**Лекція 3**

**План**

* [***1 Електронні ефекти***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p1)
  + [***1.1 Індуктивний ефект***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p2)
  + [***1.2 Спряжені системи***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p3)
  + [***1.3 Мезомерний ефект***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p4)
* [***2 Вплив електронних ефектів на реакційну здатність речовин***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p5)
* [***3 Розрив хімічних зв'язків при взаємодії органічних сполук***](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#p6)
* ***[4 Приклади розв'язання задач](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html" \l "p7)***

**Ключові терміни:**

[π,π-Спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl16), [вільний радикал](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl33), [гетероліз](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl36), [гомоліз](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl34), [делокалізований зв’язок](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl11), [дієновий синтез](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl44), [електронний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl1), [електроноакцептор](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl4), [електроноакцептори](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl7), [електроноакцепторні замісники (замісники ІІ роду)](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl30), [електронодонор](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl5), [електронодонори](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl9), [електронодонорні замісники (замісники І роду)](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl27), [електрофіл](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl39), [енергія делокалізації](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl17), [енергія спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl18), [ефект спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl22), [карбаніони](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl38), [карбкатіони](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl40), [колове π,π-спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl19), [компланарні орбіталі](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl14), [кон’югація](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl13), [локалізований зв’язок](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl10), [мезомерний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl26), [мета-орієнтанти](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl31), [молекулярні реакції](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl42), [негативний мезомерний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl24), [негативний індуктивний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl6), [нуклеофіл](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl37), [орто-орієнтанти](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl28), [пара-орієнтанти](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl29), [позитивний мезомерний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl23), [позитивний індуктивний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl8), [р,π-Спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl20), [радикальні реакції](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl32), [резонансні структури](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl15), [синхронні реакції](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl43), [спряження](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl12), [узгоджені реакції](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl41), [часткові заряди](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl3), [індуктивний ефект](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl25), [іонні реакціі](https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/index.html#sl35)

**1 Електронні ефекти**

Відповідно до сучасних теорій щодо будови органічних сполук їх реакційна здатність великою мірою залежить від взаємного впливу атомів у молекулі, який зумовлюється характером розподілу електронної густини і особливостями хімічних зв’язків.   
Так, відомо, що алкани, в молекулах яких атоми сполучені неполярними зв’язками, в хімічному відношенні не виявляють реакційної активності і за звичайних умов не взаємодіють один з одним. Але заміщення атома Гідрогену в алкані на будь-який гетероатом (O, N, S, P тощо) чи функціональну групу викликає перерозподіл електронної густини в молекулі. Змінення електронної густини відбувається і в тому випадку, якщо одинарний зв’язок замінити кратним – подвійним чи потрійним.   
Таке явище пов’язане з електронними ефектами, що діють в молекулах субстрату і реагенту.

**Електронний ефект***– це зміщення електронної густини в молекулі під впливом замісників чи кратних зв’язків*.

Виникнення в молекулі електронних ефектів, які впливають на реакційну активність окремих ділянок молекули, зумовлює специфічні особливості взаємодії між органічними речовинами.

Електронні ефекти поділяються на два типи: індуктивний і мезомерний.

**1.1 Індуктивний ефект**

**Індуктивний ефект*І****– це зміщення електронної густини по ланцюжку σ-зв'язків, яке зумовлюється різницею електронегативностей хімічно сполучених атомів.*

Напрямок індуктивного ефекту ***І*** позначають стрілкою, що збігається з рискою   
σ-зв’язку, наприклад:

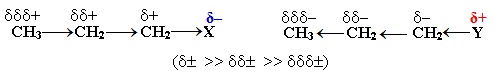
https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/1.jpg

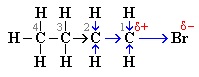
https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/2.jpg

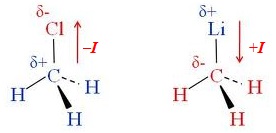
https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/3.jpg

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/72.jpg

Наявність в молекулі полярного ковалентного σ-зв’язку спричиняє поляризацію найближчих двох-трьох σ-зв’язків, внаслідок чого виникають **часткові заряди** на сусідніх атомах, які позначають грецькою буквою *дельта* з відповідним знаком: **δ+** (частковий позитивний заряд) і **δ–** (частковий негативний заряд). Індуктивний ефект передається по системі σ-зв'язків з затуханням, а напрямок зміщення електронної густини σ-зв’язків залежить від природи замісників Х і Y:

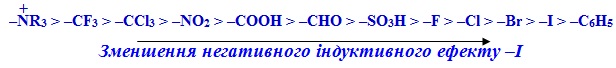
З наведеної схеми видно, що замісник Х**δ–** набуває часткового негативного заряду (**δ–**) за рахунок  притягання *в свій бік* електронної густини σ-зв'язку С–Х, тому такий замісник називають **електроноакцептор**. А замісник Y**δ+**, навпаки, має частковий позитивний заряд (**δ+**), оскільки зміщує електронну густину σ-зв'язку С–Y *від себе* і тому називається **електронодонор**. Наприклад, в 1-бромбутані атом Брому є електроноакцептором (притягує електронну густину до себе), а сполучений з ним атом Карбону, від якого електронна густина зв’язку зміщується, – електронодонором:

Залежно від напрямку зміщення електронної густини σ-зв'язку індуктивний ефект може бути позитивним (***+І***) і негативним (***–І***), наприклад:

і тягніть для зауважень

**Негативний індуктивний ефект*(***–***І)****приписують тим атомам і атомним групам, які зміщують електронну густину σ-зв’язку в свій бік, а****позитивний індуктивний ефект*** ***(+І)*** *– тим, від яких зміщується електронна густина σ-зв’язку.*

