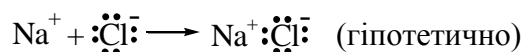
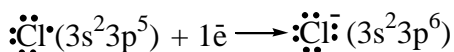
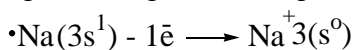


# Йонний зв'язок

Йонний зв'язок – зв'язок, що утворюється в результаті електростатичної взаємодії протилежно заряджених йонів

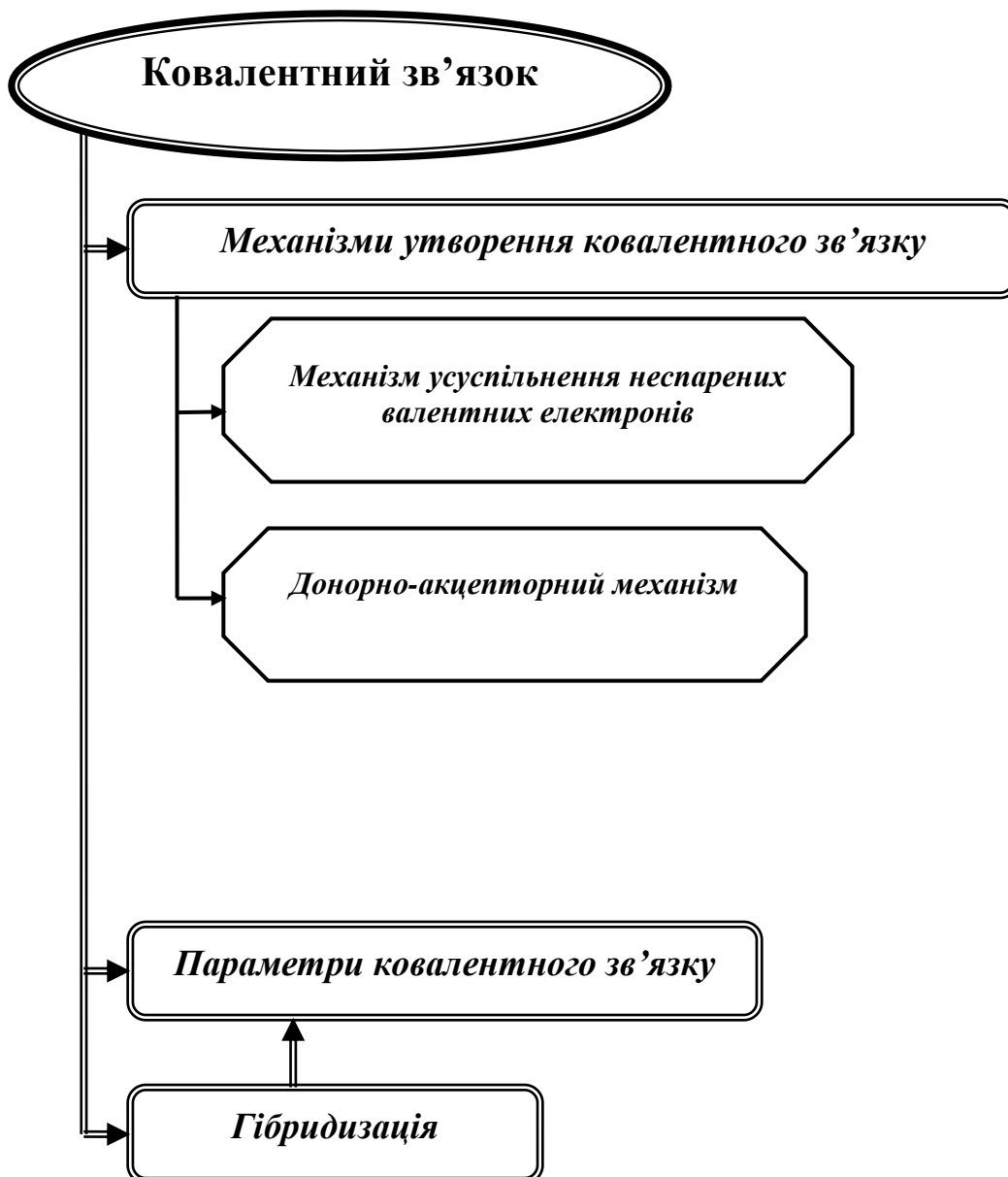
## Механізм утворення йонного зв'язку

Природа йонного зв'язку (В. Кюссель, Дж. Льюїс) – результат перерозподілу зовнішніх електронів атомів елементів, що різко відрізняються за електронегативністю, до стану октету або дублету, тобто до стабільної конфігурації інертного газу. Тобто, йонний зв'язок виникає тоді, коли спільна електронна густина, що утворилася при перекриванні електронних орбіталей, практично цілком зміщена до одного з атомів:



## Параметри йонного зв'язку

Характеризується ненапрявленістю у просторі та ненасичуваністю: кожен йон оточений максимальною кількістю йонів протилежного знаку, а сполуки, що утворені з йонів являють собою тверді тіла з йонною кристалічною ґраткою



## Ковалентний зв'язок

В усіх випадках перекривання атомних орбіталей здійснюється по лінії, що з'єднує ядра атомів. Такий зв'язок називається простим ковалентним зв'язком або  $\sigma$ -зв'язком

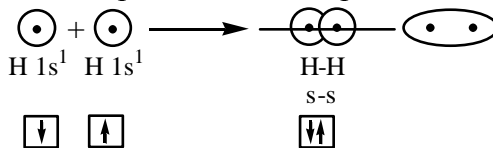
### Параметри ковалентного зв'язку

Довжина зв'язку ( $l_{C-H}$ , нм) – міжядерна відстань між хімічно зв'язаними атомами

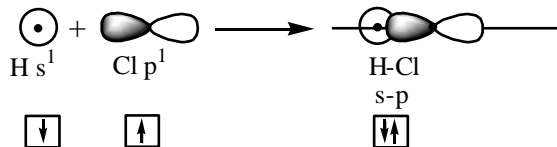
Валентний кут ( $\angle HCH$ , °) – кут між уявними лініями, що проходять через ядра хімічно зв'язаних атомів

Полярність зв'язку ( $\rightarrow$ ) – різниця в електронегативності атомів, що утворюють хімічний зв'язок, приводить до полярності ковалентного зв'язку. Чим більше різниця, тим більш несиметрично розташовується густина електронної хмари і тим більш полярний зв'язок ( $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ )

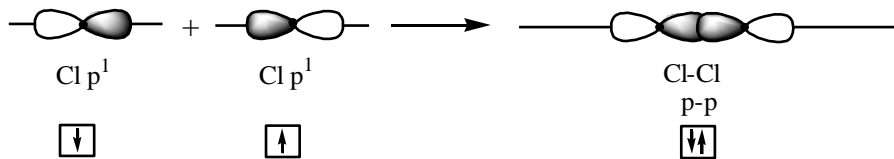
Спільна молекулярна орбіталь виникає:  
при перекриванні двох атомних орбіталей s-електронів:



при перекриванні s- і p-орбіталей:



при перекриванні p- і p-орбіталей:

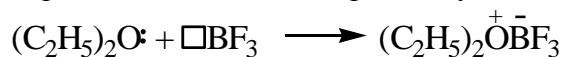


*Механізм усупільнення неспарених валентних електронів*

**Механізми утворення ковалентного зв'язку**

*Донорно-акцепторний механізм*

Один з атомів, який утворює хімічний зв'язок, віддає неподілену електронну пару, а інший атом – незаповнену зовнішню електронну орбіталь. Вільна орбіталь приймає електрони і, таким чином, приймає участь в утворенні ковалентного зв'язку:



Атом, який віддає в спільне володіння електронну пару, називається донором і заряджається позитивно. Атом, який приймає пару електронів, називається акцептором і заряджається негативно. Донорно-акцепторні зв'язки (або координаційні) можуть мати різну полярність до повного розділення зарядів

# Гібридизація

*Гібридизація* – квантово механічний спосіб опису перебудови орбіталей атома в молекулі (Полінг, 1938)

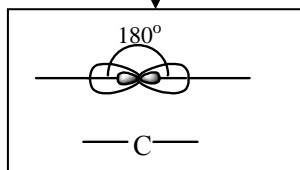
Теорія направлених валентностей походить з принципу максимального перекривання атомних орбіталей. Л. Полінг запропонував ідею про гібридизацію атомних орбіталей, тобто змішування їх і вирівнювання за формою та енергією. Допускається, що з декількох атомних орбіталей з різною енергією і різною симетрією утворюється теж саме число гібридних орбіталей з однаковою енергією і однаковою симетрією. Гібридні орбіталі атома розташовуються у просторі таким чином, щоб забезпечити між ними мінімальне відштовхування

**Результат гібридизації** – утворення гібридних орбіталей шляхом комбінування (складання, змішування) первинних атомних орбіталей  $s$ -,  $p$ - або  $d$ -типу

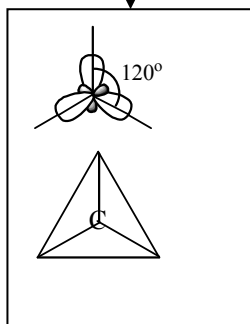
1. Атомні орбіталі, що приймають участь в гібридизації, повинні мати близькі значення енергії.
2. Число гібридних орбіталей має дорівнювати числу вихідних атомних орбіталей.
3. Гібридні атомні орбіталі являють собою лінійні комбінації вихідних

## Типи гібридизації

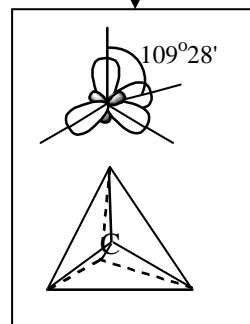
**$sp$ -гібридизація**



**$sp^2$ -гібридизація**



**$sp^3$ -гібридизація**



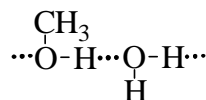
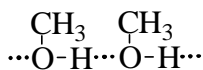
# Водневий зв'язок

Водневий зв'язок – зв'язок, утворений між атомом гідрогену і дуже електронегативним атомом (нітрогену, оксигену, флуору) внаслідок їх електростатичної взаємодії і частково донорно-акцепторної взаємодії

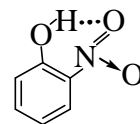
## Механізми утворення водневого зв'язку

Основний внесок в утворення водневого зв'язку належить електростатичній взаємодії між протонами, оголеними за рахунок відтягування пари електронів зв'язку  $-E-H$  до сильно електронегативного елемента  $E$ , та негативним кінцем диполя молекули, що містить атоми з незв'язаними парами електронів (нітроген, оксиген, флуор). Для утворення водневого зв'язку має значення також відштовхування електронних хмар, перерозподіл електронної густини та донорно-акцепторна взаємодія

### Міжмолекулярний зв'язок



### Внутришньомолекулярний зв'язок



Енергія утворення водневого зв'язку мала (2-28 кДж/моль), однак завдяки значній кількості цих зв'язків, вони суттєво впливають на фізико-хімічні властивості речовин (розчинність, температура кипіння і плавлення, в'язкість тощо)



# Міжмолекулярні взаємодії

Міжмолекулярні взаємодії мають електричну природу. Вони обумовлені полярністю та поляризованістю молекул

## *Орієнтаційна взаємодія*

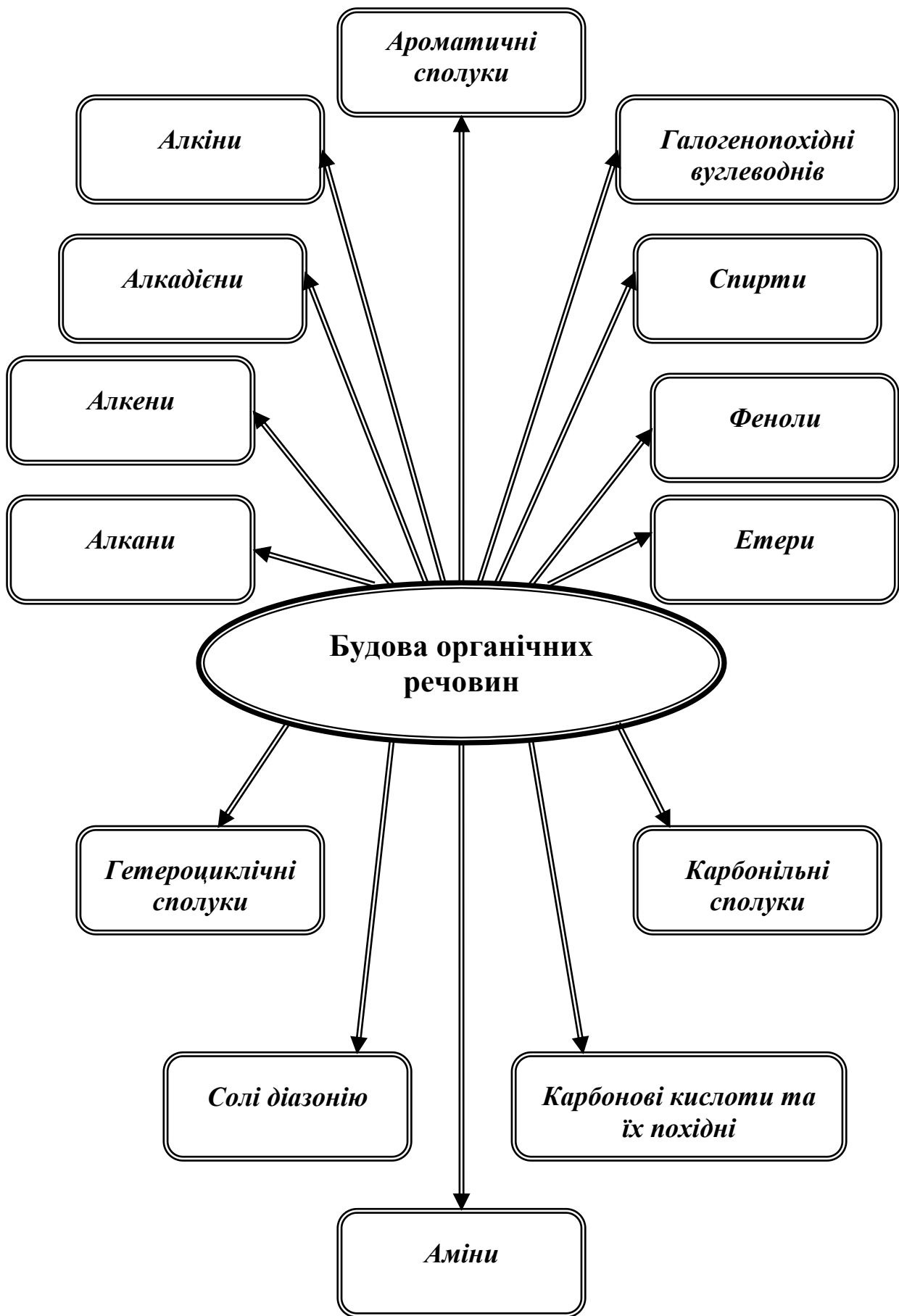
Взаємодія двох полярних молекул. При наближенні полярні молекули орієнтуються відносно одна одної протилежно зарядженими кінцями диполів. Чим більш полярні молекули, тим більш міцний зв'язок. Залежить від температури

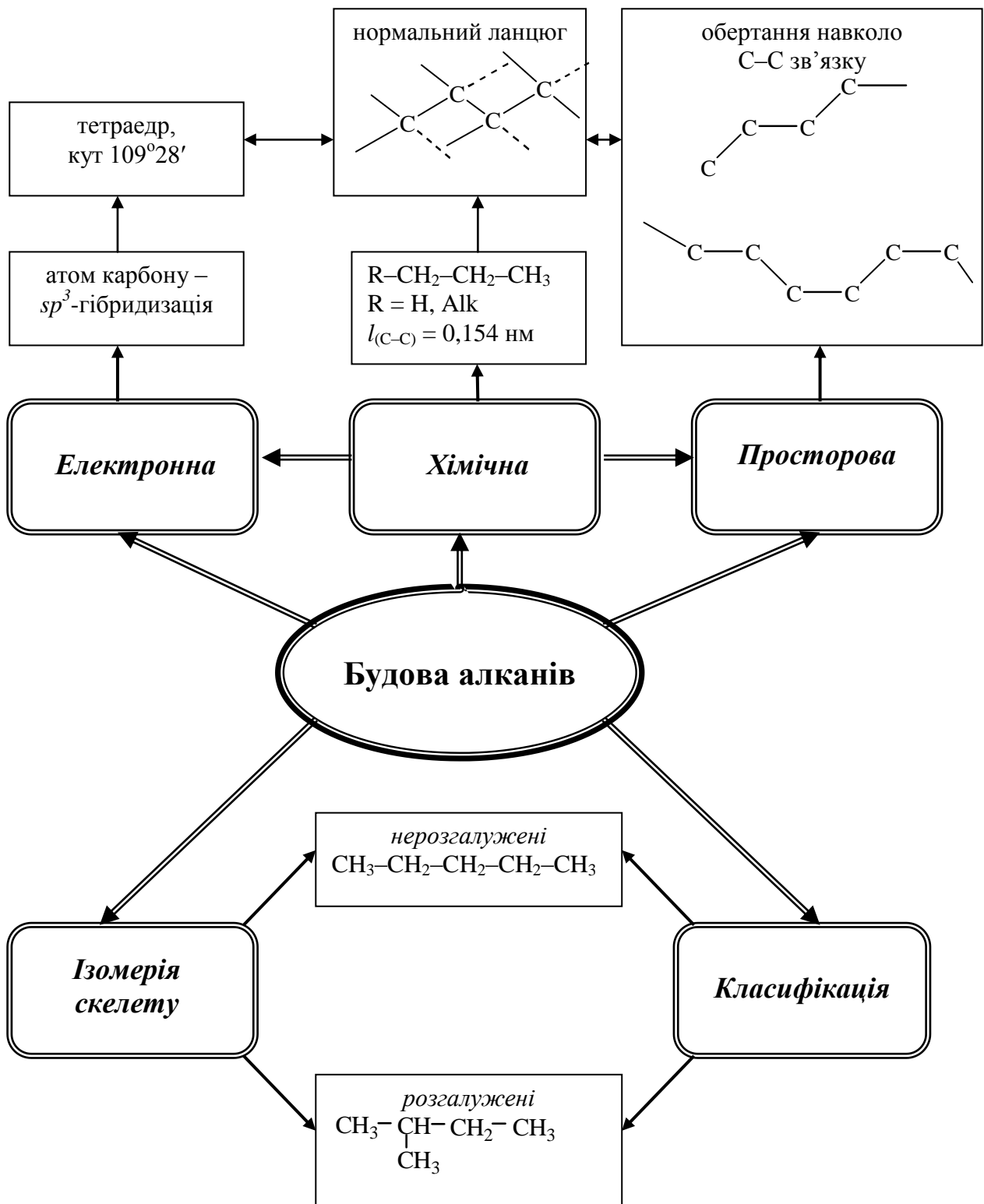
## *Індукційна взаємодія*

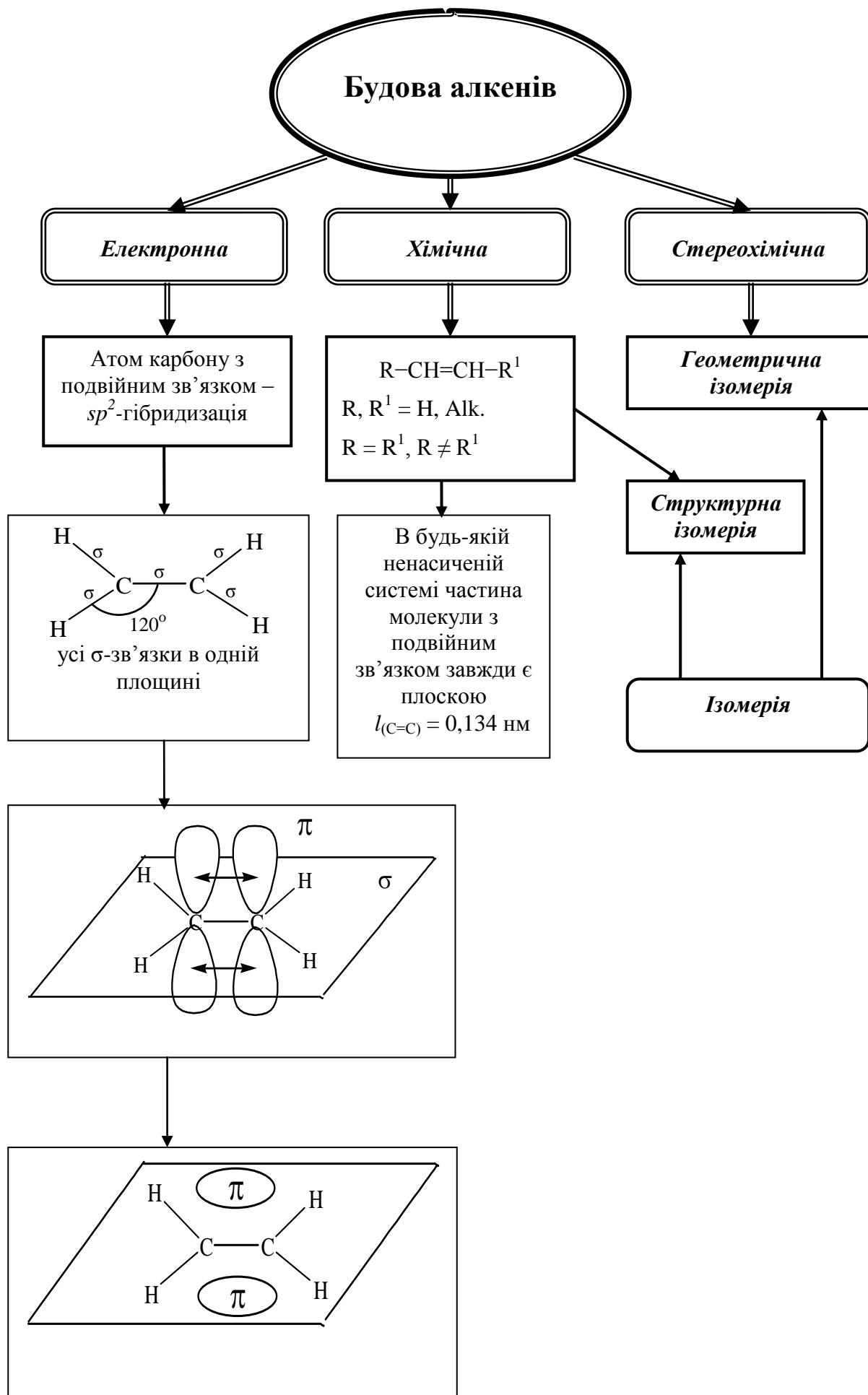
Взаємодія між полярною та неполярною молекулами: перша деформує електронну хмару другої. У неполярній молекулі виникає тимчасовий електричний момент диполя (наведений диполь). Полярна молекула стає ще більш полярною. Потім обидві молекули взаємодіють як диполі. Залежить від сили електричного поля полярної молекули

