій	26
3.5. Класифікація реагентів	28
3.6. Кислотно-основні властивості органічних сполук	29
3.7. Основи Бренстеда	36
4. Механізм електрофільного заміщення в ароматичному ядрі	38
4.1. Механізм нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі	39
4.2. Механізм радикального заміщення в бензеновому ядрі . . .	40
4.3. Правила орієнтації в бензеновому кільці	40
4.4. Механізм орієнтуючого впливу замісників	43
Завдання для самоконтролю	44
Література	47

Навчальне видання

Самойленко Георгій Юхимович

Герасименко Людмила Григорівна

Теоретичні основи органічної хімії

Навчальний посібник

Тем. план 2006, поз. 198

Підписано до друку 25.10.06. Формат 60×80 1/16 Папір друк. Друк плоский.

Облік.-вид. арк. 2,82. Умов. друк. арк. 2,79. Тираж 100 пр. Замовлення №

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна, 4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