*Негативний індуктивний ефект (****–І****)* виявляють **електроноакцептори** – атоми і атомні групи, які *здатні притягувати електронну густину зв'язку сильніше, ніж атоми Н*. До них належать: галогени (Hal: F, Cl, Br, I), =O, –OH, –NO2, –NH2 (або заміщені аміногрупи: –NHR, –NR2), –COOH, –CH=O, –COOR, –CN, –CH=CH2, –C≡CH, –CF3 тощо. Сила негативного індуктивного ефекту ***–І*** зменшується у ряді:

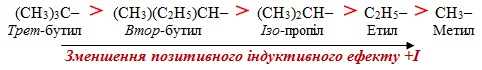


Для простих замісників (індивідуальних атомів) негативний індуктивний ефект зменшується в періоді справа наліво (наприклад: **F > O > N**), а в групі періодичної системі – зверху униз (наприклад: **F > Cl > Br > І**). Для замісників, що мають не частковий, а повний позитивний заряд, негативний індуктивний ефект ***–І*** зростає зі збільшенням електронегативності атома, сполученого з атомом карбону (**O+ >> N+**), або електронегативності самого атому Карбону, яка залежить від типу гібридизації його орбіталей і зростає у напрямку: **sp3 < sp2 < sp**.

**Позитивний індуктивний ефект** *(****+І****)* виявляють **електронодонори** *–*атоми і атомні групи, що *притягують електронні пари зв'язку слабше, ніж атоми Н*; ***+І***-ефект характерний для атомів металів Ме і насичених алкільних радикалів –CnH2n+1; причому, *чим більш розгалужену будову має радикал, тим більший за величиною його позитивний індуктивний ефект*:

Клікніть і тягніть для зауважень

Інколи формули цих же самих радикалів записують у скороченому вигляді:



Загальний висновок:

* індуктивний ефект виникає тільки при наявності в молекулі полярних σ-зв’язків і атомів з різною електронегативністю;
* індуктивний ефект розповсюджується лише в одному напрямку через σ-зв’язки;
* індуктивний ефект швидко затухає по ланцюгу σ-зв’язків; максимальна відстань впливу індуктивного ефекту – чотири σ-зв’язки.

**1.2 Спряжені системи**

В молекулах насичених сполук, які містять виключно σ-зв'язки, взаємний вплив атомів здійснюється через індуктивні ефекти, але в ненасичених сполуках, до складу яких входять замісники, часто виникає інший ефект – мезомерний. Для розуміння суті цього явища слід заздалегідь розглянути поняття делокалізації зв'язків.

Якщо *спільна електронна пара, що утримає разом два атоми, перебуває в полі ядер сполучених атомів*, то утворюється **локалізований зв’язок**. На відміну від нього, **делокалізований зв’язок** – це *зв’язок, електронна пара якого розосереджена між декількома (трьома чи більше) ядрами атомів*. Подібна делокалізація (розосередження) електронів характерна для спряжених π-зв’язків, тобто кратних зв'язків, що чергуються з одинарними:



**Спряження** *– розосередження по молекулі (чи по її окремому фрагменту) електронної густини π-зв'язків чи замісників, які мають надлишок або, навпаки, дефіцит електронної густини.*

Надлишок електронної густини в заміснику забезпечується за рахунок неподілених електронних пар гетероатомів (О, S, N), а дефіцит електронної густини – за рахунок вакантних орбіталей. Завдяки спряженню відбувається перерозподіл і вирівнювання (делокалізацію) π-електронної густини та, як наслідок, - утворення єдиної спільної π-електронної системи.

Спряжені системи називаються ще кон’югованими, а явище спряження – **кон’югація** (від лат. сonjugate – *перекривання*, *накладення*), оскільки відбувається додаткове перекривання π- і р-атомних орбіталей, які мають паралельні осі симетрії, – так звані **компланарні орбіталі**. В загальному випадку обов’язковою умовою спряження є компланарність – розташування в одній площині всіх атомів, що беруть участь в цьому процесі.

Як випливає з визначення, до спряжених систем належать: 1) молекули, в яких спостерігається правильне чергування простих і кратних зв'язків; 2) молекули, в яких sp2- чи sp-гібридизований атом Карбону при кратному зв'язку одночасно є сполученим з гетероатомом, який має вакантну орбіталь; 3) молекули, в яких поруч з атомом Карбону при кратному зв'язку знаходиться гетероатом, що має неподілену пару електронів. Спряжені системи можуть мати відкритий чи замкнутий ланцюг (рис. 1).

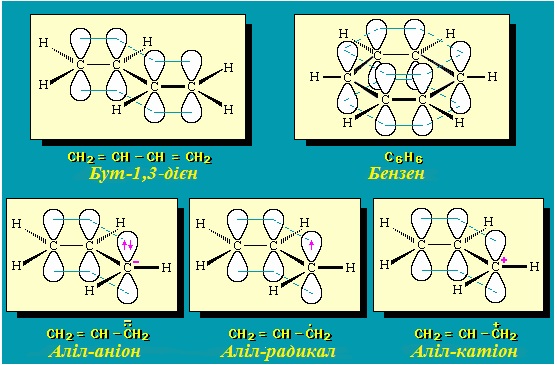
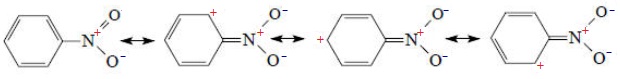
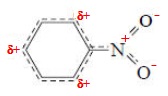
ніть і тягніть для зауважень