## *Дисперсійна взаємодія*

Взаємодія між двома неполярними молекулами. Внаслідок руху електронів, у молекулі однієї з них виникає невелика миттєва деформація електронної хмари, яка створює асиметрію у розподілі зарядів. Неполярні молекули стають полярними. При цьому утворюється диполь, який існує дуже короткий час. Між цим диполем і сусідньою молекулою виникає взаємодія, яка обумовлює появу у ній миттєвого наведеного диполя. Між диполями, що виникли, відбувається взаємодія, яка називається дисперсійною





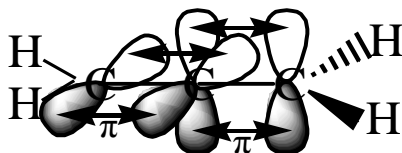


# Будова алкадієнів

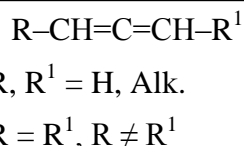
## алка-1,2-дієни

### Електронна

Усі три атоми карбону розташовані на одній прямій;  
атоми карбону в різних станах гібридизації:  
крайні –  $sp^2$ ,  
середній –  $sp$   
та утворюють два подвійних зв'язки



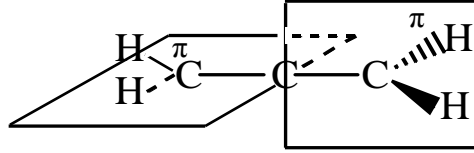
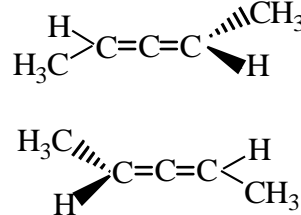
### Хімічна



найпростіший  
 $CH_2=C=CH_2$   
ален

### Сtereохімічна

Двозаміщені алени –  
можлива стереоізомерія:



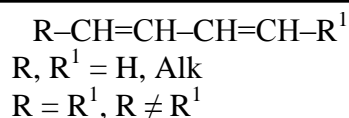
# Будова алкадієнів

алка-1,3-дієни

Електронна

Атоми карбону з подвійними зв'язками знаходяться у стані  $sp^2$ -гібридизації

Хімічна



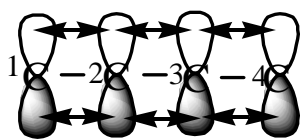
Стереохімічна

Геометрична ізомерія

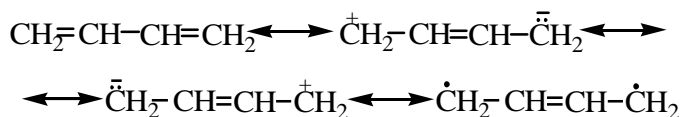
$p$ -Електронні хмари, що утворюють  $\pi$ -зв'язки, перекриваються не тільки між атомами карбону C1-C2 та C3-C4, але і між C2-C3, утворюючи загальну спряжену систему. 2,3-Перекривання не таке повне, як 1,2- і 3,4-перекривання:

$$l_{(C1-C2, C3-C4)} = 0,137 \text{ нм},$$

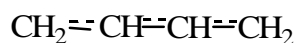
$$l_{(C2-C3)} = 0,146 \text{ нм}$$

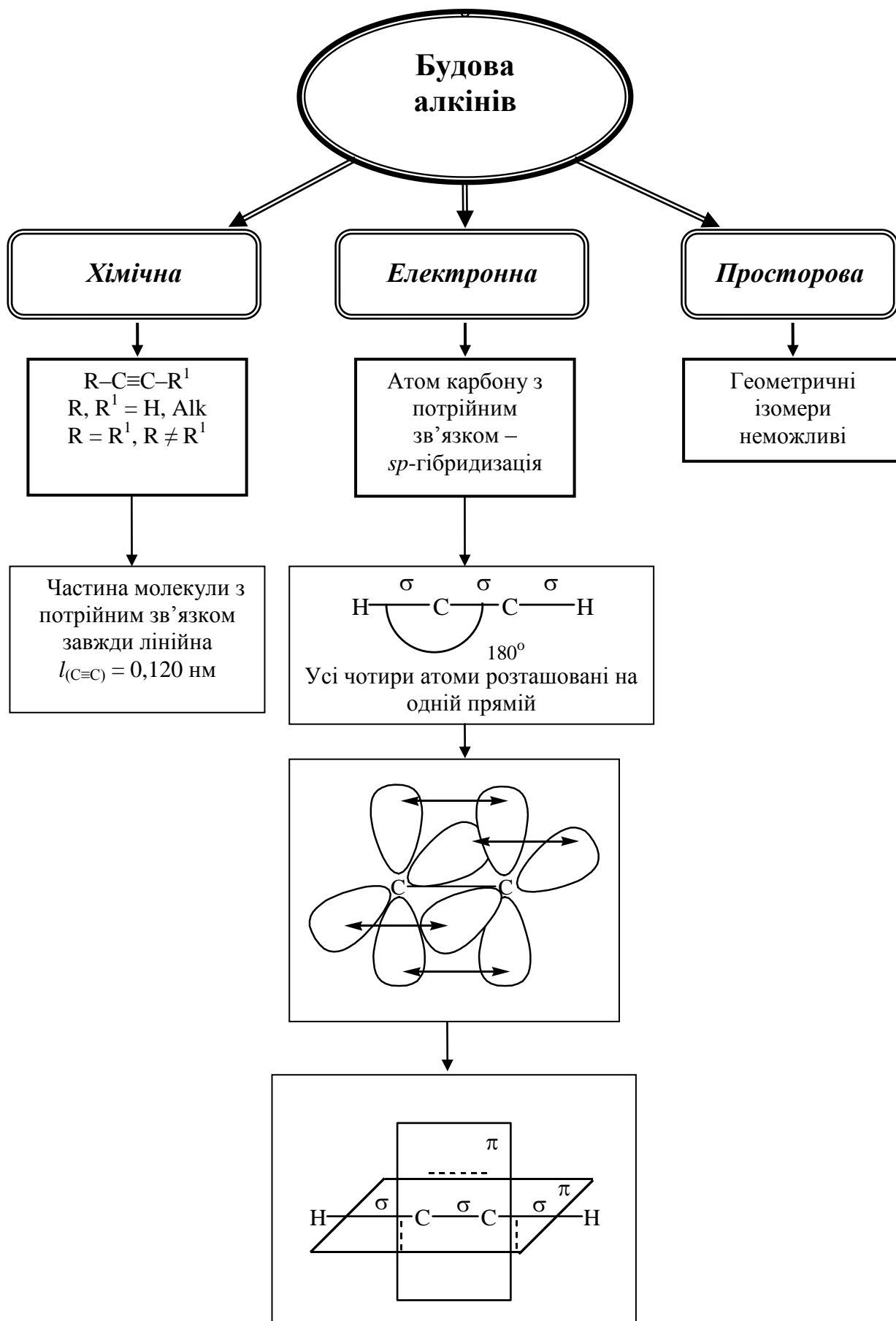


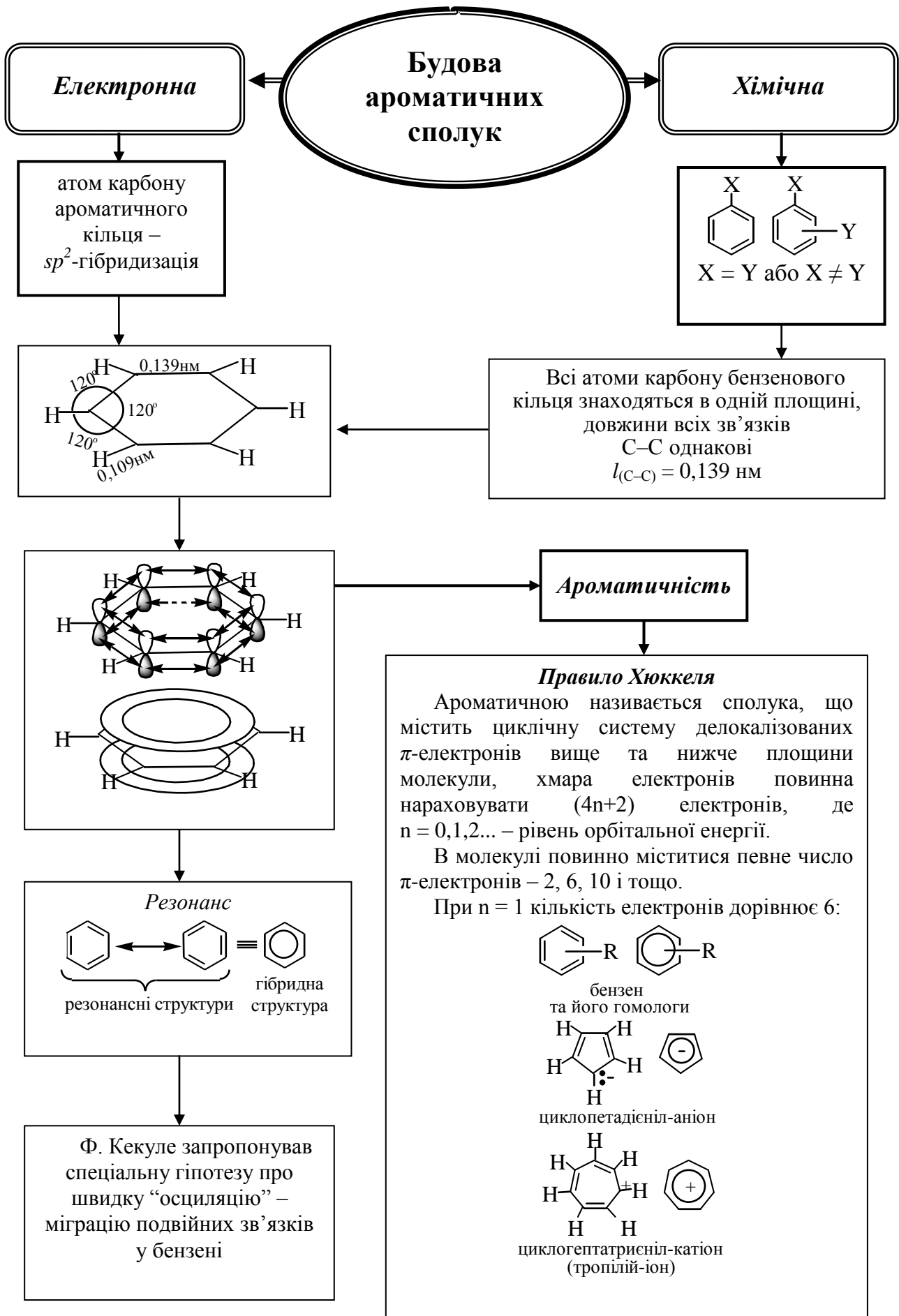
Згідно теорії резонансу утворюються чотири резонансні структури:



Гібридна структура:





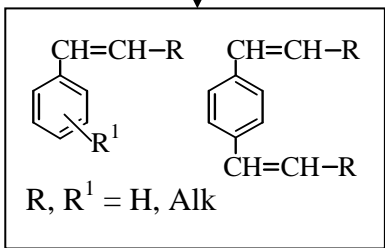




# Будова алкенілбензенів

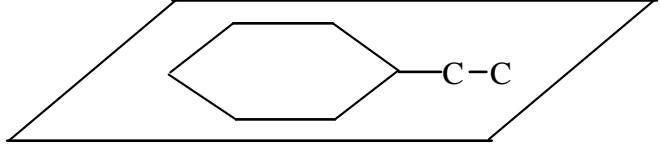
*Хімічна*

*Електронна*



атоми карбону ароматичного кільця та з подвійним зв'язком –  $sp^2$ -гібридизація

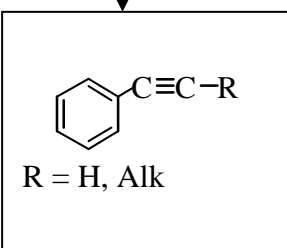
Якщо атом карбону з подвійним зв'язком безпосередньо зв'язаний з кільцем, то всі вісім атомів карбону розташовані в одній площині:



# Будова алкінілбензенів

*Хімічна*

*Електронна*



Атоми карбону в бензеновому кільці –  $sp^2$ , а з потрійним зв'язком –  $sp$ -гібридизація

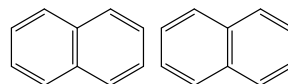
# Будова нафталену

*Електронна*

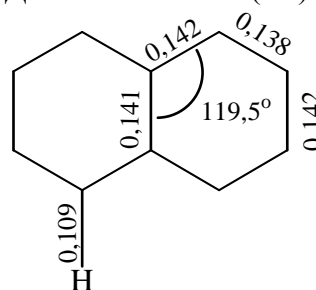
Атом карбону –  
 $sp^2$ -гібридизація

Нафтален містить плоскі шестичленні кільця. Десять атомів карбону розташовані у кутах двох з'єднаних шестикутників. Кожний атом зв'язаний з трьома іншими атомами  $\sigma$ -зв'язками. Усі атоми карбону та гідрогену лежать в одній площині. Вище та нижче цієї площини знаходиться хмара  $\pi$ -електронів, що утворюється внаслідок перекривання  $p$ -орбіталей і яка має форму вісімки. Цю хмару можна розглядати як сукупність двох секстетів, які частково перекриваються та у яких два  $\pi$ -електрони спільні (всього 10  $\pi$ -електронів, що відповідає правилу Хюккеля)

*Хімічна*



Довжина зв'язків (нм):

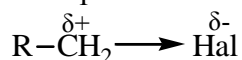


## Будова галогенопохідних вуглеводнів

### Будова алкілгалогенопохідних

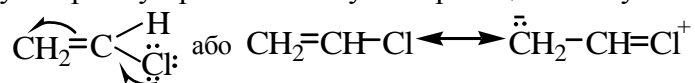
Енергія зв'язку C–Hal залежить від природи галогену і в ряду F, Cl, Br, I зі збільшенням радіусів атомів зменшується.

Моногалогенопохідні алканів мають досить високі значення дипольних моментів ( $\mu(\text{CH}_3\text{–F}) = 1,82 \text{ D}$ ). Висока полярність зв'язку C–Hal зумовлена зміщенням пари електронів до електронегативного галогену:



### Будова вільних галогенопохідних алкенів

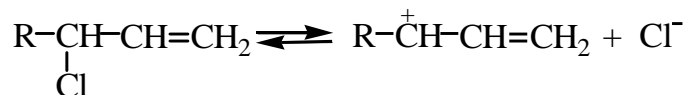
Хлор в хлористому вінілі  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , хлористому вінілідені  $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$  та дихлороетилені  $\text{ClCH}=\text{CHCl}$  (а також бром і йод) мало реакційноздатні у типових для галогеноалканів реакціях заміщення. Це пов'язано зі слабким мезомерним ефектом, який діє у напрямку протилежному поляризації зв'язку  $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$ :



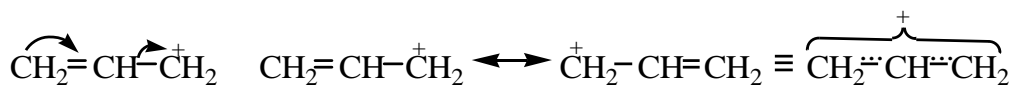
Часткова (слабка) подача вільної електронної пари хлору в спільне володіння сусіднього атома карбону (+M-ефект) не може нейтралізувати позитивний заряд цього атома карбону. Наслідок цього – часткова двозв'язаність хлору з карбоном і зменшення відстані C–Cl в порівнянні з галогеноалканами, а також часткова подача  $\pi$ -електронного олефінового зв'язку до крайнього атома карбону. Обидва атоми карбону залишаються позитивно зарядженими. Позитивний заряд на двох атомах карбону створюється сильним -I-ефектом хлору. Все це зменшує дипольний момент молекули ( $\mu(\text{CH}_2=\text{CHCl}) = 1,5 \text{ D}$ ,  $\mu(\text{CH}_3\text{–CH}_2\text{Cl}) = 2 \text{ D}$ ) і робить зв'язок хлору з карбоном менш полярним

## Будова алільних галогеноалкенів

Хлористий аліл, його похідні та гомологи дуже легко дисоціюють:

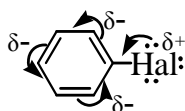


Це результат більшої стійкості алільного карбокатиона в порівнянні з алкільним катионом. За рахунок мезомерного ефекту позитивний заряд алільного карбокатиона не локалізується на насиченому атомі карбону, а частково гаситься переміщенням електронів подвійного зв'язку, внаслідок чого виникає частковий позитивний заряд на крайньому ненасиченому атомі карбону. Позитивний заряд розподіляється між двома крайніми атомами карбону алільної системи, які є еквівалентними:

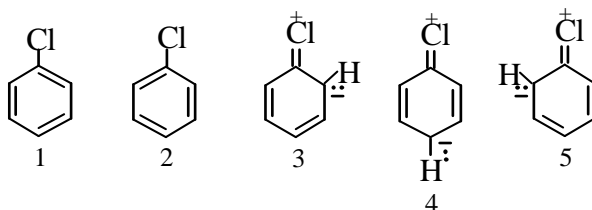


## Будова арилгалогенідів

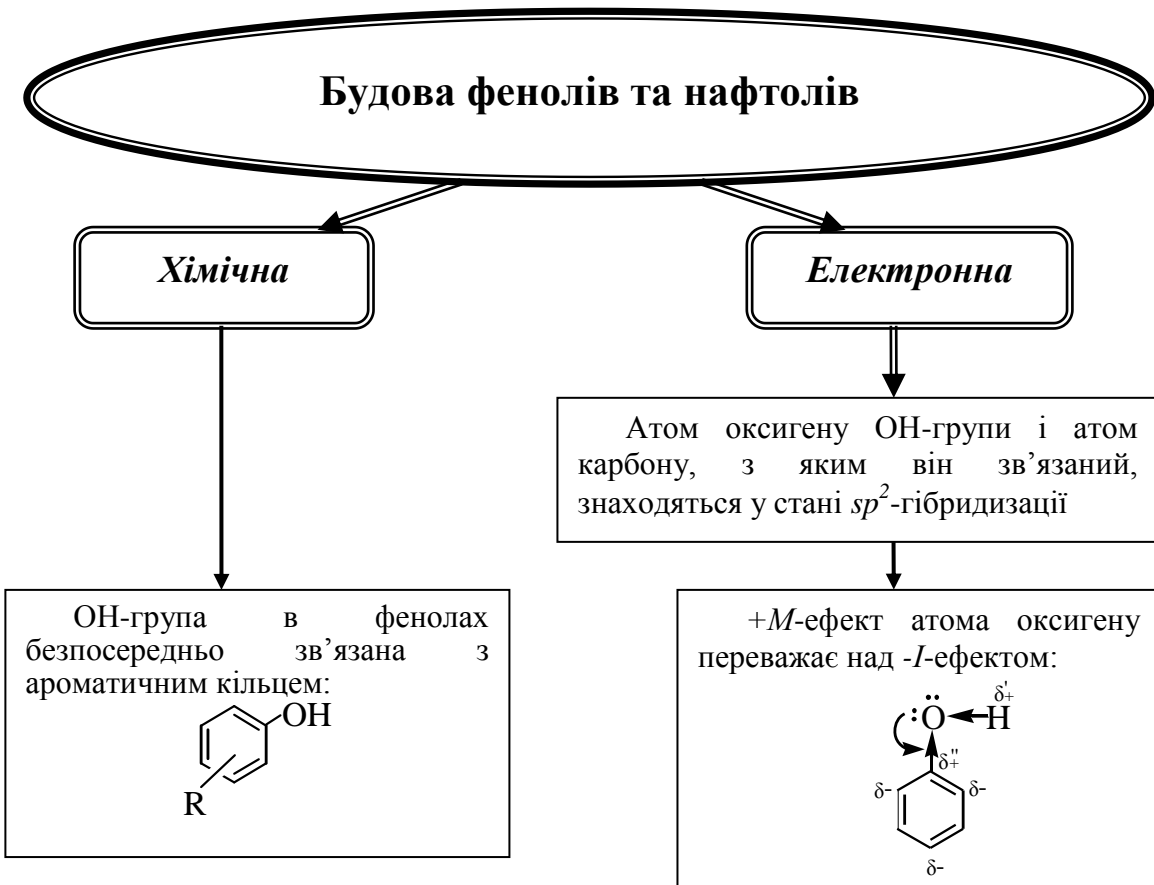
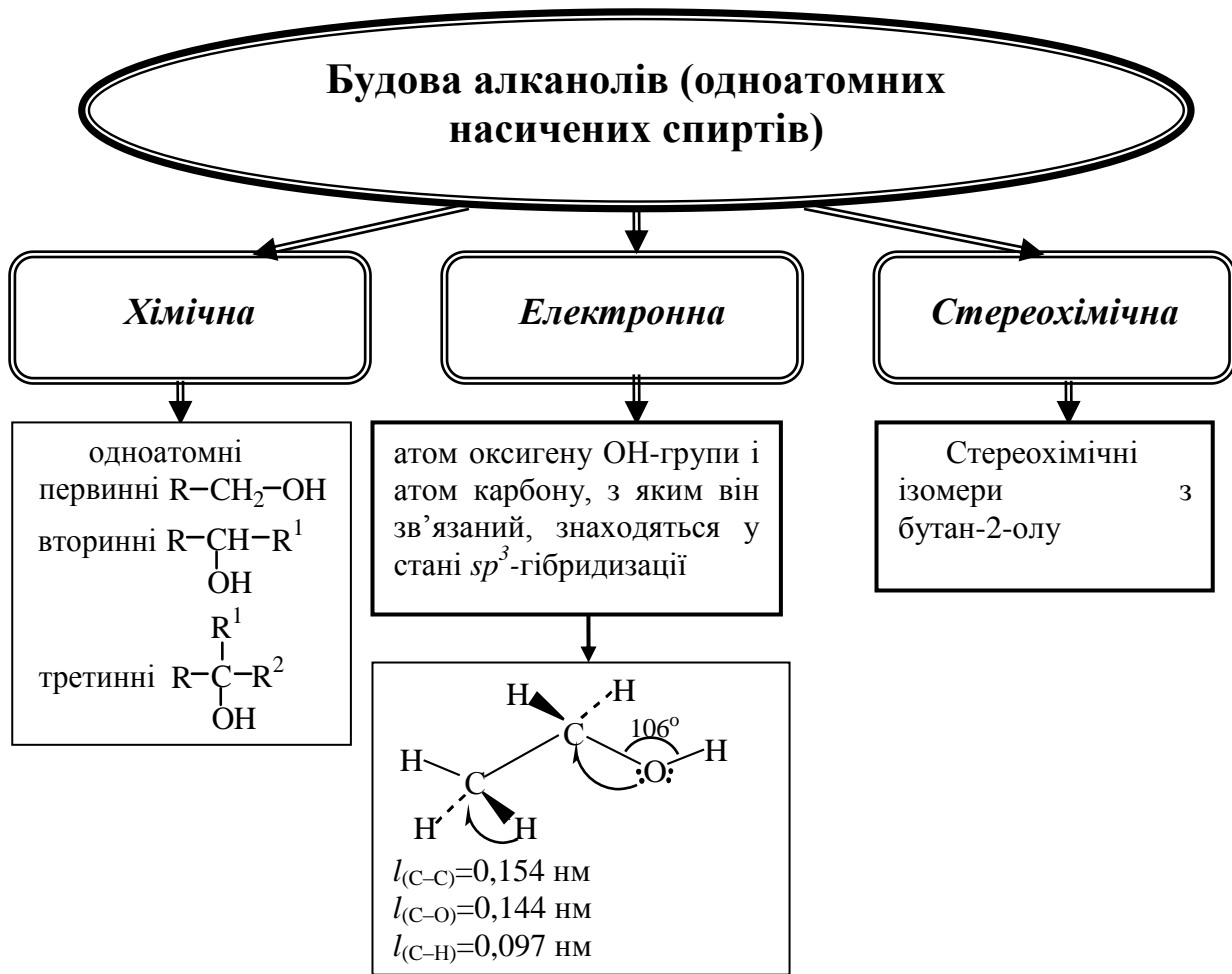
Атом галогену виявляє позитивний мезомерний ефект (+M):

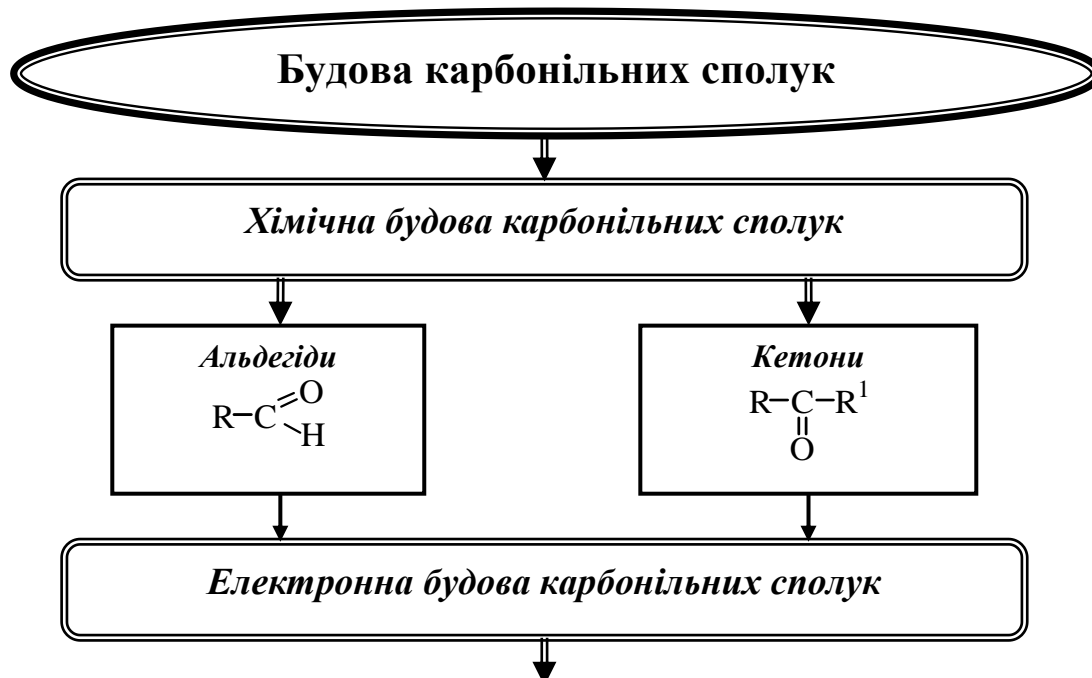
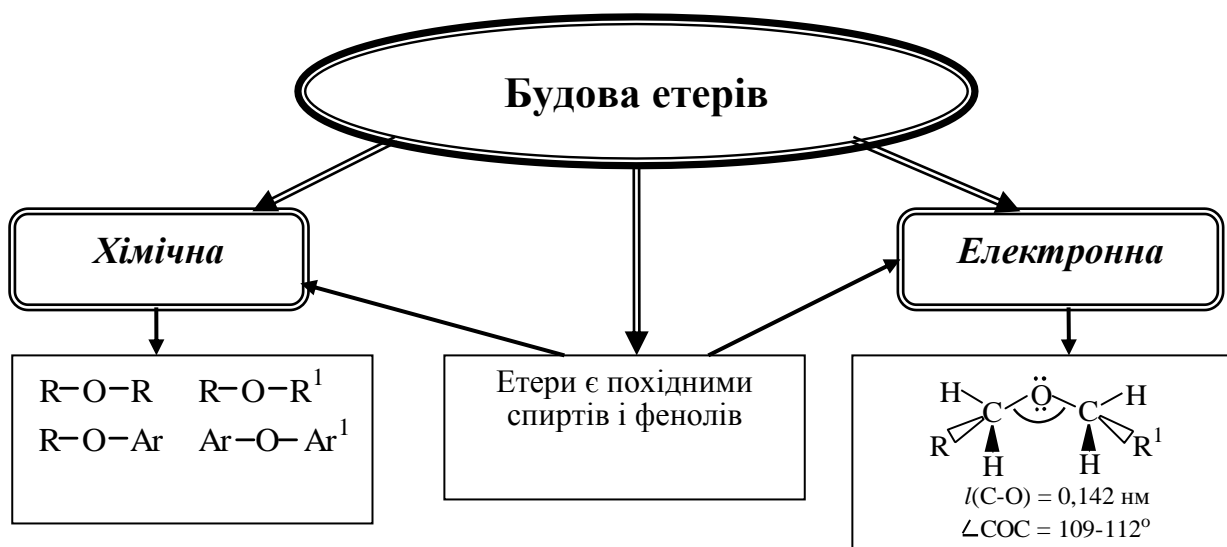


Внаслідок спряження змінюється розподіл електронної густини і змінюється характер зв'язку C-Hal. Наприклад, хлоробензен можна розглядати як гібрид не тільки двох структур Кекуле (1, 2), а також як гібрид ще трьох структур (3, 4, 5), в яких хлор зв'язаний з атомом карбону подвійним зв'язком:



Таким чином, зв'язок C-Cl більш міцний, ніж в галогеноалканах

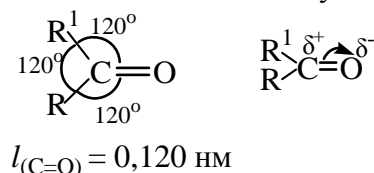




Атом карбону в карбонільній групі знаходиться у стані  $sp^2$ -гібридизації. Гібридизовані орбіталі знаходяться в одній площині під кутом  $120^\circ$  одна до одної і утворюють  $\sigma$ -зв'язки. Негібридизована  $p$ -орбіталь атома карбону перекривається з  $p$ -орбітальною атома кисню, утворюючи  $\pi$ -зв'язок. Таким чином, атом карбону і атом кисню з'єднані подвійним зв'язком.

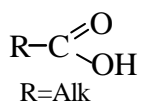
Частина молекули, яка безпосередньо оточує атом карбону карбонільної групи, плоска; атом кисню, атом карбону і два атоми, які безпосередньо зв'язані з атомом карбону карбонільної групи, знаходяться в одній площині.

Електрони подвійного зв'язку  $C=O$  зв'язують атоми, які сильно відрізняються за електронегативністю, і тому вони розподілені нерівномірно,  $\pi$ -електронна хмара зміщена в бік більш електронегативного атома кисню:



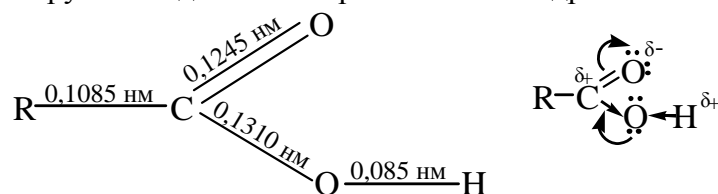
## Будова монокарбонових аліфатичних насичених кислот

*Хімічна*



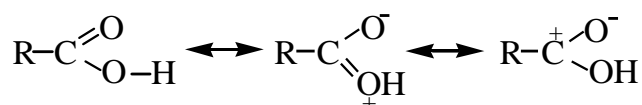
*Електронна*

Карбоксильна група складається з карбонільної та гідроксильної груп:

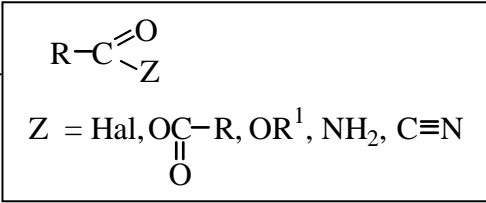


Неподілена пара електронів атома кисню гідроксильної групи взаємодіє з  $\pi$ -елекtrонами карбонільної групи та виявляє  $+M$ -ефект. Це збільшує полярність зв'язку O–H, але, в той же час, у порівнянні з карбонільними сполуками в деякому ступені зменшує позитивний заряд на атомі карбону. Одночасно діє електроноакцепторний  $-I$ -ефект атомів кисню. У карбоксильній групі є сильно поляризовані позитивно заряджені атоми гідрогену та карбону, які є електрофільними центрами, і неподілені електронні пари двох атомів кисню, які, в свою чергу, є нуклеофільними центрами.

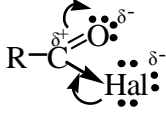
Електронну будову карбоксильної групи можна описати набором резонансних структур:



**Будова похідних карбонових кислот**



**Галогеноангідриди**



Для ацилгалогенідів характерна найбільша полярність зв'язків, що пояснюється сильною елетроакцепторною дією атома галогену. На атомі карбону електронна густина сильно зменшена. Виявляють сильні електрофільні властивості.

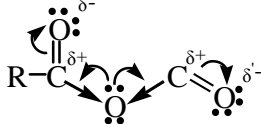
Завдяки збільшенню радіуса атомів у ряді від флуору до йоду електрофільність ацилгалогенідів зростає в наступній послідовності:

$$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-F < R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Cl < R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-Br < R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-I$$

У галогеноангідридів різко виражені ацилювальні властивості. У катіоні до позитивно зарядженого атома карбону частково відтягнута вільна пара електронів атома оксигену, внаслідок чого позитивний заряд розподіляється між атомами карбону та оксигену:

$$R-\overset{\overset{+}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}{\parallel}}{C} \longleftrightarrow R-\overset{\equiv}{C}-\overset{+}{\text{O}}$$

**Ангідриди**

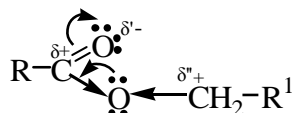


Зв'язки в молекулах сильно поляризовані, але менше, ніж в ацилгалогенідах. У порівнянні з карбоновими кислотами електрофільні властивості сильніші, що пояснюється впливом двох ацильних груп на один атом карбону



## Будова похідних карбонових кислот

### Естери

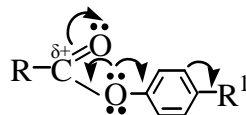


Полярність зв'язків в молекулах естерів подібна до полярності зв'язків карбонових кислот. Але у естерів відсутній рухливий атом гідрогену.

Електрофільний центр знаходиться на атомі карбону карбонільної групи. Крім того, атом карбону алкільної групи позитивно поляризований.

Електрофільність естерів залежить від будови вуглеводневого залишку у атома кисню.

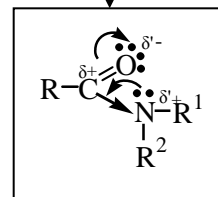
Реакційна здатність збільшується, якщо  $R^1$  утворює з атомом кисню спряжену систему (вінілові і арилові естери):



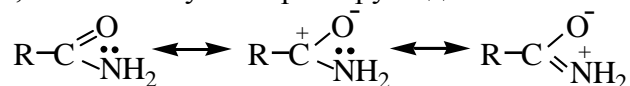
При цьому збільшується частковий позитивний заряд на атомі карбону карбонільної групи

## Будова похідних карбонових кислот

### Аміди



У молекулах амідів відбувається суттєва взаємодія між неподіленою електронною парою атома нітрогену і  $\pi$ -електронною системою подвійного зв'язку C=O. Утворюється спряжена система зв'язків C–N та C=O і відбувається перерозподіл електронної густини. Як наслідок, зв'язок C–N стає коротким, а зв'язок C=O трохи довшим у порівнянні з неспряженими сполуками. Атоми амідної групи C(O)N знаходяться в одній площині, тому обертання за зв'язком C–N загальмоване, зв'язок набуває характеру подвійного:

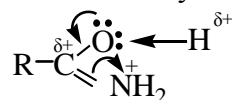


У амідів більш виражена здатність до взаємодії з електрофільними реагентами, але менша реакційна здатність з нуклеофілами.

#### **Основність амідів:**

аміди < аміни

Аміди виявляють слабкі основні властивості, що пояснюється взаємодією неподіленої пари електронів атома нітрогену з карбонільною групою. Протонування відбувається за атомом оксигену:

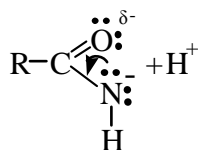


Утворюється сильна OH-кислота, що має структуру імідних кислот. Якщо в аміді є група N–H, то можлива йонізація.

#### **Кислотність амідів:**

амід > амін

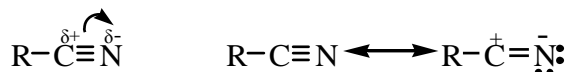
Це пояснюється сильним впливом карбонільної групи – відбувається делокалізація негативного заряду в аніоні:



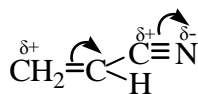
Аміди – слабкі NH-кислоти

# Будова похідних карбонових кислот

## Нітрили



Сполуки містять полярну електроноакцепторну ціаногрупу.  
Якщо ціаногрупа знаходиться біля подвійного зв'язку або бензенового циклу, то відбувається сильна поляризація зв'язків:

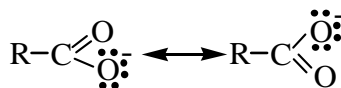
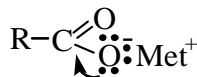


Електронні ефекти (-I, -M) подібні ефектам нітрогрупи, але виражені слабше.

Проявляють електрофільні властивості, але при приєднанні слабких нуклеofilів потребують активування групи кислотами.