Рисунок 1 – Моделі спряжених систем з відкритим і замкнутим ланцюгом

Делокалізація π-електронів у спряженій системі приводить до того, що кратність зв'язків набуває дробових значень, тобто зв’язки вже не можна віднести ні до подвійних (або потрійних), ні до одинарних. Тому для графічного зображення спряжених систем при необхідності звертаються до запропонованих Л.Полінгом форм запису, які відображають **резонансні структури** – *уявний набір проміжних станів, через які спряжена система миттєво переходить в обидва боки з однієї пограничної структури в іншу*. Наприклад, для нітробензену С6Н5–NО2 резонансні структури можуть мати такий вигляд:



Стрілка з двома гострими кінцями, що стоїть між двома структурами, означає, що реальний розподіл електронної густини, що відповідає реальній молекулі (або резонансному гібриду), – усереднений між цими структурами. З цього випливає, що в нітробензені С6Н5–NО2 електронні хмари π-зв'язків і неподілені електронні пари атомів Оксигену і Нітрогену делокалізовані і охоплюють одночасно дев’ять атомів: шість атомів С в бензеновому кільці, два атоми О і один атом N в нітрогрупі. Щоб уникнути невірного використання позначень для одинарних (–), подвійних (=) і потрійних (≡) зв’язків, відповідно до теорії резонансу допускається скорочений варіант резонансної структури, який для розглянутої будови нітробензену зображують так:

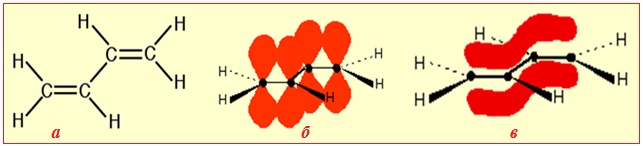
Залежно від вигляду орбіталей, що перекриваються, розрізнюють декілька видів спряження:

* ***π,π-спряження*** (за участю π-електронів кратних зв’язків)
* ***р,π-спряженння*** (за участю π-електронів кратного зв’язку і р-електронів неподіленої електронної пари гетероатомів N, O, S).

***І*.** **π,π-Спряження** виникає, коли прості і кратні (подвійні чи потрійні) зв’язки розміщуються в молекулі почергово, наприклад:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/16.jpg

Найпростішим прикладом π,π-спряження є будова бута-1,3-дієну (рис. 5.2): в ньому всі чотири атоми Карбону перебувають у sp2-гібридизованому стані, утворюючи по три гібридизовані орбіталі, вісі яких розміщуються на одній площині під кутом 120о. Кожна з цих орбіталей при перекривання з sp2-гібридизованою орбіталлю сусіднього атома С чи з s-орбіталлю атома Н утворює σ-зв’язок, а разом вони складають   
*σ-скелет* молекули (рис. 2 *а*). Вісі sp2-гібридизованих орбіталей кожного атома Карбону знаходяться на одній площині, а вісі негібридизованих рz-орбіталей розміщуються компланарно – тобто перпендикулярно до площини σ-скелету і паралельно одна відносно одної (рис. 2 *б*). Це створює умови їх взаємного перекривання над і під площиною σ-скелету молекули не тільки між атомами С1–С2 і С3–С4, але й частково – між С2–С3. Завдяки такому боковому перекриванню чотирьох компланарних рz-орбіталей утворюється єдина π-електронна хмара – виникає   
π,π-спряження зв'язків, при якому π-електрони вже не належать окремим зв'язкам, а делокалізуються по спряженій системі в цілому (рис. 2 *в*).

Кть для Рисунок 2 – Будова бута-1,3-дієну: а) структура, що відображає плоский σ-скелет молекули; б) компланарне розташування pz-електронних негібридизованих орбіталей чотирьох атомів С; в) утворення спряженої системи – єдиной π-електронної хмари над і під площиною σ-скелету молекули

Спряжені системи характеризуються підвищеною термодинамічною стійкістю, оскільки спряження є енергетично вигідним процесом. Делокалізація π-електронної густини (тобто її більш менш рівномірний розподіл по всій спряженій системі, по всіх зв'язках і атомах) супроводжується виділенням енергії.

*Енергія, що вивільняється за рахунок спряження, називається* **енергія делокалізації***,*або**енергія спряження**.

Для бута-1,3-дієну енергія делокалізації складає 15 кДж/моль. Завдяки утворенню спряженої системи довжини зв'язків частково вирівнюються і стають меншими, ніж довжина одинарного зв'язку в алканах, але більшими, ніж довжина подвійного зв'язку в алкенах (рис. 5.3).

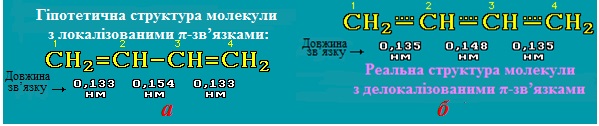
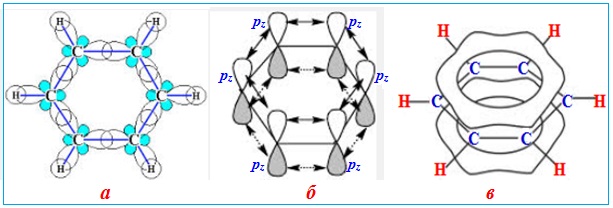
ть для зауважень

Рисунок 3 – Довжини зв’язків в молекулі бута-1,3-дієну: а) обчислені як одинарні зв'язки в алканах (0,154 нм) і подвійні зв'язки в алкенах (0,133 нм); б) експериментально встановлені за допомогою сучасних методів дослідження