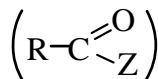
Нітрили – слабкі N-основи

## Солі карбонових кислот



Карбоксилат-іон не виявляє властивостей карбонільної сполуки унаслідок повної делокалізації негативного заряду, що виключає можливість атаки нуклеofilного реагенту за карбонільним атомом карбону

## Електрофільність похідних карбонових кислот



галогеноангідриди > ангідриди > естери > амідри

← збільшення -I-ефекта групи Z

→ збільшення електронодонорного +M-ефекта групи Z

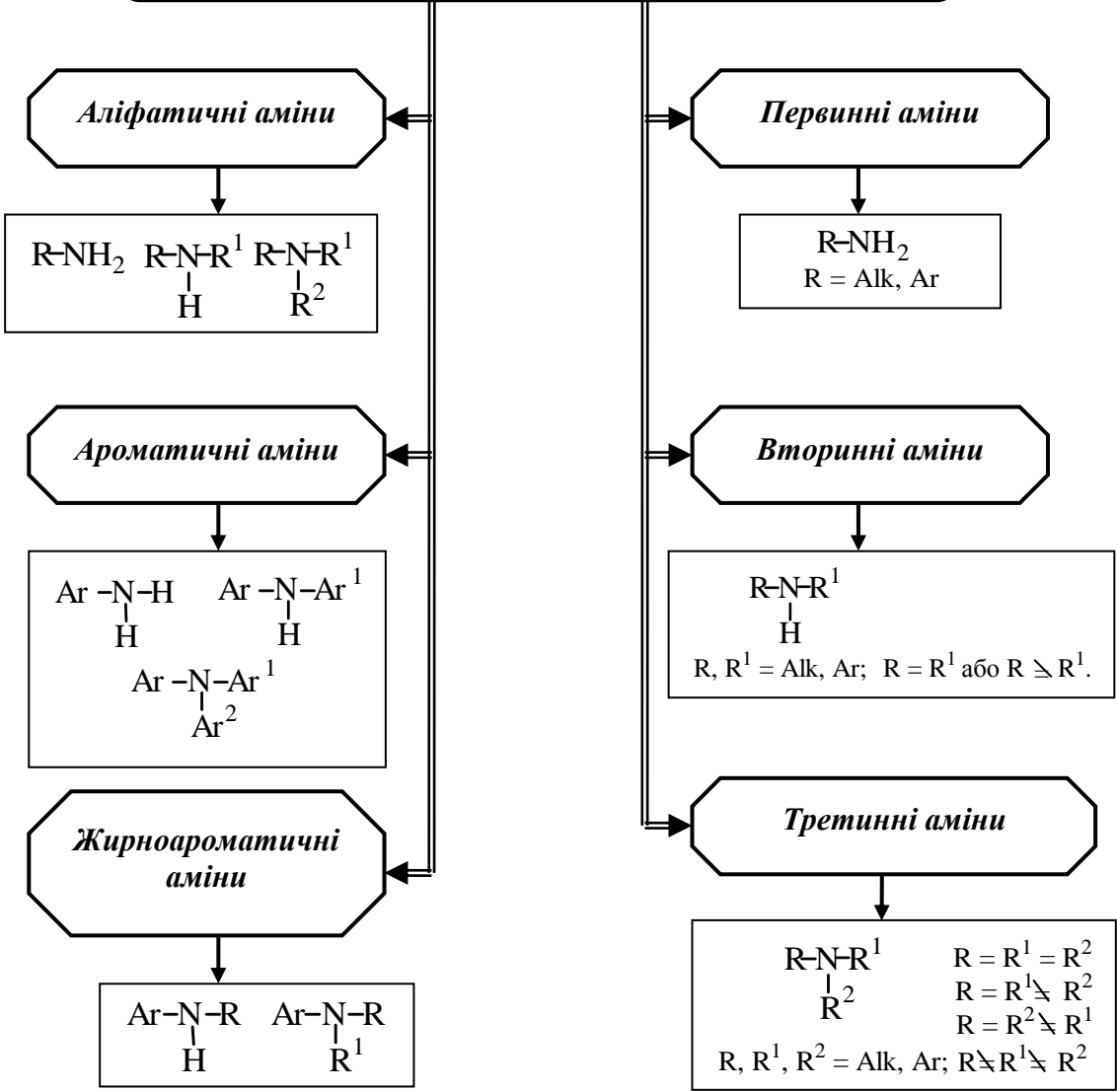
# Будова амінів

Аміни є похідними амоніаку. Молекула амінів пірамідальна. Валентні кути C–N–C (108°) дуже близькі до валентних кутів H–N–H (107°) амоніаку.

Аліфатичні аміни більш сильні основи, ніж амоніак за рахунок +I-ефекту алкільних замісників.

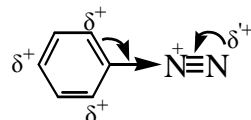
Ароматичні аміни більш слабкі основи, ніж амоніак за рахунок залучення пари електронів атома нітрогену в спільну електронну хмару бензенового кільця

## Хімічна будова амінів

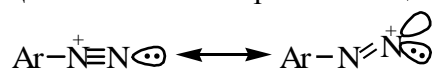


## Будова солей арилдіазонію

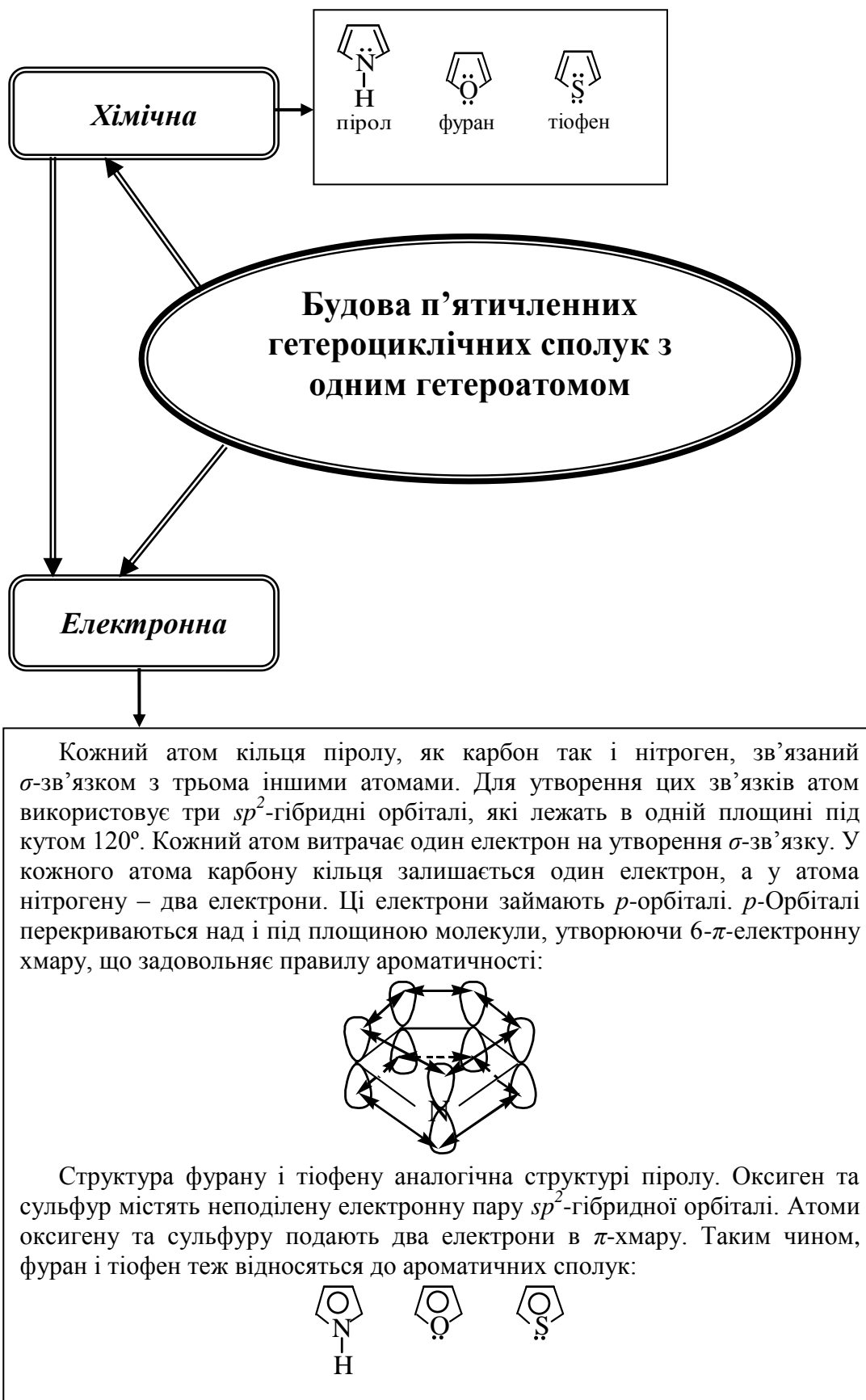
Йон діазонію є спряженим йоном, в якому здійснюється сильна взаємодія між  $\pi$ -електронною системою арену і потрійним зв'язком діазогрупи:



Обидва атоми нітрогену знаходяться в стані  $sp$ -гібридизації, при цьому один з них має позитивний заряд. Це викликає електронне зміщення в діазонієвій групі:



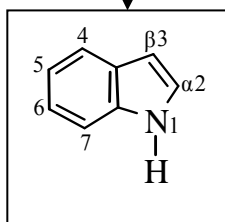
Другий атом нітрогену набуває деякий позитивний заряд. Це можна зобразити граничними структурами. Другий атом нітрогену є головним центром реакції в перетвореннях діазонієвих сполук. Угрупування  $\text{C}-\text{N}-\text{N}$  є лінійним і зв'язок  $\text{N}-\text{N}$  за довжиною відповідає потрійному зв'язку. Діазонієва група відноситься до самих сильних електроноакцепторних угруповань в органічних сполуках, вона має більший ефект, ніж нітрогрупа. Йон арилдіазонію є сильним електроноакцептором



# Будова індолу

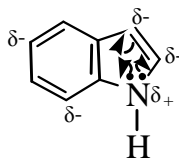
*Хімічна*

*Електронна*



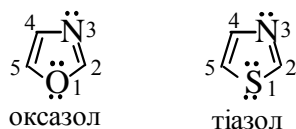
Індол має циклічну спряжену систему, в якій приймає участь гетероатом зі своєю неподіленою парою електронів. Індол – аналог нафталену. Сполука має “ароматичний” характер.

Атом нітрогену виявляє електронодонорну дію, на атомах карбону спостерігається підвищена густина електронів, особливо в положеннях 3, 5, 7:









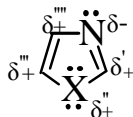
Оксазол і тіазол – аналоги фурану і тіофену: замість карбону в положенні 3 – атом нітрогену. Оксазол і тіазол нагадують імідазол: замість групи NH – атоми оксигену або сульфуру

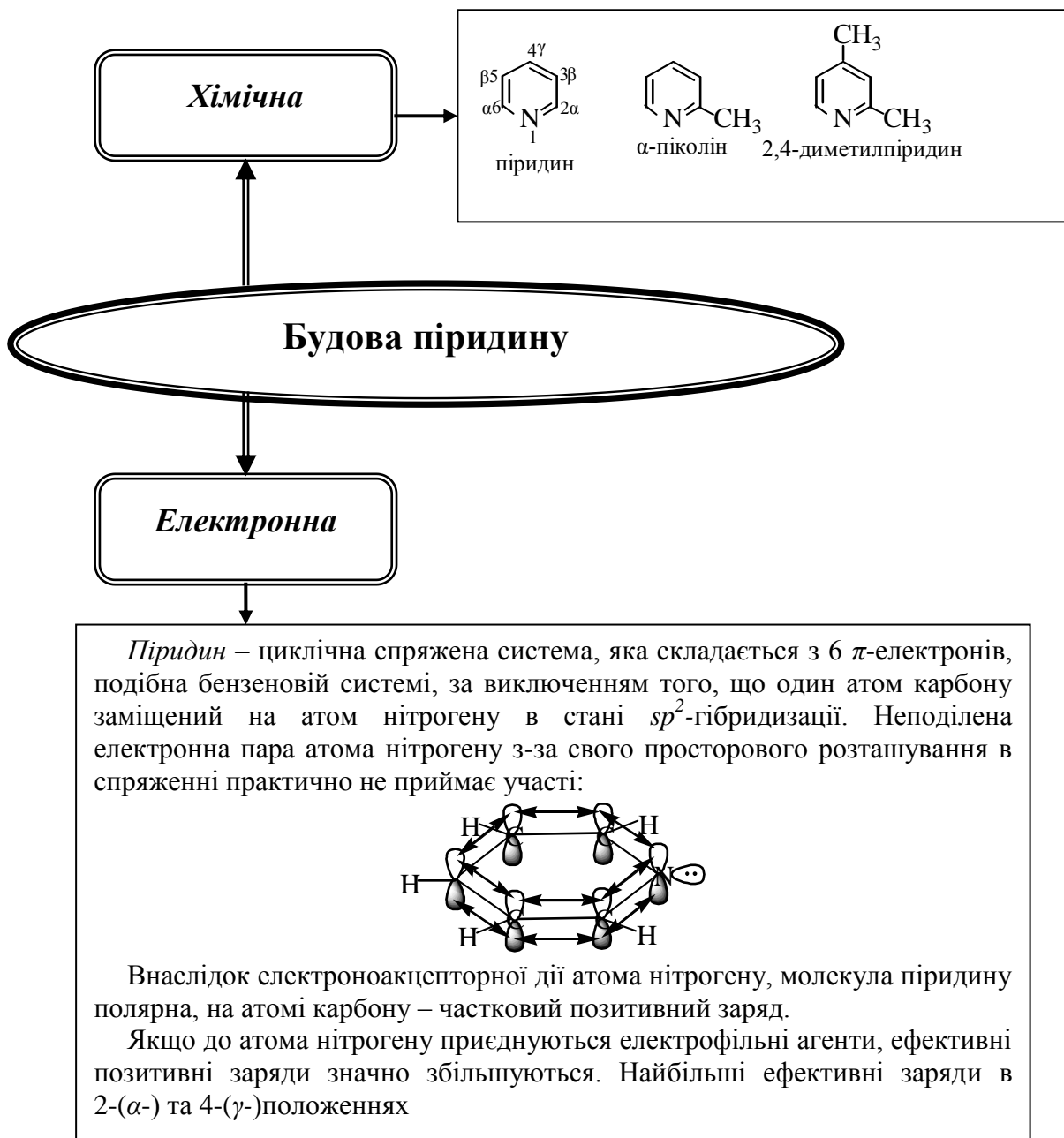
*Хімічна*

**Будова оксазолу та тіазолу**

*Електронна*

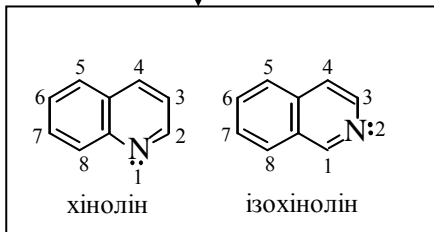
Подібно фурану, тіофену, імідазолу в молекулах оксазолу і тіазолу утворюється циклічна замкнута спряжена система в результаті циклічної делокалізації  $\pi$ -електронів. Системи ароматичні. В результаті електроноакцепторної дії атома нітрогену, на інших атомах циклу може утворюватися позитивний заряд:





## Будова шестичленних гетероциклічних сполук конденсованих з бензеновим кільцем

**Хімічна**

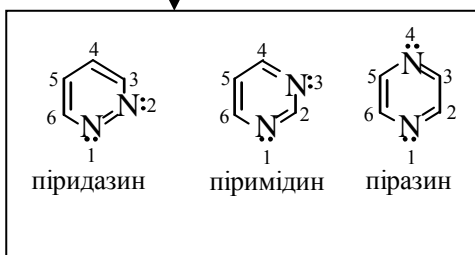


**Електронна**

Хінолін та ізохінолін аналоги нафталену, містять спряжену  $\pi$ -електронну систему, яка нараховує 10  $\pi$ -електронів

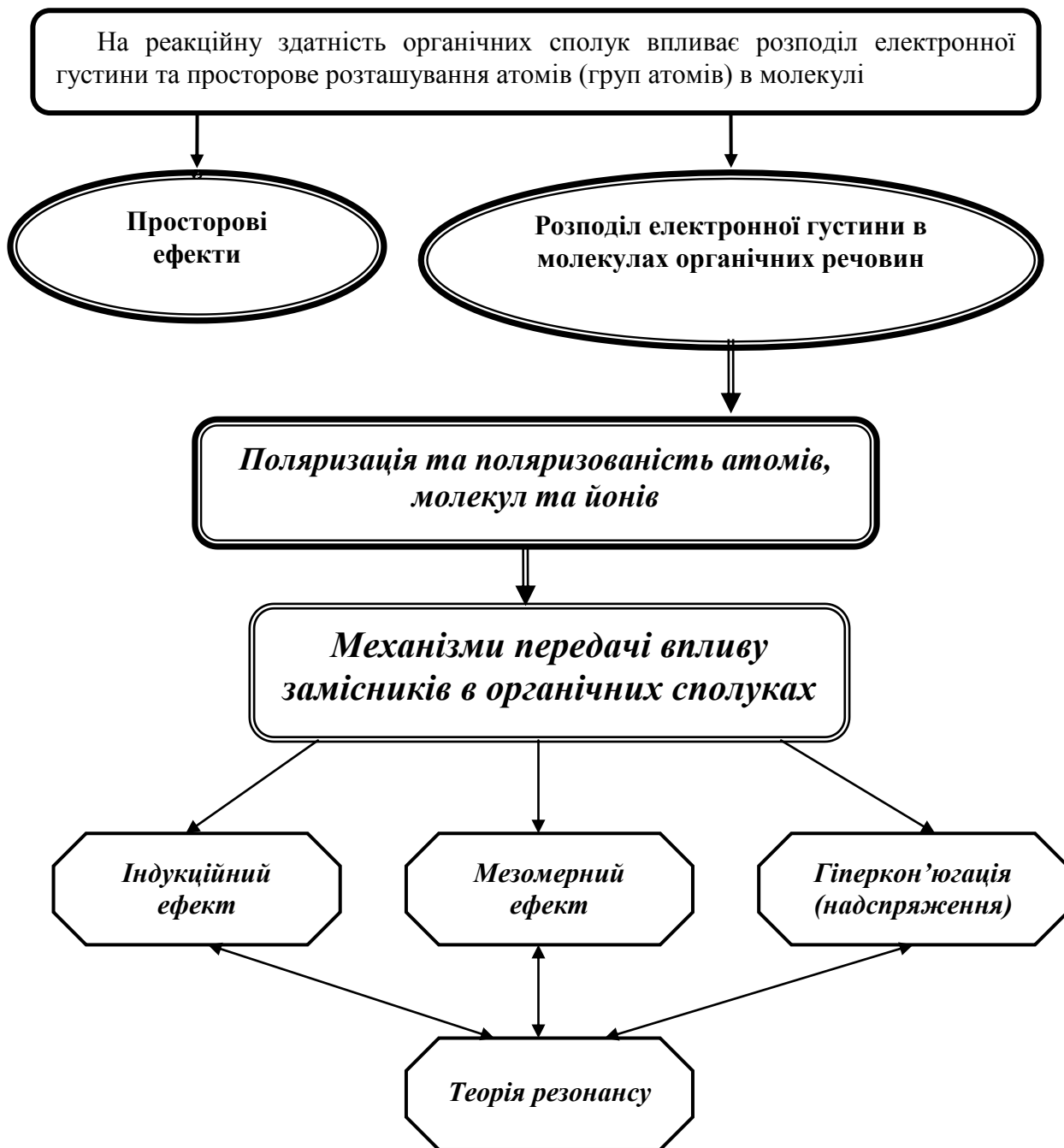
## Будова діазинів

**Хімічна**



**Електронна**

Піридазин, піримідин, піразин – аналоги піридину та бензену. Молекули стабілізовані в результаті циклічної делокалізації 6  $\pi$ -електронів. Неподілені пари електронів атомів нітрогену не приймають участь у спряженні, знаходяться поза кільцем. Електронна густина знижена в положеннях 2, 4, 6



## Поляризація і поляризованість атомів, молекул та йонів

Полярність зв'язку зумовлюється зміщенням електронної густини до атома з більшою електронегативністю, що приводить до поділу центрів тяжіння негативного заряду електронів і позитивного заряду ядра (виникає диполь)

### Поляризація

Зсув електронної густини електричного заряду під дією електричного поля

### Поляризованість

Зміна полярності зв'язку під дією електричного поля характеризує здатність молекул, атомів або йонів до поляризації, тобто до зміщення електронів по відношенню до ядер і атомних ядер по відношенню одне до одного під впливом зовнішнього електричного поля. Ця величина, що віднесена до одиниці напруги зовнішнього поля, називається *поляризованістю*

Електронна поляризованість молекул, атомів або йонів виявляє ступінь зсуву електронів електричним полем  $E$ , в результаті чого частинка набуває індуктований електричний дипольний момент  $\mu = E\alpha$

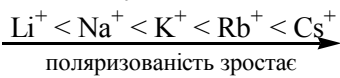
# Поляризованість

Поляризованість частинки залежить від її складу і структури, вона є адитивною властивістю та функцією об'єму

## Поляризованість йонів

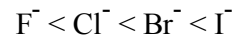
Чим слабше зв'язані зовнішні електрони з ядром, тим легше поляризується йон, тим сильніше він деформується в електричному полі. У йонів з однаковим зарядом і аналогічною будовою зовнішнього електронного шару, поляризованість збільшується зі збільшенням розмірів йону, так як зовнішні електрони віддаляються від ядра, екрануються все більшою кількістю електронних шарів і, як наслідок, слабше утримуються ядром

Йони лужних металів



поляризованість зростає

Йони галогенів



поляризованість зростає

Поляризованість аніонів, як правило, значно вище поляризованості катіонів.

Перетворення атома в катіон завжди призводить до зменшення його розмірів. Надлишковий позитивний заряд катіона, ускладнює деформацію його зовнішніх електронних оболонок. Аніони завжди мають більші розміри, ніж нейтральні атоми, а надлишковий негативний заряд приводить до відштовхування електронів і, таким чином, до послаблення їх зв'язку з ядром

# Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

## Індукційний ефект

Здатність атома чи групи атомів викликати поляризацію  $\sigma$ -зв'язків в молекулі називається індукційним ефектом:



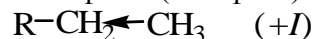
### Негативний індукційний ефект

Замісник X, який притягує пару електронів зв'язку сильніше, ніж атом карбону, має електроноакцепторний або негативний індукційний ефект (-I-ефект):

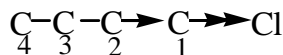


### Позитивний індукційний ефект

Протилежний випадок – електронодонорний або позитивний індукційний ефект (+I-ефект):



Полярність зв'язку передається на сусідні зв'язки, але цей ефект швидко затухає в насиченому ланцюгу після другого атома карбону:



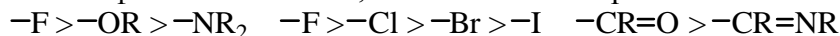
Індукційний ефект впливає на фізичні та хімічні властивості органічних сполук

### **-I-ефект**

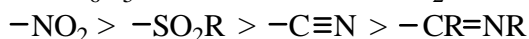
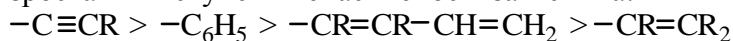
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони індукують особливо сильні та далеко діючі зміщення зарядів:



2. Негативний ефект тим більший, чим більша електронегативність атома X:



3. Ненасичені замісники викликають негативний індукційний ефект, який збільшується зі зростанням ступеня ненасиченості замісника:



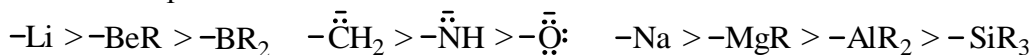
**Індукційний ефект**

*Визначення знака та величини індукційного ефекту*

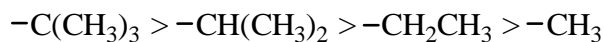
### **+I-ефект**

1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника.

2. +I-ефект замісника тим сильніший, чим менша електронегативність відповідного гетероатома:



3. Завдяки хоч і невеликій полярності зв'язку С-Н, алкільні групи виявляють +I-ефект:

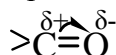




# Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

## Мезомерний ефект

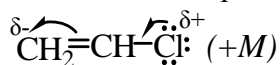
Поляризуюча дія певного атомного угруповання, що викликає поляризацію спряженої системи зв'язків молекули або йона, називається *мезомерним ефектом*. Мезомерний ефект є результатом перерозподілу електронів, який відбувається в ненасичених системах і особливо в спряжених системах за участю їх  $\pi$ -орбіталей:



Мезомерний ефект спостерігається тільки тоді, коли атом чи група атомів X зв'язані з  $sp^2$ - чи  $sp$ -гібридизованим атомом карбону

### Позитивний мезомерний ефект (+M)

Мезомерний ефект вважається позитивним, якщо замісник отримує позитивний заряд:

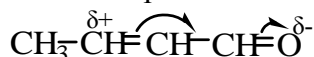


### Негативний мезомерний ефект (-M)

Мезомерний ефект вважається негативним при негативному заряді замісника:



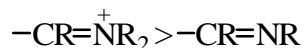
Якщо замісник спряжений з подвійним зв'язком C=C, то поляризація може передаватися і далі уздовж ланцюга внаслідок наявності  $\pi$ -електронів:



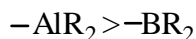
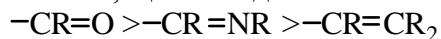
Мезомерний ефект, на відміну від індукційного ефекту, з відстанню зменшується не так швидко

### -M-ефект

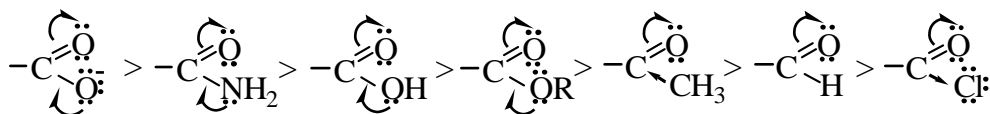
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони виявляють при цьому дуже сильний мезомерний ефект:



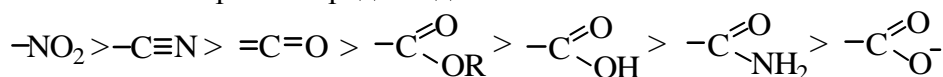
2. Негативний мезомерний ефект тим більший, чим більша електронегативність елементів, що знаходяться в заміснику:



3. Негативний мезомерний ефект тим більший, чим менша внутрішня мезомерія:



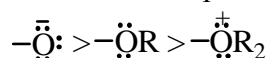
Зв'язок між окремими рядами деяких замісників:



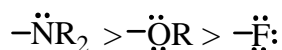
## Визначення знака та величини мезомерного ефекту

### +M-ефект

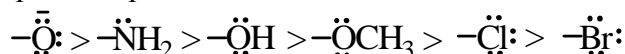
1. Величина ефекту зростає зі збільшенням заряду замісника. Йони виявляють при цьому дуже сильний мезомерний ефект:



2. Позитивний мезомерний ефект тим більший, чим менша електронегативність відповідного гетероатома:



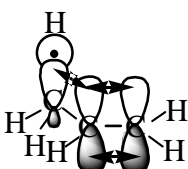
Зв'язок між окремими рядами деяких замісників:



## Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

### Гіперкон'югація

Гіперкон'югація – це делокалізація електронів за рахунок перекривання між негібридизованою  $p$ -орбіталлю атома карбону в алкенах чи  $p$ -орбіталлю з неспареним електроном у вільних радикалах і  $\sigma$ -орбіталями алкільних груп



Внаслідок такого перекривання кожна пара електронів приймає участь у зв'язуванні не тільки подвійно зв'язаних атомів карбону чи карбону і гідрогену, а також в деякому ступені охоплює усі чотири атоми

## Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

Якщо індукційний і мезомерний ефекти мають протилежні знаки, то звичайно переважає один з них

Частіше сила  $M$ -ефекту більша, ніж  $I$ -ефекту

## Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

*Електронні ефекти найважливіших характеристичних груп [5]*

Група	Ефект			
	<i>-M</i>	<i>-I</i>	<i>+M</i>	<i>+I</i>
$-\overset{+}{\text{N}}\equiv\text{N}$	++++	++++		
$-\text{NO}_2$	+++	+++		
$-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$		++++		
$-\text{CF}_3$		++++		
$-\overset{+}{\text{C}}=\text{O}$	++	++		
$-\text{C}\equiv\text{N}$	++	+++		
$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	+	++		
$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		+++		
$-\text{F}$		+++	++	
$-\text{Cl}$ та $-\text{Br}$		++	+	
$-\text{I}$		+	+	
$-\text{C}_6\text{H}_5$	+	+	+	
$-\text{CH}_3$			+	+
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$				++
$-\text{SCH}_3$	+	+	+	
$-\text{OCH}_3$		+	++	
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$			+++	
$-\overset{-}{\text{O}}$			++++	+++

# Механізми передачі впливу замісників в органічних сполуках

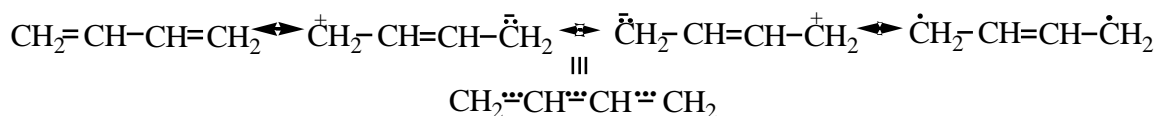
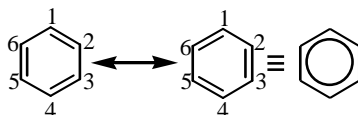
## Теорія резонансу (Полінг Л.)

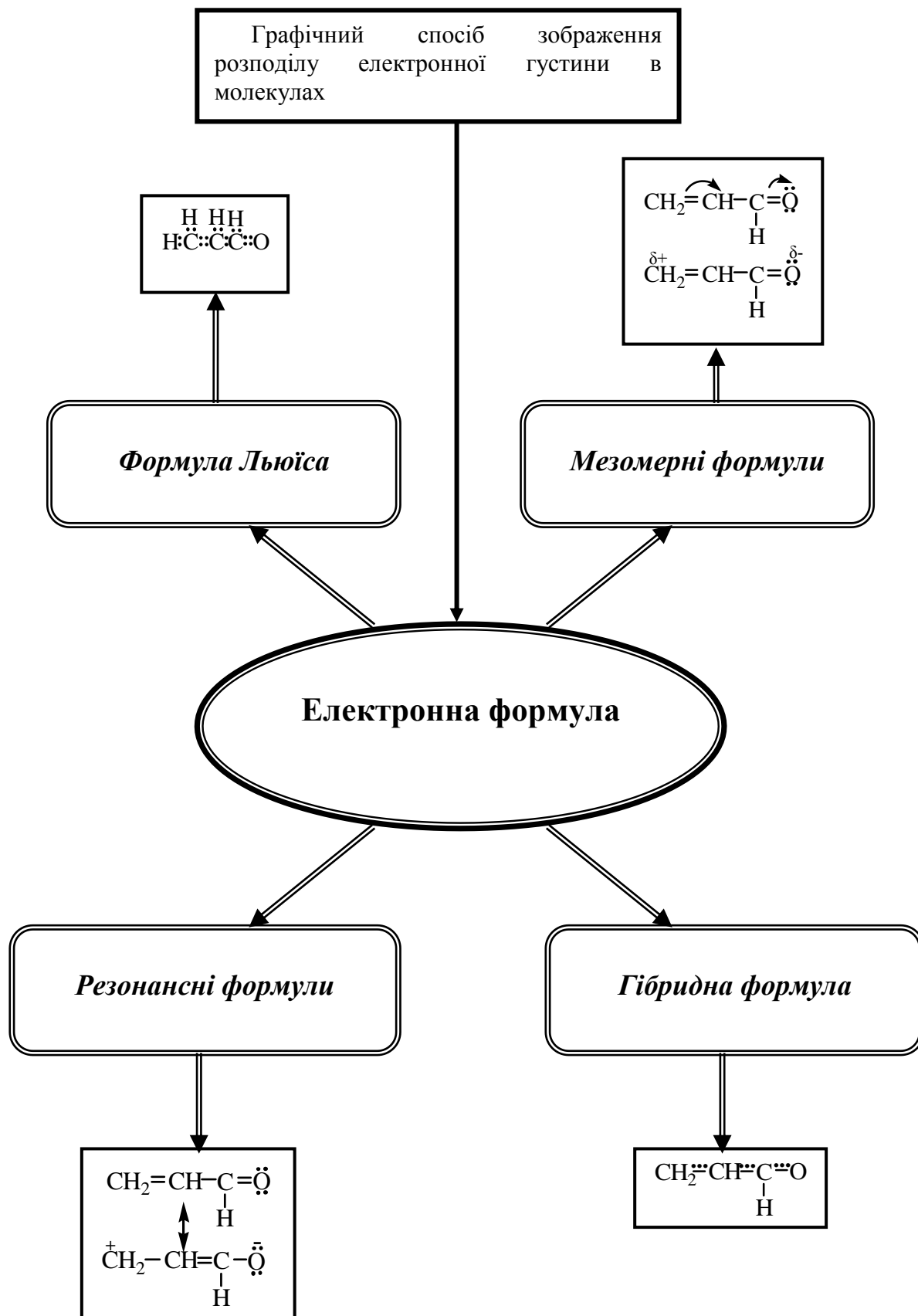
Відповідно до теорії резонансу молекулу можна описати двома (або більшою кількістю) формулами, які швидко флюктують між собою (резонансні структури), і одна з яких набуває більшу стабільність, завдяки резонансній енергії цієї флюктуації. Теорія резонансу – це спосіб якісного описання розподілу електронної густини в молекулах органічних речовин. Цей розподіл зображується за допомогою класичних структурних формул (канонічних чи резонансних гібридних структур)

1. Якщо молекула може бути зображена двома і більше структурами, які відрізняються тільки розподілом електронів, тобто структурами, в яких атомні ядра розташовані однаково, то стає можливим резонанс. Молекула являє собою гібрид цих структур і не може бути задовільно уявлена ні однією з структур. Кожна з цих структур вносить свій внесок в гібрид.

2. Якщо структури, що приймають участь у резонансі близькі за стійкістю (тобто містять приблизно однакову кількість енергії), то в цьому випадку резонанс буде дуже істотний. Внесок кожної структури в гібрид залежить від відносної стійкості структури: чим більш стійка структура, тим більший її внесок.

3. Резонансний гібрид більш стабільний, ніж будь-яка з структур, що приймає участь у резонансі. Таке збільшення стійкості називають *енергією резонансу*. Чим ближче за стійкістю резонансні структури, тим більша енергія резонансу





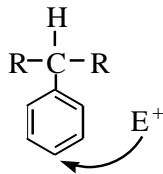
# Просторові ефекти

Під просторовими ефектами розуміють вплив замісника на швидкість і напрямок реакції, який зумовлений геометричною будовою молекули, тобто об'ємом замісника, відстанню між замісниками і реакційним центром, величиною двограних кутів

## Просторові ускладнення, що зумовлюються наявністю об'ємних замісників

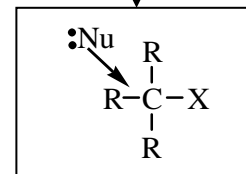
### Вплив на напрямок електрофільного заміщення в ароматичних сполуках

Реакційна здатність молекули залежить не стільки від розподілу електронної густини, скільки від розміру наявних замісників

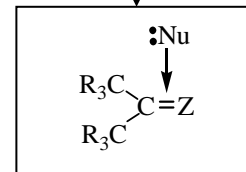


### Вплив на напрямок атаки реагента на реакційний центр в бімолекулярних реакціях

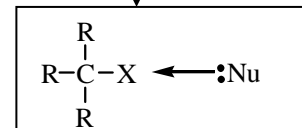
#### Атака з тилу

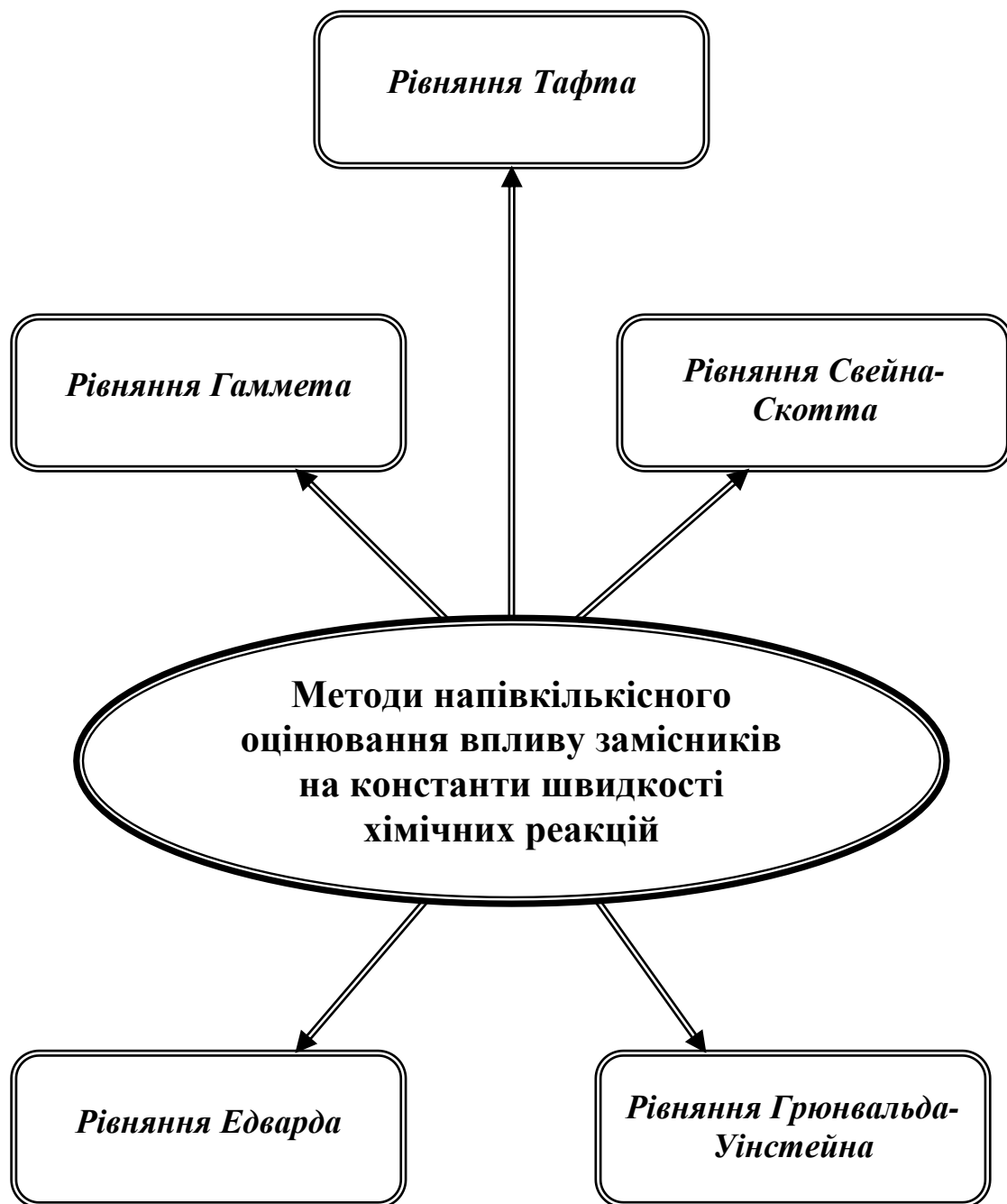


#### Латеральна атака



#### Фронтальна атака







## Методи напівкількісного оцінювання впливу замісників на константи швидкості хімічних реакцій

### Рівняння Гаммета

Встановлює кількісне співвідношення між будовою та реакційною здатністю заміщених похідних бензену:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = \sigma\rho,$$

де  $k_0$  – константа швидкості реакції для незаміщеної в ядрі ароматичної сполуки;

$k$  – константа швидкості реакції при наявності замісника в ядрі ароматичної сполуки;

$\sigma$  – константа, що характерна для кожного замісника;

$\rho$  – константа, що характерна для кожного процесу за певних умов

### Рівняння Тафта

Описує вплив замісників, що знаходяться в  $\alpha$ -положенні до реакційного центру, на реакційну здатність аліфатичних сполук:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = \sigma^* \rho^*,$$

де  $\sigma^*$  – індукційні константи замісників;

$\rho^*$  – константа реакції

### Рівняння Свейна-Скотта

Описує вплив структури нуклеофілів на константу швидкості  $S_N2$ -реакцій у насиченого атома карбону:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = sn,$$

де  $n$  – відносна нуклеофільність (по відношенню до води) реагента;

$s$  – фактор чутливості для даної серії (кут нахилу графічної залежності)

## Методи напівкількісного оцінювання впливу замісників на константи швидкості хімічних реакцій

### Рівняння Едварда

Описує вплив структури нуклеофіла (Nu) та електрофіла (E) на константу швидкості  $S_N2$ -реакцій:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = \alpha P + \beta H,$$

де  $P$ ,  $H$  – структурні параметри, що характеризують нуклеофіл;  
 $P$  – відносна поляризованість нуклеофіла;  
 $H$  – відносна термодинамічна основність нуклеофіла;  
 $\alpha$  та  $\beta$  – коефіцієнти, що характеризують нуклеофіл (їх знаходять експериментально)

### Рівняння Грюнвальда-Уінстейна

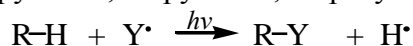
Корелює структуру розчинника з константою швидкості  $S_N1$ -реакцій:

$$\lg\left(\frac{k}{k_0}\right) = mI,$$

де  $I$  – міра відносної полярності відповідного розчинника;  
 $m$  – фактор чутливості

*Насичені сполуки* – це органічні сполуки, в скелетах молекул яких містяться тільки одинарні зв'язки (атом карбону знаходиться у стані  $sp^3$ -гібридизації).