Типовим прикладом делокалізації зв’язків у замкнутому ланцюгу є колове ***π,π-спряження*** в ароматичних сполуках – у бензені та його гомологах. В молекулі бензену С6Н6 всі шість атомів С перебувають в стані sp2-гібридизації, тому вісі трьох sp2-гібридизованих орбіталей кожного атома С знаходяться на одній площині під валентним кутом 1200(рис. 4 *а*), а вісь четвертої, негібридизованої рz-орбіталі розміщується перпендикулярно до них (рис. 4 *б*). Кожний атом Карбону утворює за рахунок гібридизованих орбіталей три σ-зв'язки: два – з сусідніми атомами С, а третій – при перекриванні зі сферичною s-орбіталлю атома Н. Вісі всіх σ-зв'язків в молекулі С6Н6 лежать на одній площині, тому шість атомів С без напруження замикаються через σ-зв'язки в правильний шестикутник, утворюючи *σ-скелет* молекули. Шість негібридизованих рz-орбіталей з компланарними осями (рис. 4 *б*) взаємно перекриваються, внаслідок чого виникає єдина делокалізована π-електронна хмара – **колове π,π-спряження** (рис. 4 *в*). Найбільша електронна густина в цій спряженій системі розміщується *над* і *під* площиною σ-скелету молекули і однаковою мірою охоплює всі шість атомів С у циклі.

Рисунок 4 – Будова молекули бензену С6Н6: а)  σ-скелет молекули, утворений σ-зв‘язками (шість зв’язків С–С при взаємному перекриванні sp2-гібридизованих орбіталей сусідніх атомів Карбону і шість зв’язків С–Н при перекриванні sp2-гібридизованих орбіталей атомів Карбону з s-орбіталями атомів Н); б) розташування шести компланарних негібридизованих pz-орбіталей перпендикулярно площині σ-скелету; в) утворення колового спряження делокалізованої π-електронної хмари над і під площиною σ-скелету молекули

Колове спряження в молекулі бензену зумовлює велику енергією спряження (або енергію делокалізації), що дорівнює 150,7 кДж/моль. Завдяки коловому спряженню та делокалізації електронної густини зв'язки в бензені не можуть вважатися одинарними чи подвійними. На основі точних фізико-хімічних методів дослідження встановлено, що насправді кратність зв'язків С–С в молекулі С6Н6 становить 1,67. Одночасно вирівнюється довжина зв'язків між атомами Карбону(0,139 нм), тобто вона стає більше довжини подвійного з'язку С=С (0,133 нм), але менше довжини одинарного зв’язку С–С (0,154 нм).

Будову бензену зображують графічними формулами Кекуле (рис. 5.5 *а*), яка показує рівноцінність всіх шести атомів Карбону в бензені, але не відображає його властивостей. Вирівнювання зв'язків С–С у бензені графічно передають за допомогою резонансних структур (рис. 5.5 *б*), або найчастіше -  – у вигляді правильного кола, розміщеного всередині правильного шестикутника (рис. 5.5 *в*).

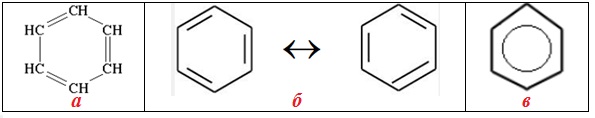
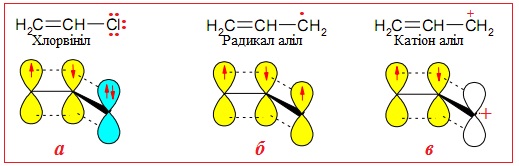


Рисунок 5 – Графічне зображення молекули бензену: а) формула Кекуле; б) резонансні структури; в) структурна формула, що підкреслює делокалізовані зв’язки і колове спряження

***ІІ.*****р,π-Спряження** виникає в системі з таким чергуванням фрагментів: *подвійний зв’язок – одинарний σ-зв’язок – р-орбіталь*. Причому, р-орбіталь може містити неподілену електронну пару, один неспарений електрон чи бути вакантною (0 електронів). Відповідними до такої кількості електронів прикладами р,π-спряження можуть бути системи типу СН2=СН**–Х**, в яких замісником **Х** виступає або атом галогену (**:F, :Cl, :Br, :I**) (рис. 5.6*а*), або sp3-гібридизований атом Карбону **·CH2**, в якому на орбіталі міститься один неспарений електрон (його позначають точкою, рис. 5.6 *б*), або sp3-гібридизований атом Карбону з вакантною орбіталлю ****□**C+H2** (у формулі вакантна орбіталь позначається за допомогою квадратика квантової комірки), за рахунок чого на ньому скупчується позитивний заряд, – так званий карбоній-катіон (рис. 5.6 *в*).



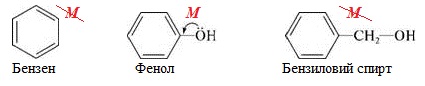
Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 6 – р,π-Спряження: а) хлорвініл ; б) радикал аліл; в) алільний карбоній-катіон

**1.3 Мезомерний ефект**

**Мезомерний ефект*****М****, або***ефект спряження***– це зміщення електронної густини в спряженій системі, що містить замісники, які мають неподілені електронні пари чи вакантні орбіталі.*

Наприклад, молекула бензену С6Н6, яка є типовим представником спряжених систем, не містить замісників, тому мезомерний ефект в бензені відсутній. А в молекулі фенолу С6Н5–ОН -  гідроксогрупа безпосередньо сполучена з бензеновим кільцем, тому стає складовою частиною загальної спряженої системи і виявляє мезомерний ефект. У молекулі бензилового спирту С6Н5–СН2–ОН група ОН, напроти, відокремлена від спряженої системи метиленовою групою СН2, тому мезомерний ефект відсутній:



Мезомерний ефект ***М*** у порівнянні з індуктивним ***І*** викликає сильніший зсув електронної густини і практично не затухає по ланцюгу.