Насичені вуглеводні інертні по відношенню до нуклеофільних і слабких електрофільних реагентів, але вступають в реакції радикального заміщення (галогенування, сульфохлорування, нітрування, нітрузування):



**Насиченість  
органічних сполук**

**Хімічні властивості  
органічних сполук**

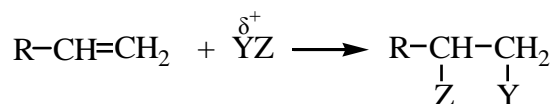
**Ненасиченість  
органічних сполук**

*Ненасичені сполуки* – це органічні сполуки, в скелетах молекул яких містяться кратні зв'язки (подвійні чи потрійні).

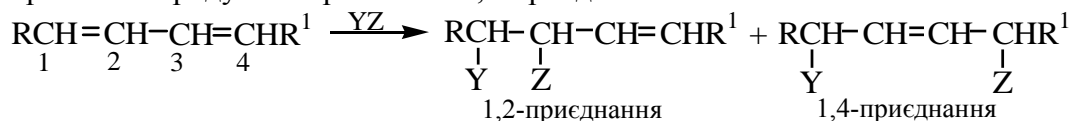
Атоми карбону при кратних зв'язках знаходяться у стані  $sp^2$ - чи  $sp$ -гібридизації.

Завдяки високій поляризованості та відносно низькій енергії утворення  $\pi$ -зв'язків, ненасичені сполуки легко вступають в реакції приєднання за кратними зв'язками.

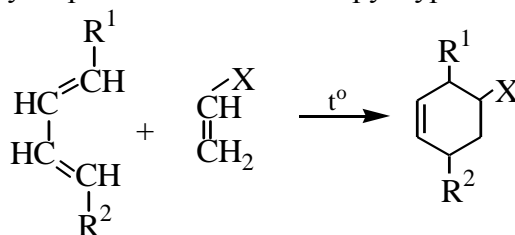
Для ненасичених вуглеводнів характерно електрофільне і радикальне приєднання:



Дієнові вуглеводні містять в молекулі два подвійних зв'язки С=C. Хімічні властивості дієнів зі спряженими зв'язками найбільш специфічні. Так, в реакціях електрофільного і радикального приєднання (наприклад, при взаємодії з галогенами та гідроген галогенідами) поряд з продуктами 1,2-приєднання утворюються продукти спряженого 1,4-приєднання:



Для дієнових сполук характерний дієновий синтез (реакція Дільса-Альдера). Приєднання речовин (дієнофілів), що містять кратний зв'язок, який активований сусідньою електроноакцепторною групою (=C=O, =C=N-, -C≡N), відбувається в 1,4-положення дієнів з утворенням циклічних структур:



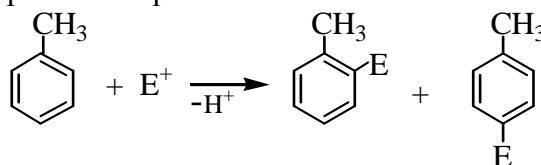
Дієновість органічних сполук

Хімічні властивості  
органічних сполук

Ароматичність органічних сполук

Ароматичні системи – це планарні циклічні системи, в яких усі атоми циклу приймають участь в утворенні єдиної спряженої системи, що включає, відповідно правилу Хюккеля,  $4n+2$  електронів.

Ароматичність – сукупність специфічних властивостей спряжених моно- і поліциклічних сполук, що мають замкнуту  $\pi$ -електронну хмару. В реакціях утворюються, як правило, продукти електрофільного чи нуклеофільного заміщення, в яких зберігається ароматична система:



Довжина зв'язків між атомами циклу в ароматичних сполуках проміжна між довжиною одинарного та довжиною подвійного зв'язків

# Хімічні властивості органічних сполук

## Кисотно-основні властивості органічних сполук

За *Бренстедом-Лоурі* кислоти – це сполуки, що віддають протон, а основи – сполуки, що приєднують протон:

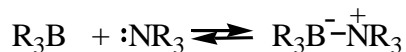


кислота  $\rightleftharpoons$  протон + основа

Кислота і основа взаємозв'язані процесами приєднання і відщеплення протона: структура  $A-H$  чи  $B^+-H$  є спряженою кислотою основи  $A^-$  чи  $B^-$ . Заряд кислоти і основи не має значення ( $NH_4^+$  – кислота).

Високій кислотності кислоти відповідає низька основність відповідної спряженої основи і навпаки.

За *Льюїсом* кислоти – це сполуки з нестачею електронів, основи – сполуки з вільними електронними парами чи подвійними зв'язками:



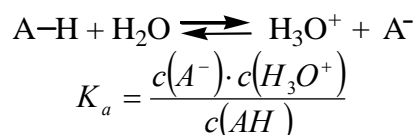
Кислотність і основність є відносними властивостями, які виявляються тільки у присутності компонентів кислотно-основної взаємодії

## Хімічні властивості органічних сполук

### Кисотно-основні властивості органічних сполук

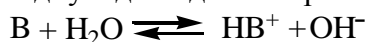
Відповідно Бренстеду-Лоурі, сила кислоти залежить від її здатності віддавати протон, а сила основи – від її здатності зв'язувати протон.

Здатність сполуки АН до йонізації оцінюється константою кислотності ( $K_a$ ) кислоти АН у воді:



Аналогічно відбувається йонізація органічних сполук у тому випадку, якщо як розчинник використовується сполука, яка є кислотою Бренстеда.

Константа основності В у воді у відповідності з рівнянням:



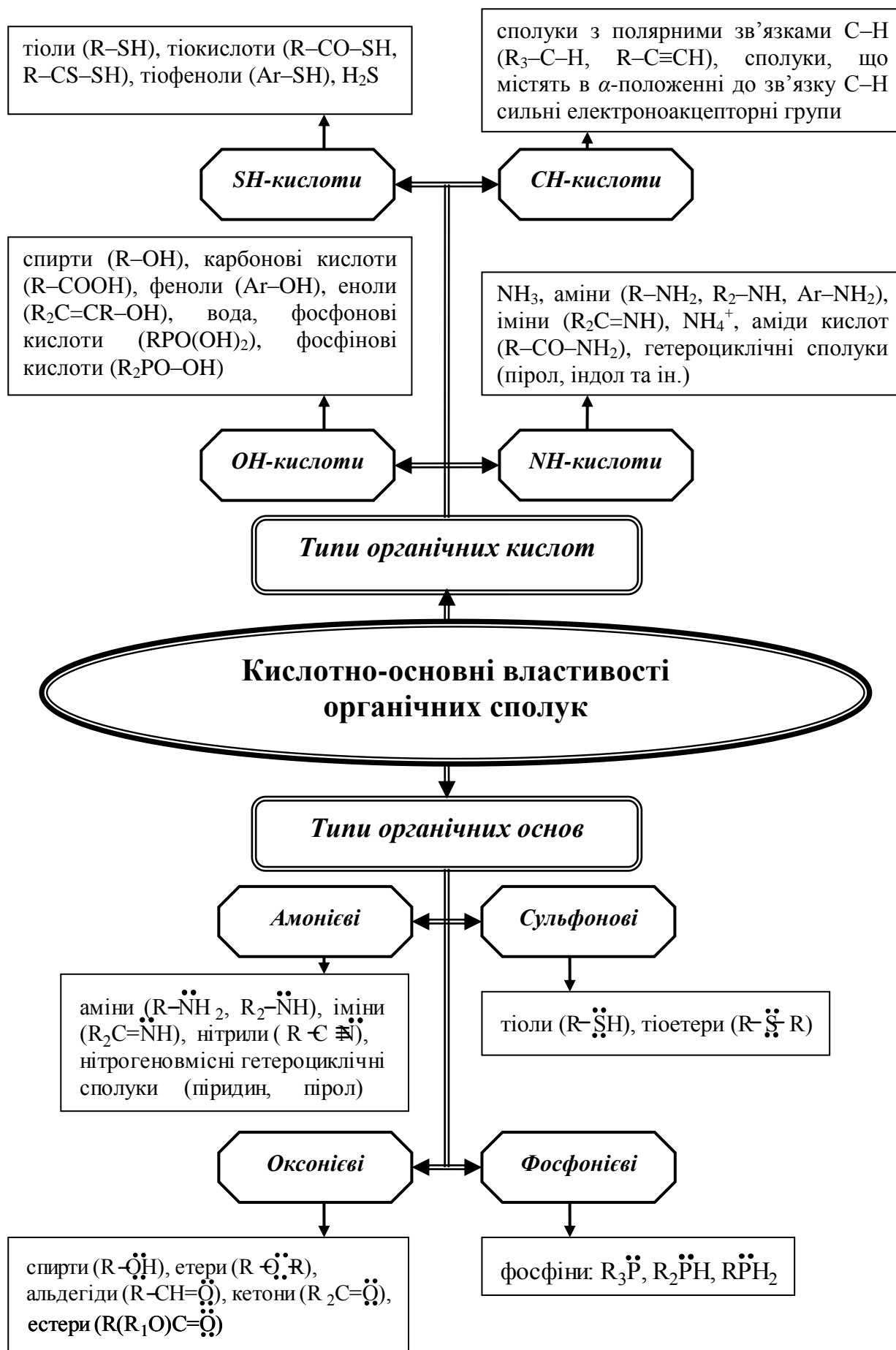
визначається співвідношенням:

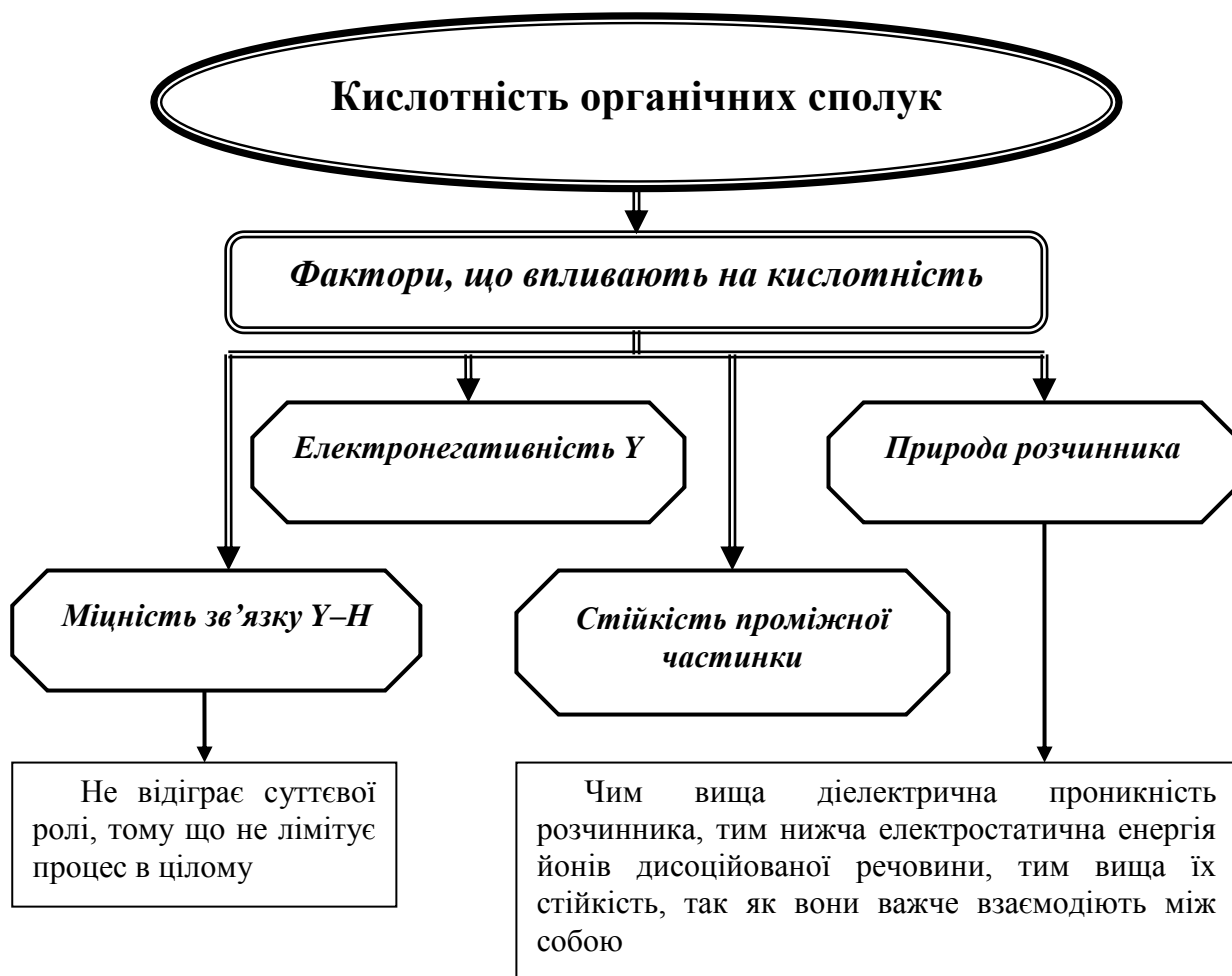
$$K_e = \frac{c(\text{HB}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B})}$$

Константа кислотності і основності є мірою сили кислоти і відповідно основи: чим більша константа кислоти, тим більша сила кислоти, чим менша – тим слабша кислота.

Між силою кислоти (А–Н чи  $^+\text{B–H}$ ) і спряженою з нею основою  $\text{A}^-$  чи В: існує наступна залежність: чим слабше кислота, тим більша сила спряженої з нею основи і навпаки.

Кислотність органічної сполуки А–Н чи  $^+\text{B–H}$  залежить від багатьох факторів, основним з яких є більш висока стабільність  $\text{A}^-$  чи В: в порівнянні з А–Н чи  $^+\text{B–H}$





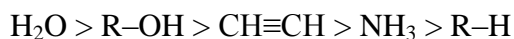


## Кислотні властивості спиртів

Спирти виявляють кислотні властивості:

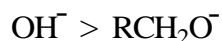


Спирти (за виключенням метанолу) – більш слабкі кислоти, ніж вода, але більш сильні кислоти, ніж ацетилен та амоніак:



Алкільні замісники за рахунок  $+I$ -ефекту, посилюють електронну густину, збільшують негативний заряд, дестабілізують йон, тому спирти більш слабкі кислоти, ніж вода.

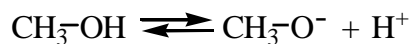
Стійкість йонів:



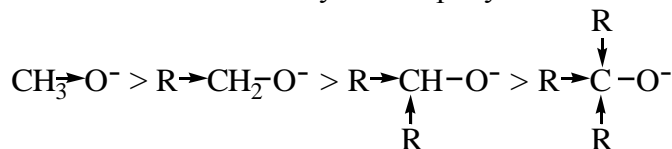
Відносна кислотність:



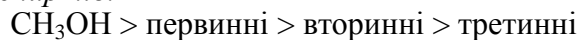
### Кислотність спиртів в залежності від положення OH-групи та будови аліфатичного замісника



Стійкість алканолат-іонів зменшується в ряду:

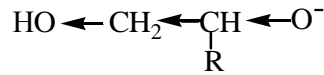


Кислотність спиртів:

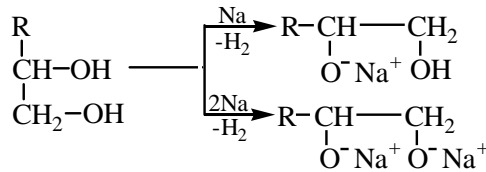


# Кислотні властивості спиртів

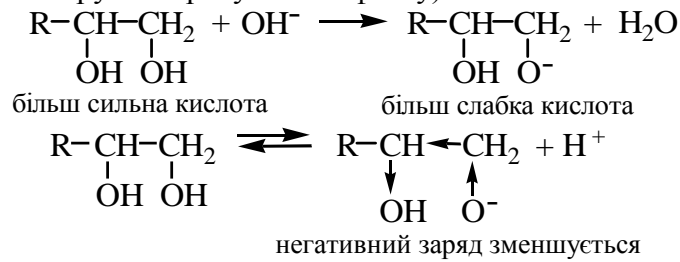
## Кислотні властивості багатоатомних спиртів



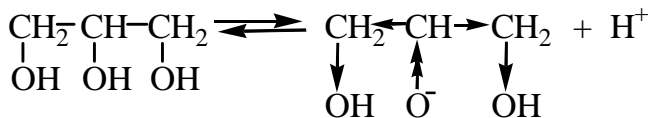
Кислотні властивості підвищуються за рахунок *-I*-ефекту другої OH-групи



Гліколи більш сильні кислоти, ніж одноатомні спирти. Утворення моноалконоляту частково відбувається вже у водному розчині лугу (вплив другої OH-групи за рахунок *-I*-ефекту):

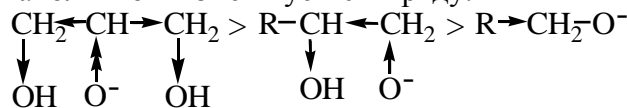


В лужному розчині алкантриоли легко утворюють моноалконоляти. Вважають, що йонізується середня група (вплив індукційного ефекту двох сусідніх атомів оксигену):



Гліцерол більш сильна кислота, ніж етиленгліколь

Стійкість алконолят-іонів зменшується в ряду:

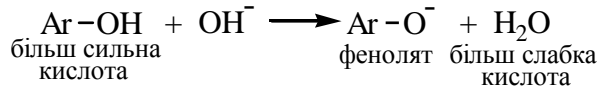


Кислотність відповідно зменшується в ряду:

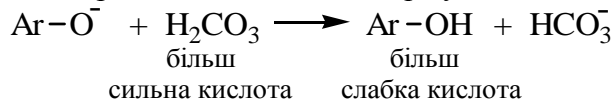
*Алкантриоли > алкандіоли > алканоли*

## Кислотні властивості фенолів

Дія водного розчину лугу:

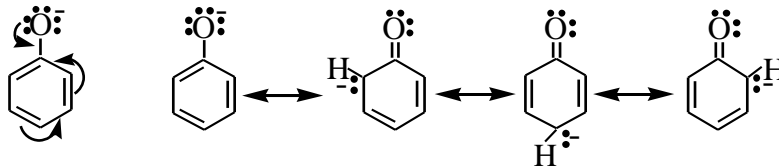
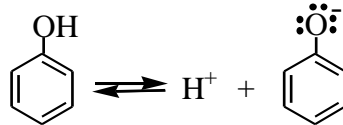


Під дією на феноляти водних розчинів мінеральних кислот, карбонових кислот, карбонатної кислоти одержуються вільні феноли:

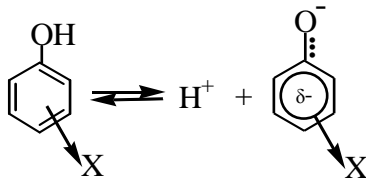


Феноли більш сильні кислоти, ніж вода, але більш слабкі кислоти, ніж карбонові кислоти.

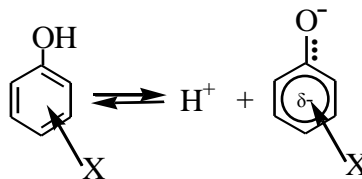
За рахунок резонансу фенолят-іон більш стабілізований, ніж вільний фенол, тому феноли більш сильні кислоти, ніж спирти:



Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність фенолів, а електронодонорні замісники зменшують кислотність:



X – відтягує електрони,  
стабілізує йон,  
підвищує кислотність  
X =  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Hal}$ ,  $-\text{NR}_3^+$ ,  $-\text{CHO}$ ,  
 $-\text{COR}$ ,  $-\text{COOR}$ ,  $-\text{CN}$



X – подає електрони,  
дестабілізує йон,  
зменшує кислотність  
X =  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$

## Кислотні властивості тіолів

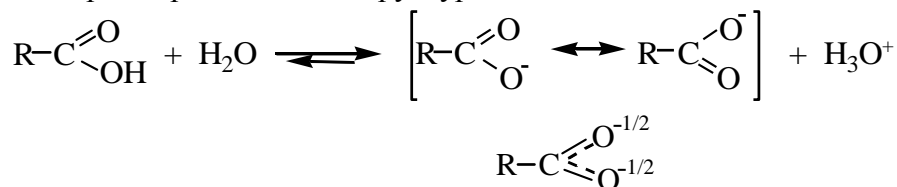
Тіоли є SH-кислотами, при цьому значно більш сильними, ніж спирти:



Підвищення кислотності пояснюється особливостями електронної структури аніона – тіолят-іона, в якому можлива більша, ніж в алканолат-іоні, делокалізація негативного заряду (атомний радіус більший, є незаповнені *d*-орбіталі)

## Кислотні властивості карбонових кислот

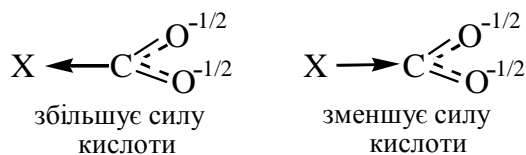
Карбонові кислоти дисоціюють у водних розчинах. Положення рівноваги визначається тим, що карбоксилат-іон можна записати у вигляді двох однакових за енергією резонансних структур:



Карбонові кислоти більш сильні кислоти, ніж спирти

### Вплив замісників на кислотність

Будь-який фактор, що стабілізує аніон в більшому ступені, ніж відповідну кислоту, збільшує кислотність кислоти; будь-який фактор, що дестабілізує аніон, знижує кислотність кислоти. Електроноакцепторні замісники делокалізують негативний заряд, стабілізують аніон і збільшують кислотність, електронодонорні замісники посилюють негативний заряд, дестабілізують аніон і зменшують кислотність:

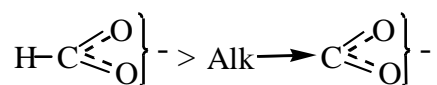


## Кислотні властивості карбонових кислот

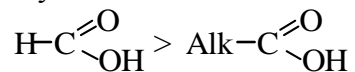
### Незаміщені аліфатичні кислоти

Заміщення негідроксильного атома гідрогену в молекулі мурашиної кислоти на електронодонорну алкільну групу зменшує силу кислот. Електронодонорний індукційний ефект алкільної групи збільшує негативний заряд на атомі кисню, дестабілізує аніон.

Стійкість аніонів зменшується:



Кислотність кислот зменшується:



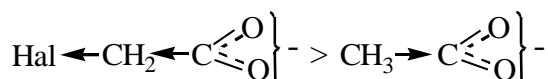
Подальше введення алкільних груп в оцтову кислоту здійснює менший вплив, ніж перше заміщення. Цей ефект є ефектом другого порядку і його вплив на силу кислоти не завжди можливо передбачити, так як певну роль можуть відігравати стеричні та інші фактори

# Кислотні властивості карбонових кислот

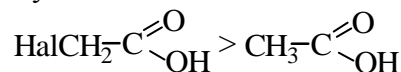
## Заміщені аліфатичні кислоти

### Галогенокарбонові кислоти

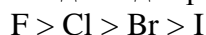
Електроноакцепторні атоми галогенів збільшують силу кислот. Атоми галогенів за рахунок електроноакцепторного індукційного ефекту зменшують негативний заряд на атомі кисню, стабілізують аніон:



Кислотність кислот збільшується:



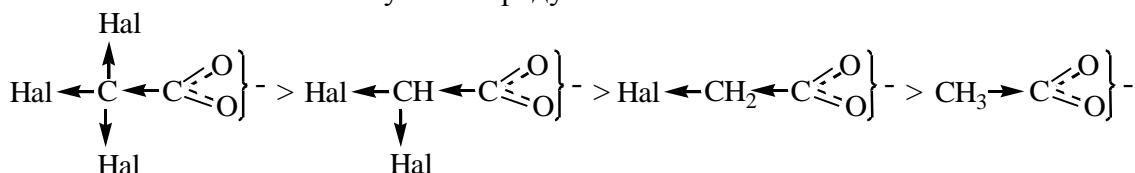
Відносний вплив різних галогенів відповідає ряду:



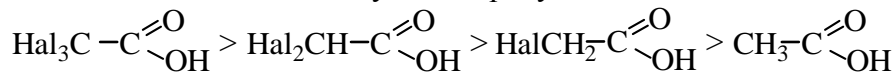
Найбільш сильний ефект виявляє атом флуору – самий електроногративний (електроноакцепторний) з галогенів

Зі збільшенням кількості атомів галогенів у складі кислоти сила кислот збільшується.

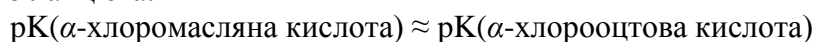
Стійкість аніонів зменшується в ряду:



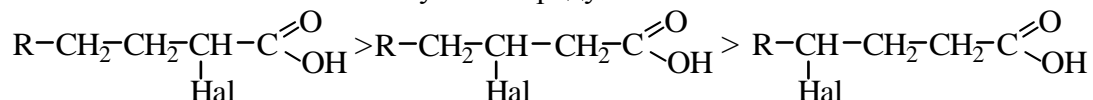
Кислотність кислот зменшується в ряду:



Введення галогену в положення, більш віддалене по відношенню до карбоксильної групи, ніж  $\alpha$ -положення, здійснює не такий сильний вплив на кислотність сполук, так як індукційний ефект швидко затухає вздовж насиченого ланцюга:



Кислотність кислот зменшується в ряду:



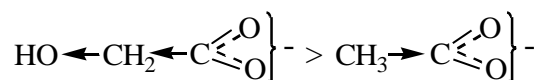
# Кислотні властивості карбонових кислот

## Заміщені аліфатичні кислоти

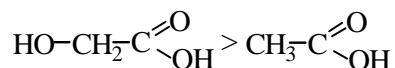
### Гідроксикарбонові кислоти

ОН-група в гідроксикарбонових кислотах виявляє електроноакцепторний індукційний ефект (-I). Неподілені пари електронів атома кисню не здатні виявляти мезомерний ефект в напрямку, протилежному індукційному ефекту, через наявність насиченого атома карбону.

Стійкість аніона змінюється в ряду:



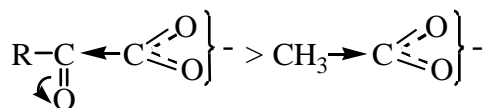
Гідроксикарбонові кислоти, особливо  $\alpha$ -похідні, сильніші, ніж карбонові незаміщені аналоги:



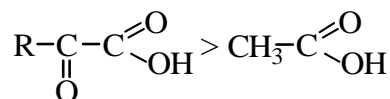
### Оксокарбонові кислоти

Оксогрупа ( $>\text{C}=\text{O}$ ) – сильна електроноакцепторна група, яка має -I та -M-ефекти, тому оксокислоти більш сильні кислоти, ніж відповідні карбонові кислоти, а  $\alpha$ -оксокислоти відносяться до самих сильних карбонових кислот.

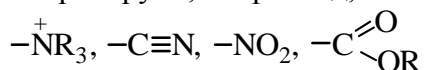
Стійкість аніона змінюється в ряду:



Сила кислот:



Інші електроноакцепторні групи, наприклад,



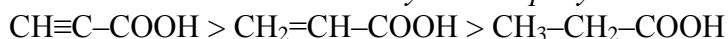
підвищують силу аліфатичних насичених кислот

## Кислотні властивості карбонових кислот

### Ненасичені карбонові кислоти

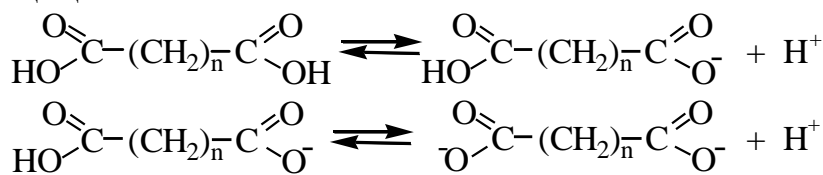
Якщо поруч з карбоксильною групою знаходиться атом карбону подвійного зв'язку ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ), то сила кислоти підвищується. Це пов'язано з тим, що у ненасиченого  $\alpha$ -атома карбону, який знаходиться у стані  $sp^2$ -гібридизації, електрони відтягнуті ближче до ядра, ніж у насиченого атома карбону, який знаходиться у стані  $sp^3$ -гібридизації. Цей факт пояснюється відносно більшим внеском  $s$ -орбіталей в електронну структуру  $sp^2$ -гібриду. В результаті  $sp^2$ -гібридизації атоми карбону мають меншу здатність віддавати електрони в порівнянні з  $sp^3$ -гібридизованими насиченими атомами карбону. Тому акрилова кислота більш сильна, ніж пропіонова. Цей ефект ще більш сильно виражений у випадку потрійного зв'язку ( $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ ), коли атоми карбону знаходяться у стані  $sp$ -гібридизації.

*Кислотність зменшується в ряду:*

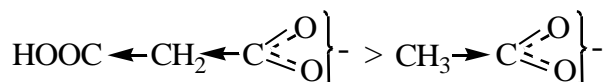


### Дикарбонові кислоти

У дикарбонових кислот картина більш складна, так як існують два ступеня дисоціації:



Оскільки в молекулі містяться дві карбоксильні групи, кожна з яких з однаковою ймовірністю може відщеплювати протон, то можливо було б очікувати у дикарбонових кислот подвійної кислотності в порівнянні з монокарбонними. З дикарбонових кислот тільки вищі, починаючи приблизно з пімелінової  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ , виправдовують ці припущення: в них карбоксильні групи віддалені одна від одної і взаємний вплив їх несуттєвий. В інших випадках друга карбоксильна група діє як електроноакцепторний замісник ( $-I$ -ефект) і підвищує кислотність першого карбоксилу за рахунок підвищення стійкості аніону:



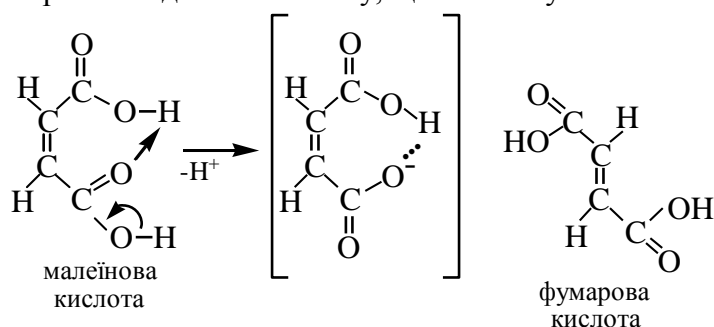
Даний ефект дуже швидко зменшується з ростом ланцюга, що розділяє карбоксильні групи



# Кислотні властивості карбонових кислот

## Дикарбонові кислоти

Електроноакцепторний вплив (*-I*-ефект) другої карбоксильної групи дуже сильно виражений в *цис-транс*-ізомерних кислотах: малеїнова кислота більш сильна, ніж фумарова, так як обидві карбоксильні групи за рахунок етиленового зв'язку розташовані близько одна біля одної і можливе утворення водневого зв'язку, що стабілізує аніон:



## Сила кислот за другим ступенем дисоціації

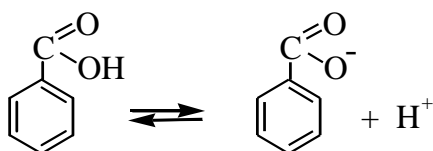
Щавлева, малінова, янтарна кислоти за другим ступенем дисоціації більш слабкі кислоти, ніж мурашина, оцтова і пропіонова кислоти. Це пояснюється тим, що у випадку дикарбонових кислот другий протон відщеплюється від негативно заряджених йонів, що містять електронодонорний замісник, який дестабілізує аніон в порівнянні з молекулою недисоційованої кислоти. Для одноосновних кислот цей ефект відсутній.

Стійкість аніонів:



# Кислотні властивості карбонових кислот

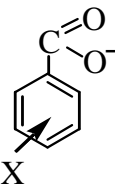
## Ароматичні карбонові кислоти



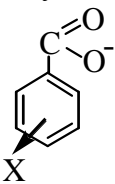
Бензойна кислота більш сильна ( $pK_a = 4,17$ ), ніж оцтова ( $pK_a = 4,76$ ). Це пов'язано з більшим позитивним індукційним ефектом алкілів в порівнянні з фенілом.

Для ароматичних кислот вплив замісників наступний:

1. Електродонорні групи зменшують силу бензойної кислоти:



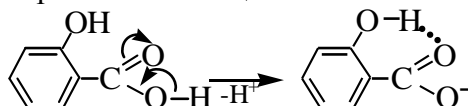
2. Електроакцепторні групи збільшують силу бензойної кислоти:



Групи  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$  та  $-\text{Cl}$  діють двояко: якщо вони знаходяться в *мета*-положенні, то виявляють електроакцепторний індукційний ефект, збільшуючи силу кислоти; якщо знаходяться в *пара*-положенні, то їх електродонорний мезомерний ефект, зменшує силу кислоти.

*орто*-Заміщені ароматичні кислоти не вкладаються в цей ряд. Майже усі *орто*-замісники впливають однаково – підвищують силу кислоти незалежно від того, являються вони електродонорними чи електроакцепторними замісниками, причому цей ефект надзвичайно великий.

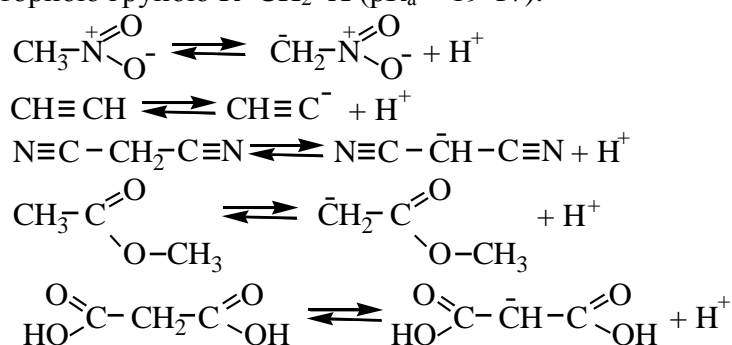
Так, наприклад, внутрішньомолекулярні водневі зв'язки стабілізують карбоксилат-аніон, що утворюється з саліцилової кислоти:



## Кислотні властивості С–Н-кислот

*С–Н-кислоти – сполуки з відносно рухливим атомом гідрогену біля атома карбону*

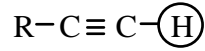
Сила таких кислот значно залежить від наявності біля атома карбону електроноакцепторних замісників. Найбільш сильними кислотами такого роду є нітроалкани ( $pK_a \approx 9-10$ ), сполуки типу  $Y-CH_2-X$ , де  $X$  та  $Y$  – електроноакцепторні групи ( $pK_a > 13$ ), та більш слабкі кислоти – з однією електроноакцепторною групою  $R-CH_2-X$  ( $pK_a \approx 19-17$ ):



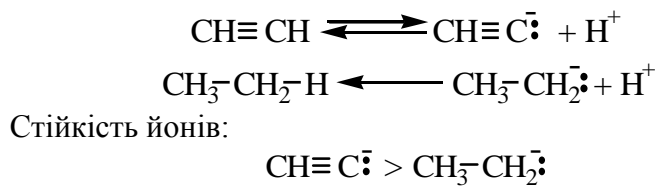
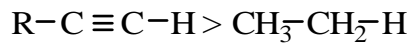
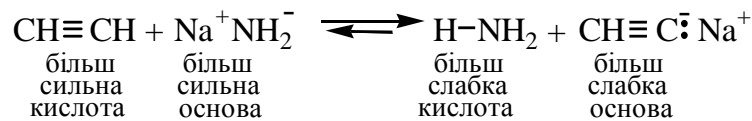
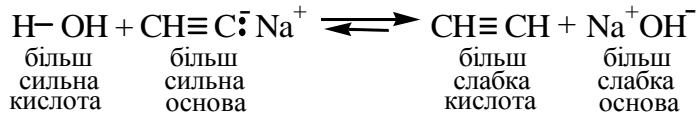
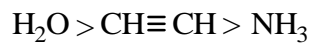
Відносно сильні основи (алканоліати натрію) можуть створювати тільки деяку рівноважну концентрацію карбоаніону цих сполук. Щоб повністю перевести такі сполуки в карбоаніони, необхідно використати більш сильні основи: аміді лужних металів або розчини лужних металів у рідкому амоніаку

# Кислотні властивості вуглеводнів

Алкіни виявляють кислотні властивості за ацетиленовим атомом гідрогену:

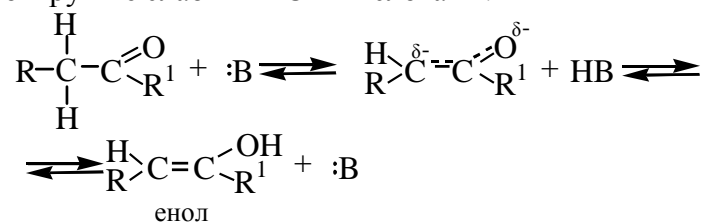


## Кислотність алкінів

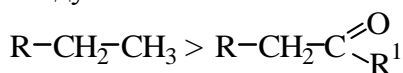


## Кислотні властивості карбонільних сполук

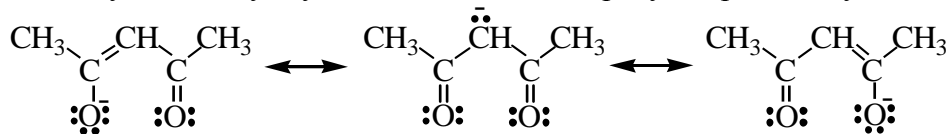
Альдегіди та кетони з атомом гідрогену в  $\alpha$ -положенні до карбонільної групи є слабкими СН-кислотами:



Альдегіди та кетони – дуже слабкі СН-кислоти:



1,3-Дикарбонільні сполуки – більш сильні СН-кислоти, ніж прості альдегіди та кетони або 1,2-дикарбонільні сполуки, так як спряжені їм основи у більшому ступені стабілізовані за рахунок резонансу:

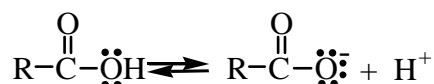


Для ацетилацетону  $pK_a = 9,0$

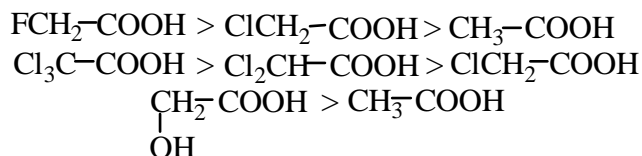
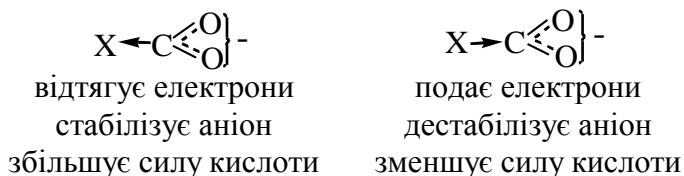
# Кислотні властивості органічних сполук

## Сила кислот

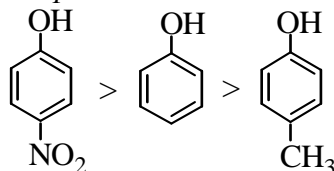
1. Електронні ефекти впливають на силу органічних кислот. Електроноакцепторні ефекти, які відтягують електрони, полегшують йонізацію з відривом протона у карбонових кислот:



Такий вплив зростає зі збільшенням електронегативності груп та зменшується з відстанню:

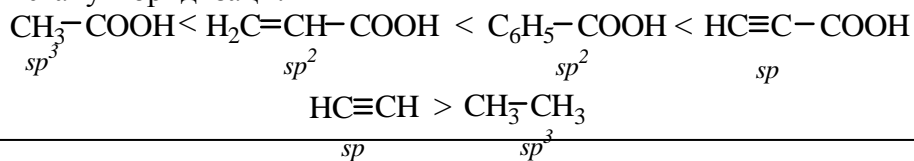


2. Кислотність фенолів збільшується при наявності в молекулі електроноакцепторних груп внаслідок індукційного впливу в будь-якому положенні та мезомерного ефекту в *орто*- і *пара*-положеннях:



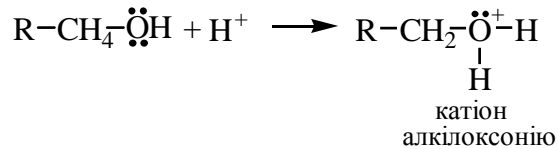
3. В ароматичних кислотах замісники по різному впливають в залежності від того в *пара*- чи *мета*-положеннях вони знаходяться. Групи  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  зменшують силу кислот, а  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_2$  – збільшують. Групи  $-\text{OH}$  та  $-\text{OCH}_3$ , якщо знаходяться в *мета*-положенні виявляють *-I*-ефект і збільшують силу кислоти. Якщо ці групи знаходяться в *пара*-положенні – за рахунок *+M*-ефекту зменшують силу кислоти.