Залежно від природи замісника мезомерний ефект може бути позитивним (***+М***) чи негативним (***–М***). Замісники виявляють ***+М***, якщо зміщують π-електронну густину *від себе*, і ***–М***, якщо зміщення електронної густини відбувається у напрямку замісника.

**Позитивний мезомерний ефект** (***+М-ефект***) характерний для електронодонорних замісників, які зміщують p-електронну густину *від себе* за рахунок атомів з неподіленою електронною парою або з повним негативним зарядом. Приклади замісників з позитивним мезомерним ефектом:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/23.jpg

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/12bb.jpg

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/25.jpg

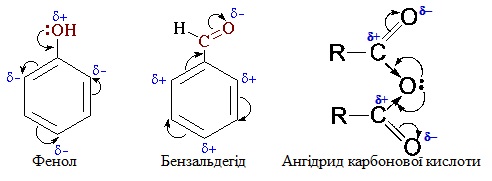
**Негативний мезомерний ефект** (***–М-ефект***) характерний для електроноакцепторних замісників, які знижують в спряженій системі електронну густину, відтягуючи її в свій бік за рахунок атомів з більшою електронегативністю.   
До замісників з негативним мезомерним ефектом належать такі атомні групи:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/26.jpg

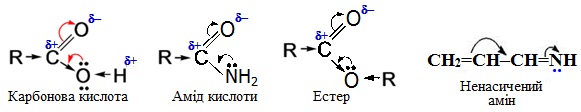
https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/27.jpg

На відміну від індуктивного ефекту мезомерний ефект передається на значно більшу відстань, причому і сам замісник входить до складу спряженої системи.

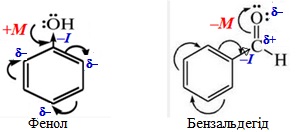
Графічно зміщення електронної густини в спряженій системі позначається за допомогою вигнутих стрілок, початок яких показує, від яких р- чи π-електронів відбувається зміщення, а кінець – вказує на атом чи зв’язок, у напрямку яких вона зміщується, наприклад:



Клікніть і тягніть для зауважень

Клікніть і тягніть для зауваень

Найчастіше вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного. Одна і та сама група атомів здатна виявляти одночасно два електронних ефекти: мезомерний та індуктивний, які можуть або збігатися за напрямком свого впливу, або діяти в протилежні боки. Наприклад, у фенолі спостерігається однакові за напрямком електронні ефекти: гідроксильна група ОН виявляє негативний індуктивний ефект ***–І*** (зміщує електронну густину σ-зв’язку до себе) і в той же час – напрямлений у протилежний бік позитивний мезомерний ***+М***, завдяки якому π-електронна густина спряженої системи, навпаки, зміщується від гідроксогрупи. Оскільки найчастіше вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного (***М*** >> ***І***), то в цілому електронна густина спряженої системи в фенолі зосереджується на бензеновому кільці. А в молекулі бензальдегіду – навпаки, обидва електронні ефекти напрямлені в один бік – від кільця до карбонільної групи:

Клікніть і тягніть для зауважень

**2 Вплив електронних ефектів на реакційну здатність речовин**

Дію електронних ефектів на реакційну здатність речовин і швидкість реакції можна спостерігати на прикладі багатьох хімічних процесів.

Розглянемо, як впливає **індуктивний ефект** на перебіг процесів галогенування. Встановлено, що в ряді сполук СН4, СН3Cl, СН2Cl2, CHCl3 найскладніше відбувається монохлорування метану СН4, а галогенопохідні метану взаємодіють з хлором дуже легко.

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/31.jpg

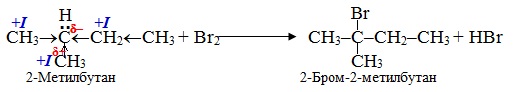
https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/32.jpg

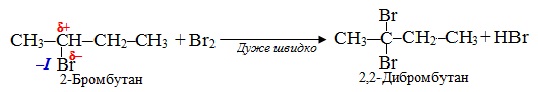
Різниця в швидкості перебігу наведених реакцій пояснюється дією індуктивного ефекту. В метані СН4 зв'язки С–Н є малополярними, тому не викликають індуктивних ефектів, а в хлорметані СН3Cl за рахунок негативного індуктивного ефекту атома Хлору відбувається поляризація σ-зв'язків С–Н, що значно полегшує їх розрив і заміщення атомів Гідрогену атомами Хлору:



Клікніть і тягніть для зауважень

Алкани з більшою довжиною ланцюгу теж вступають в реакції галогенування, які проходять значно легше, ніж з метаном, оскільки метильні радикали –CН3, які мають позитивний індуктивний ефект ***+І***, спричиняють поляризацію (і послаблення) зв’язків С–Н у сусіднього атома Карбону. Саме тому реакція відбувається *селективно*(вибірним чином) – переважно біля третинного атома Карбону. Наприклад, при монобромуванні 2-метилбутану утворюється виключно єдине моногалогенопохідне, а при бромуванні 2-бромбутану другий атом Br теж заміщує Гідроген біля третинного атома С:





**Мезомерний ефект** у реакціях за участю спряжених систем виявляє ще помітнішу дію. Наявність у спряженій системі замісника з певним мезомерним ефектом змінює як реакційну здатність речовини, так і напрямок перебігу реакції порівняно з тими, що є характерними для вихідної системи, в якій замісник відсутній. Яскравими прикладами таких змін можуть бути похідні бензену з електронодонорними чи електроноакцепторними замісниками. Молекула бензену – це спряжена система з рівномірним симетричним розподілом шестиелектронної π-електронної хмари. Однак наявність у бензеновому кільці замісника призводить до певного перерозподілу електронної густини і, як наслідок, до змінення реакційної здатності сполуки. Тобто замісник виявляє орієнтуючу дію при введенні в кільце ще одного, нового, замісника, який в продуктах реакції заміщення може займати *мета*-, *орто*- і *пара*-положення, утворюючи відповідні ізомерні продукти (рис. 7).