4. Вплив стану гібридизації:



## Основні властивості спиртів

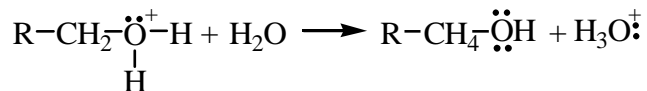
Основні властивості спиртів зумовлені здатністю неподілених пар атома кисню взаємодіяти з протоном:



### Основність спиртів:

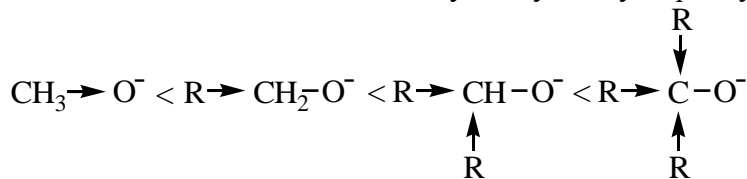
третинні > вторинні > первинні

Основність спиртів визначається кислотністю катіона алкілоксонію (спряженої кислоти):



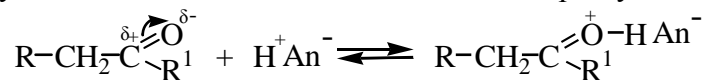
Катіони алкілоксонію є дуже сильними СН-кислотами, так як при дисоціації утворюються стійкі частинки – спряжені основи – спирти

Основність алканолатів змінюється у наступному порядку:



## Основні властивості карбонільних сполук

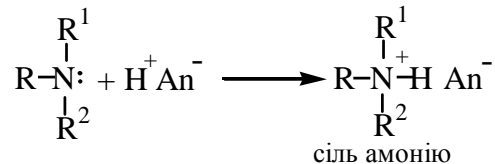
Завдяки наявності неподіленої електронної пари на атомі кисню оксогрупи, карбонільні сполуки мають слабкі основні властивості та реагують з кислотами:



З кислотами Льюїса утворюється продукт приєднання за рахунок донорно-акцепторного зв'язку

## Основні властивості амінів

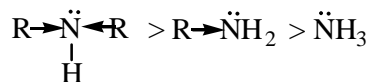
Аміни виявляють основні властивості. Аміни реагують з кислотами, приєднуючи протон за вільною парою електронів атома нітрогену і утворюючи солі амонію:



*Аліфатичні аміни*

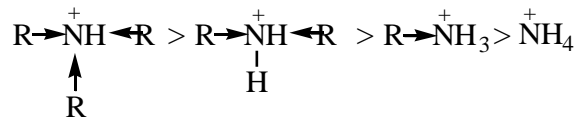
*Ароматичні аміни*

*Аліфатичні аміни* – більш сильні основи, ніж амоніак:



Електронодонорні алкільні групи за рахунок *+I*-ефекту стабілізують йон, що неможливо для незаміщеного йона амонію.

Стабілізація заміщених йонів амонію:



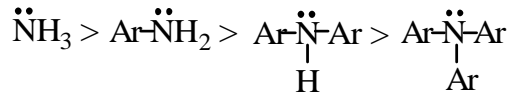
Введення ж третьої алкільної групи призводить до помітного зниження основності. Ця аномалія пов'язана зі сольватаційним ефектом: йон амонію є кислотою, за рахунок свого кислого атома гідрогену він утворює водневі зв'язки з основними атомами кисню води. Утворення цих зв'язків, що стабілізують йон амонію, полегшується в ряду  $\text{R}_3\text{N}^+\text{H}$ ,  $\text{R}_2\text{N}^+\text{H}_2$ ,  $\text{RN}^+\text{H}_3$ . Ці ефекти протидіють індукційним ефектам алкільних груп та в кінцевому підсумку перевищують їх. Крім того, основність третинних амінів зменшується за рахунок стеричних перешкоджань



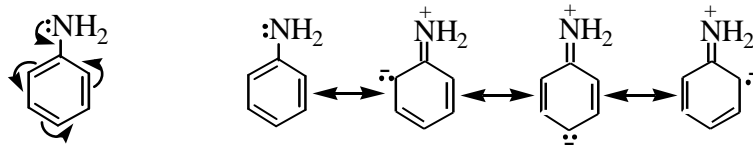
# Основні властивості амінів

## Ароматичні аміни

Арилами́ни значно більш слабкі основи, ніж амоніак:



Вільна пара електронів атома нітрогену приймає участь у делокалізації  $\pi$ -електронів ароматичного кільця за рахунок  $+M$ -ефекту:



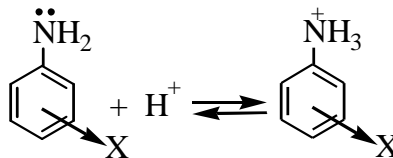
Резонансні структури стабілізують ароматичний амін.

Низька основність ароматичних амінів пояснюється тим, що амін в більшому ступені стабілізується резонансом, ніж йон.

Такий ефект ще більш виражений при заміщенні атомів гідрогену аміногрупи на фенільні групи. Дифеніламін ( $\text{Ph}_2\text{NH}$ ) – дуже слабка основа, а трифеніламін ( $\text{Ph}_3\text{NH}$ ) за звичайними стандартами взагалі неможливо вважати основою

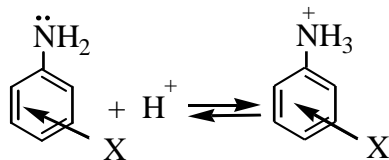
## Вплив замісників на основність ароматичних амінів

Якщо з ароматичним кільцем зв'язані акцепторні замісники, основність зменшується ще в більшому ступені:



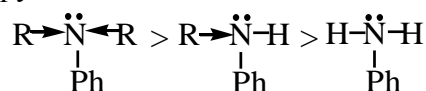
X – відтягує електрони, зменшує основність, X =  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$

Електронодонорні замісники в *мета*- або в *пара*-положенні підвищують основність. В *орто*-положенні – просторові ускладнення – основність зменшується:



X – подає електрони, збільшує основність, X =  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CH}_3$

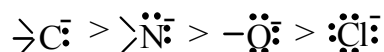
*N*-алкіл- і *N,N*-діалкілзаміщені аніліни більш сильні основи, ніж незаміщені аніліни за рахунок  $+I$ -ефекту алкільних груп:



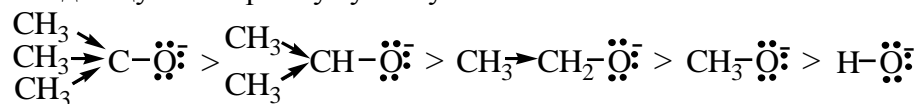
# Основні властивості органічних сполук

## Сила основ

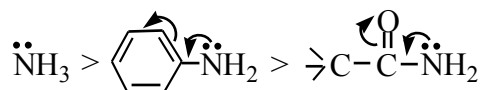
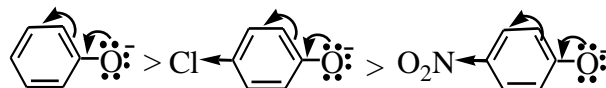
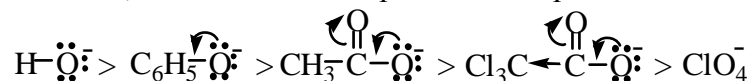
1. Сила основ тим більша, чим менше електронегативність атома, який має негативний заряд:



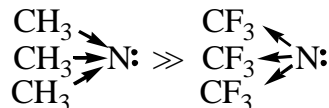
2. Сила основи тим більша, чим сильніше виявляється електронодонорний вплив, який підвищує електронну густину:



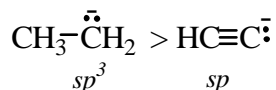
3. Основа тим слабша, чим більше електроноакцепторний вплив:



-I-Ефект зменшує силу основ:



4. Вплив гібридизації на силу основ:

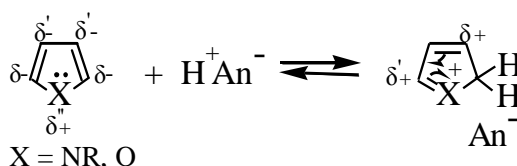




# Кислотно-основні властивості гетероциклічних сполук

## Пірол, фуран, тіофен

### Основні властивості



$\text{H}^+ \text{An}^-$  – сильні кислоти.

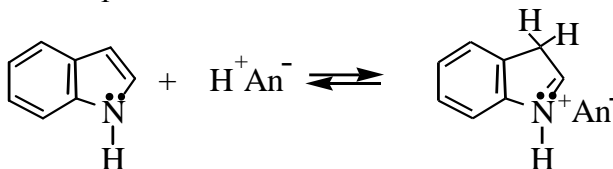
Легкість протонування (в основному в  $\alpha$ -положення, утворюється дієнова система): пірол > фуран > тіофен.

Акцепторні замісники ( $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) різко знижують здатність похідних піролу, фурану, тіофену приєднувати протон

## Індол

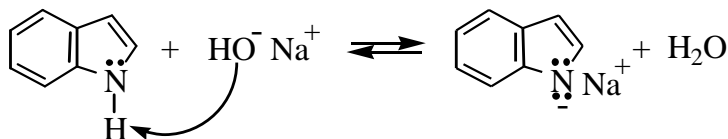
### Основні властивості

Сильні кислоти протонують індол в положення 3. Порушується спряжена система гетероциклічного кільця:



### Кислотні властивості

Індол – слабка кислота,  $pK(\text{індол}) \approx pK(\text{пірол})$ ; взаємодіє з розчином лугу, алкоксидами, металоорганічними сполуками:

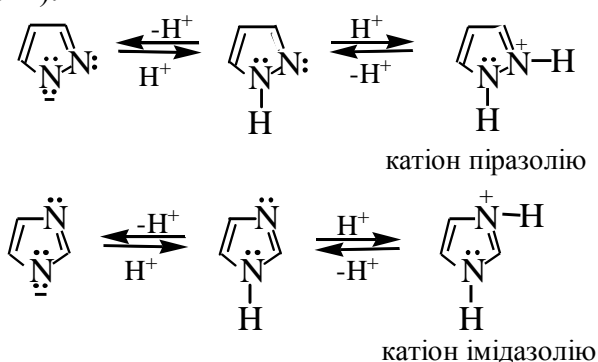


# Кислотно-основні властивості гетероциклічних сполук

## Піразол, імідазол

### Амфотерні властивості

Піразол, імідазол та їх похідні – амфотерні сполуки (слабкі NH-кислоти та середньої сили основи):

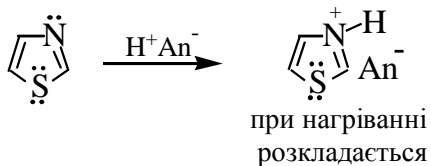


**Сила основ:**  
імідазол > піразол

## Оксазол, тіазол

### Основні властивості

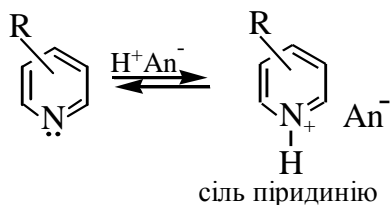
Оксазол і тіазол – слабкі основи



## Основні властивості шестичленних гетероциклічних сполук

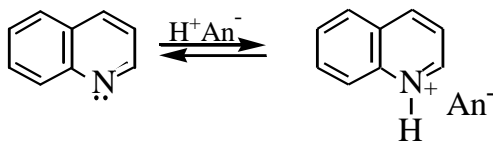
### Піридин

Піридин та його похідні виявляють основні властивості ( $pK_a$  (піридин)  $\approx pK_a$  (анілін)  $\approx 5,2$ ):



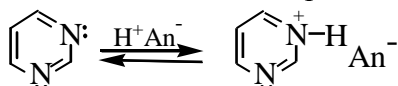
### Хінолін, ізохінолін

Хінолін та ізохінолін – слабкі основи:



### Діазини (піридазин, піримідин, піразин)

Завдяки електроноакцепторній дії другого атома нітрогену, піридазин, піримідин, піразин – більш слабкі основи, ніж піридин:



Протонування другого атома нітрогену можливо тільки в концентрованих розчинах кислот

*Нуклеофільними реагентами* називаються частинки з елетронодонорними властивостями, які утворюють зв'язок в реакції зі своїм партнером-електрофілом, віддаючи неподілену пару електронів чи обидва зв'язуючих електрона полярного зв'язку.

До нуклеофілів належать аніони з неподіленими парами електронів, йонні пари та нейтральні молекули з сильно полярним зв'язком, який здатний до йонізації.

*Класифікація в залежності від типу нуклеофільного атома:*

Н-нуклеофіли:  $\text{H}^-$ ;  $\text{BH}_4^- \text{Met}^+$ ;  $\text{AlH}_4^- \text{Met}^+$ .

С-нуклеофіли:  $\text{R}^- \text{Met}^+$  (карбоаніони);

$\text{R}^{\delta-} \text{Met}^{\delta+}$  (металоорганічні сполуки); алкени, арени, алкадієни.

Н-нуклеофіли:  $\text{R}^1 \text{R}^2 \ddot{\text{N}}^- \text{Met}^+$  (аміди металів та їх похідні);  $\text{R}_3 \ddot{\text{N}}^-$ ;  $\text{R}_2 \text{HN}^-$ ;  $\text{R} \ddot{\text{N}} \text{NH}_2^-$ ;  $\ddot{\text{N}} \text{H}_3^-$ .

О-нуклеофіли:  $\text{H}\ddot{\text{O}}^- \text{Met}^+$ ;  $\text{R}\ddot{\text{O}}^- \text{Met}^+$ ;  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}^-$ ;  $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ .

С-нуклеофіли:  $\text{H}\ddot{\text{S}}^- \text{Met}^+$ ;  $\text{R}\ddot{\text{S}}^- \text{Met}^+$ ;  $\text{H}_2\ddot{\text{S}}^-$ ;  $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ .

Галогенід-іони:  $:\ddot{\text{F}}^- \text{Met}^+$ ;  $:\ddot{\text{Cl}}^- \text{Met}^+$ ;  $:\ddot{\text{Br}}^- \text{Met}^+$ ;  $:\ddot{\text{I}}^- \text{Met}^+$

## Електрофільно-нуклеофільні властивості

*Електрофільними реагентами* називаються частинки з елетроноакцепторними властивостями, які утворюють зв'язок в реакції зі своїм партнером-нуклеофілом, акцептуючи обидва неподілені електрони партнера.

До електрофілів належать катіони з вільною орбітальною, йонні пари і нейтральні молекули з сильно полярним зв'язком, який здатний до йонізації. До електрофілів належать також усі нейтральні сполуки, які містять атоми з вільними орбіталями або які мають високу спорідненість до електрона.

*Класифікація в залежності від типу електрофільного атома:*

Н-електрофіли:  $\text{H}^+ \text{An}^-$  (сильні кислоти).

С-електрофіли:  $\text{R}_3\text{C}^+ \text{X}^-$  (карбокатиони);

сполуки з сильно полярним зв'язком:  $\text{R}_3\text{C}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$ ;  $\text{R}_2\text{C}^{\delta+} \text{Y}^{\delta-}$ ;  $\text{RC}^{\delta+} \equiv \text{N}^{\delta-}$ ; хінони.

В-електрофіли:  $\text{BF}_3$ ;  $\text{BCl}_3$ ;  $\text{BR}_3$ .

Н-електрофіли:  $\text{NOX}^+$  (солі нітрозонію);  $\text{NO}_2\text{X}^+$  (солі нітронію);

$\text{RN}_2\text{X}^+$  (солі діазонію);  $\text{R}_2\text{N}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$ .

О-електрофіли:  $\text{R}-\text{O}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$ ;  $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ .

С-електрофіли:  $\text{R}-\text{S}^{\delta+} \text{X}^{\delta-}$ ;  $\text{HSO}_3\text{X}^+$ ;  $\text{SO}_3$ .

Галогени:  $\text{F}_2$ ;  $\text{Cl}_2$ ;  $\text{Br}_2$ ;  $\text{I}_2$ .

Галогеніди металів:  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{FeCl}_3$ ;  $\text{FeBr}_3$ ;  $\text{SnCl}_4$ .

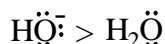
Катіони металів:  $\text{Hg}^{2+}$ ;  $\text{Ag}^+$

## Нуклеофільність органічних сполук

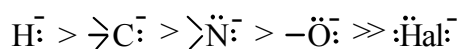
*Нуклеофільність* – атака направлена на атом карбону.

*Основність* – атака направлена на атом гідрогену.

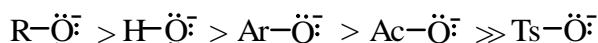
1. Нуклеофільність і основність аніонів більша, ніж нуклеофільність нейтральних молекул:



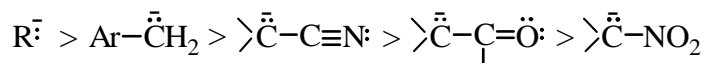
2. Нуклеофільність і основність збільшується зі зменшенням електронегативності атома:



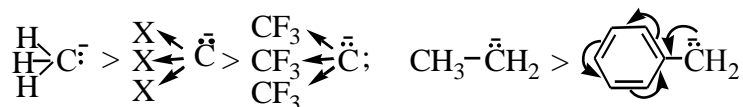
3. Для оксигенопохідних основність і нуклеофільність зменшується при наявності *-I*-ефекту і збільшується під впливом *+I*-ефекту:



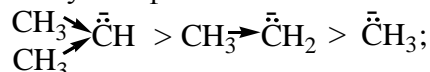
4. Для карбоаніонів основність і нуклеофільність зменшується, якщо збільшується їх стійкість:



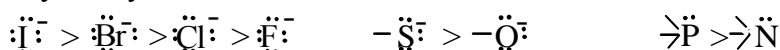
*-M*- і *-I*-ефекти стабілізують аніони, зменшуючи нуклеофільність:



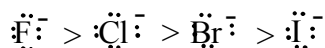
*+M*- і *+I*-ефекти збільшують нуклеофільність:



5. В звичайних умовах нуклеофільність збільшується зі збільшенням радіуса атома. Це може бути обумовлено сольватацією:



У розчинниках, які не сольватують аніони, послідовність нуклеофільності для йонів галогенів зворотня:





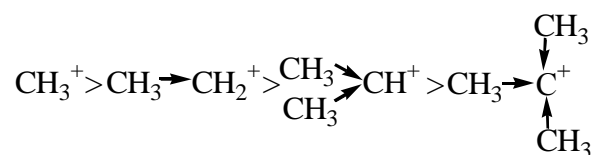
## Електрофільність органічних сполук

1. Електрофільні агенти тим більш реакційноздатні, чим менше їх електронна густина і чим менш компенсований дефіцит електронів.

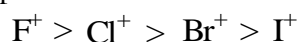
2. Електрофільність катіонів більша, ніж електрофільність нейтральних молекул:  

$$\text{H}^+ > \text{H}_2\text{O}$$

3. Чим більш стійкий карбокатион за рахунок  $+I$ - чи  $+M$ -ефекту, тим в більшому ступені компенсований дефіцит електронів і тим меншою електрофільністю він володіє:



4. Чим більше електронегативність елемента, який має дефіцит електронів в своїй оболонці, тим він більш електрофільний:



5. Неорганічні йони  $\text{Hal}^+$ ,  $\overset{+}{\text{NO}}$ ,  $\overset{+}{\text{NO}}_2$ ,  $\overset{+}{\text{SO}}_3\text{H}$ ,  $\overset{+}{\text{OH}}$ ,  $\overset{+}{\text{ArSO}}_2$  більш електрофільні, ніж  $\text{H}^+$ , який вони заміщують.

Йон  $\text{Hg}^+$ -O-COCH<sub>3</sub> електрофільний в малому ступені.

6. Йони металів  $\text{CH}_3\text{COOHg}^+$  та  $\text{Ag}^+$  менш електрофільні, ніж йони галогенів

# Окисно-відновні властивості

## Реакції відновлення

## Реакції окиснення

Реакції відновлення відбуваються з перенесенням електронів від реактиву багатого електронами – відновника – до речовини, яка відновлюється.

Реакція може відбуватися за рахунок передачі неспарених електронів, шляхом зв'язування молекулярного водню.

До атаки відновника чутливі центри зі зниженою електронною густиною

Реакції окиснення відбуваються внаслідок відриву електронів від молекули, яка здатна окиснюватися реактивом, що має нестачу електронів.

Реакція може відбуватися з відривом або пари електронів, або одного електрона.

Найбільш чутливі до окиснення центри, що мають найбільшу електронну густиною.

До таких центрів відносяться:

електронні пари: гетероатомів, оксигену;  
 $\pi$ -електронні пари подвійних (C=C) зв'язків;

$\sigma$ -електронні пари активованих зв'язків  
 $\text{>C-H}$

*Відновлення і окиснення відбуваються або у атома карбону, або у гетероатома*