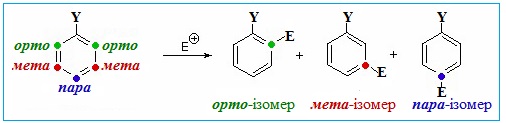
Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 7 – Можливе розташування другого замісника Е в похідному бензену С6Н5–Y внаслідок реакції заміщення одного з атомів Гідрогену в бензеновому кільці

За характером орієнтуючої дії при реакціях заміщення атомів Н в бензеновому кільці замісники поділяються на два типи.

**Електронодонорні замісники (замісники І роду)***,*які за рахунок позитивного мезомерного (***+М***) чи індуктивного (***+І***) ефекту підвищують електронну густину бензенового кільця (особливо в *о*- і *n-*положеннях). Завдяки загальному збільшенню електронної густини спряженої системи, утвореної π-електронною хмарою бензенового кільця і неподіленою електронною парою замісника, виявляється прискорюючий ефект на швидкість реакцій заміщення. Такі замісники називаються *активуючими*.

Оскільки електронодонорний замісник утворює з кільцем загальну спряжену систему, то перерозподіл електронної густини відбувається таким чином, що найбільша її частина зосереджується в *о*- і *n*-положеннях на атомах С. З цієї причини електронодорні замісники часто називають***орто*-орієнтанти** і ***пара*-орієнтанти** (рис. 8). За рахунок виникнення часткових негативних зарядів (δ–) полярність зв'язків С–Н в *о*- і *n*-положеннях збільшується, тому зростає рухливість атомів Н, що полегшує їх заміщення.

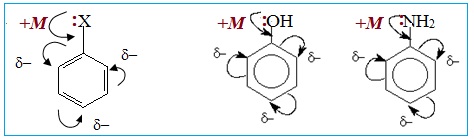
кніть і тягніть для зауважень

Рисунок 8 – Орієнтуючий вплив електронодонорних замісників І роду, які збільшують електронну густину на атомах Карбону в *о-* і*n*-положеннях бензенового кільця, внаслідок чого на них виникають часткові негативні заряди (δ–)

До електронодонорних замісників належать атоми і атомні групи з позитивним мезомерним (*+М*) чи індуктивним (*+І*) ефектом (табл. 5.1).

Серед замісників І роду окреме місце займають галогени, які хоч і виявляють *о*- і *n*-орієнтуючу дію, але на відміну від інших електронодонорних замісників ускладнюють вступ нового замісника і сповільнюють швидкість реакції для заміщених галогеноаренів (С6Н5–Hal) порівняно із швидкістю таких реакцій за участю чистого бензену (С6Н6). Ця особливість галогенів пояснюється тим, що їх негативний індуктивний ефект за абсолютною величиною перебільшує позитивний мезомерний ефект |***–I***| > |***+M***|.

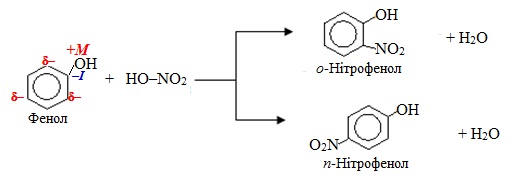
Таблиця 1 – Вплив замісників на реакційну здатність та напрямок реакцій електрофільного заміщення в ароматичному кільці

| **Замісники** | **Тип електронного ефекту** | **Вплив на реакційну здатність\*** | **Переважна орієнтуюча дія** |
| --- | --- | --- | --- |
| **Електронодонорні замісники І роду** | | | |
| –NH2, –NHR, –NR2, –OH | *+M >> –I* | + + + | *o-, n-* |
| –O– | *+M, +I* | + + + | *o-, n-* |
| –NHCOCH3,–ОCOCH3,–CH3, (–OR) | *+M > –I* | + + | *o-, n-* |
| –CH3, –CnH2n+1 | *+I* | + | *o-, n-* |
| –C6H5, –CH=CH2, –C≡CH | *+M > –I* | + | *o-, n-* |
| –F, –Cl, –Br, –I, –CH2Cl, –CH=CHNO2 | *+M < –I* | – | *o-, n-* |
| **Електроноакцепторні замісники ІІ роду** | | | |
| –CN, –CH=O, –COR, –COOH,  –COONH2,–COOR, –SO3H | *–I, –M* | *– –* | *м-* |
| –NR3+, –CF3, –CCl3 | *–I* | *– – –* | *м-* |
| –NO2, –N2+ | *–I , –M* | *– – –* | *м-* |

\* Активують сильно ( + + +), помірно ( + +) , слабо (+);

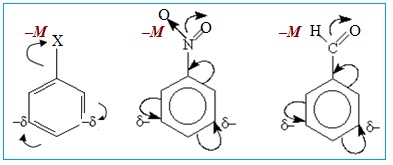
дезактивують сильно (– – –), помірно (– –), слабо (–).

Подвійний (*о-* і *n*-) орієнтуючий вплив електронодонорних замісників приводить до утворення внаслідок реакцій суміші ізомерів, серед яких у переважній кількості знаходяться *о*- і *п*-продукти, наприклад:



Клікніть і тягніть для зауважень

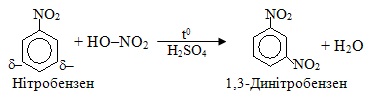
**Електроноакцепторні замісники (замісники ІІ роду)** – це ***мета*-орієнтанти**, які знижують електронну густину бензенового кільця і зменшують швидкість реакцій електрофільного заміщення. Їх називають *дезактивуючими* замісниками (табл. 5.1), тому що вони відтягують у свій бік π-електронну хмару з бензенового кільця завдяки негативному мезомерному ефекту (*–М*). Електронна густина на бензеновому кільці зменшується і внаслідок її перерозподілу лишається дуже незначний за величиною частковий негативний заряд (δ–) на атомах Карбону в *мета*-положеннях (рис. 9).



Клікніть і тягніть для зауважень

Рисунок 9 – Орієнтуючий вплив електроноакцепторних замісників ІІ роду, які зменшують π-електронну густину бензенового кільця, лишаючи дуже незначний за величиною частковий негативний заряд (δ–) на атомах Карбону в *мета*-положеннях

Замісники ІІ роду зменшують реакційну здатність кільця в реакціях заміщення і направляють вступ нової групи у *мета*-положення, при цьому реакції перебігають дуже повільно. Наприклад, швидкість реакції нітрування нітробензену, який містить замісник ІІ роду (–NO2), в 10000 разів менша, ніж швидкість нітрування самого бензену:

Клікніть і тягніть для зауважень

Правила орієнтації дозволяють передбачити переважний напрямок перебігу реакції, однак вони рідко виконуються з абсолютною точністю. У продуктах реакції можуть одночасно міститися *о-,* *n*- і *м*-ізомери, але їх відносна кількість буде різною.

**3 Розрив хімічних зв'язків при взаємодії органічних сполук**

Перебіг хімічних реакцій між органічними сполуками, їх механізми і продукти, що утворюються, не в останню чергу визначаються характером розриву хімічних зв’язків у молекулах вихідних речовин. Залежно від цього органічні реакції поділяються на радикальні, іонні та узгоджені.

***1.*****Радикальні реакції** – це процеси, що проходять за участю вільних радикалів. На відміну від поняття «вуглеводневий радикал», який позначає боковий фрагмент молекули, безпосередньо сполучений з головним ланцюгом, поняття *«***вільний радикал***» характеризує нейтральний атом чи частинку, що має неспарений електрон, за рахунок якого виявляє підвищену реакційну здатність.*

Вільні радикали утворюються внаслідок гомолізу.

**Гомоліз***– гомолітичний розрив зв’язків*, *при якому внаслідок руйнування спільної електронної пари хімічного зв’язку кожна одержана частинка набуває по одному неспареному електрону, утворюючи вільні радикали*. Формули радикалів записують з крапкою, яка символізує неспарений електрон:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/41.jpg

***2.*****Іонні реакціі** – це взаємодія між іонами або між частинками, що утворюються внаслідок гетеролізу.

**Гетероліз***– це гетеролітичний розрив ковалентного зв’язку, внаслідок чого утворюються дві частинки, на одній з яких залишається спільна електронна пара, а на іншій виникає дефіцит електронної густини.*Такі частинки називаються відповідно нуклеофілом і електрофілом:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/42.jpg

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/43.jpg

**Нуклеофіл***– це частинка, що має вільну електронну пару на зовнішньому рівні, яку може надавати для утворення нового ковалентного зв’язку при взаємодії з тією ділянкою іншої молекули, де зосереджений частковий позитивний заряд.*

*Нуклеофілом*(**:Nuc**) можуть виступати:

* негативно заряджені аніони, наприклад:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/44.jpg

* електронейтральні молекули з неподіленими p- чи π-електронами:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/45.jpg

* **карбаніони** – частинки, в яких неподілена електронна пара знаходиться на атомі Карбону. Карбаніони утворюються при гетеролітичному розриві полярних зв’язків за схемою:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/46.jpg

**Електрофіл***– це частинка з дефіцитом електронної густини (за рахунок неповністю забудованих електронами валентних енергетичних рівнів), яка може надавати для утворення ковалентного зв’язку вільну орбіталь чи центр зі зниженою електронною густиною.*

*Електрофілом* (**Е+**) можуть бути:

* позитивно заряджені катіони, наприклад:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/47.jpg

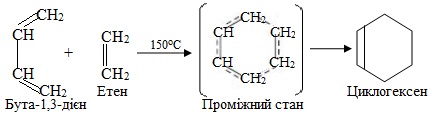
* електронейтральні молекули з вільними валентними орбіталями:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/48.jpg

* **карбкатіони** – частинки з позитивним зарядом на атомі Карбону, який має вільну р-орбіталь, наприклад, R3C+. Карбкатіони, як і карбаніони, утворюються внаслідок гетеролізу:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/49.jpg

***3.*****Узгоджені реакції** (інколи їх називають ще **молекулярні реакції** чи **синхронні реакції**) – *це процеси, при яких руйнування старих зв’язків і утворення нових відбувається одночасно без участі радикалів чи іонів*. Наприклад, **дієновий синтез***Дільса-Альдера*, що проходить при нагріванні чи опромінюванні вихідних речовин – суміші алкену і спряженого алкадієну:



Клікніть і тягніть для зауважень

**4 Приклади розв'язання задач**

***Приклад 1***. Встановіть, чи належать до спряжених систем молекули пента-1,4-дієну і алену (пропа-1,2-диіну).

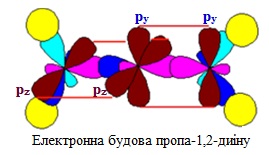
***Розв’язок***. Структурна формула пента-1,4-дієну має вигляд:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/51.jpg

Видно, що подвійні зв’язки (між атомами С1 і С2 та між С4 і С5) розділені однією метиленовою групою –СН2–, яка перешкоджує виникненню спряження. Отже, будова пента-1,4-дієну не відповідає умові спряження, згідно з якою до спряжених систем належать молекули, в яких спостерігається чітке чергування простих і кратних зв'язків. Необхідно уявляти, що у випадку ізольованих кратних зв’язків спряження не виникає, оскільки π-зв’язки віддалені один від одного на значну відстань і тому перекривання негібридизованих рz-орбіталей не відбувається, як це наочно видно на моделі молекули пента-1,4-дієну:



В молекулі алену СН2=С=СН2 подвійні зв’язки розташовані поруч один з одним, тому спряження теж неможливо. Це зумовлюється тим, що делокалізація електронної густини є найефективнішою, якщо взаємодіючі орбіталі компланарні (паралельні одна одній і перпендикулярні площині σ-зв’язків). А в алені СН2=С=СН2 один π-зв’язок утворюється при перекриванні рy-орбіталей атомів С1 і С2, а другий – рz-орбіталей атомів С2 і С3, причому ру- і рz-орбіталі розміщуються у взаємно перепендикулярних площинах:

Клікніть і тягніть для зауважень

Якщо ж вісі орбіталей, що утворюють два сусідні π-зв’язки, взаємно перпендикулярні, спряження не виникає, як це видно з моделі молекули алену:

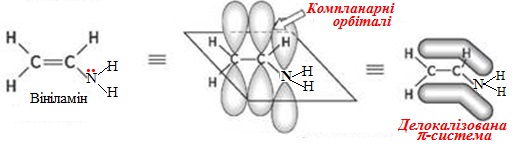
Клікніть і тягніть для зауважень

***Приклад 2***. Визначте, який тип спряження реалізується в будові молекули вініламіну; алільного катіона.

***Розв’язок***. В молекулі вініламіну СН2=СН–NН2 відбувається усуспільнення електронної густини π-електронів подвійного зв’язку С=С і неподіленої р-електронної пари атома N аміногрупи:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/55.jpg

Звідси випливає, що в молекулі вініламіну виникає р,π-спряження, як це видно на моделі молекули вініламіну:



Клікніть і тягніть для зауважень

В алільному катіоні СН2=СН–С**+**Н2 відбувається усуспільнення електронної густини   
π-електронів подвійного зв’язку С=С і вакантної р-орбіталі атому С, найближчого до подвійного зв’язку:

https://elearning.sumdu.edu.ua/free_content/lectured:5df7011dd2ba3fd1467ffc0f892ff9da2731ded5/latest/259235/file-assets/57.jpg

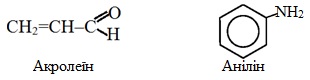
Як випливає з визначення спряжених систем, до них в тому числі належать й іони, в яких поруч з атомом Карбону при кратному зв'язку знаходиться атом С з вакантною орбіталлю. Отже, в молекулі вініламіну і в алільному катіоні відбувається р,π-спряження:



Клікніть і тягніть для зауважень

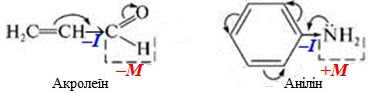
***Приклад 3***. Який тип спряження реалізується в будові молекули акролеїну і аніліну? Чи співпадають за напрямком впливи індуктивного та мезомерного ефектів в кожній сполуці?

***Розв’язок***. Акролеїн належить до альдегідів, оскільки містить характеристичну карбонільну групу –СН=О, а анілін – до аміносполук, до складу яких входить аміногрупа NH2:



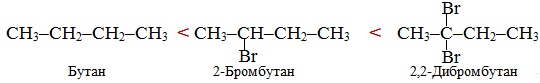
В молекулі акролеїну виникає π,π-спряження внаслідок усуспільнення π-електронної густини двох подвійних зв’язків: С=С і С=О, а в молекулі аніліну – р,π-спряження за рахунок неподіленої р-електронної пари атому N аміногрупи і делокалізованої π-електронної густини бензенового кільця.

Карбонільна група –СН=О в акролеїні виявляє узгоджену дію двох ефектів: негативного індуктивного ***–І*** і негативного мезомерного ***–М***. А в молекулі аніліну – навпаки, електронні ефекти аміногрупи NH2 діють в протилежних напрямках: негативний індуктивний ефект ***–І*** відтягує електронну густину σ-зв’язку С–N від бензенового кільця, а позитивний мезомерний ефект ***+М*** навпаки – зміщує електронну густину неподіленої пари р-електронів від атома N у бік кільця:

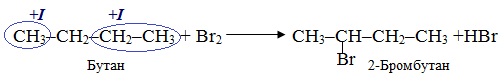


***Приклад 4***. Порівняйте реакційну здатність сполук: бутану, 2-бромбутану і 2,2-дибромбутану в реакціях монобромування.

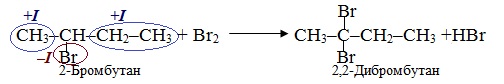
***Розв’язок***. Монобромування насичених сполук – це заміщення одного атома Н атомом галогену (найчастіше – Cl чи Br). За швидкістю реакції монобромування названі сполуки можна розташувати в ряд:



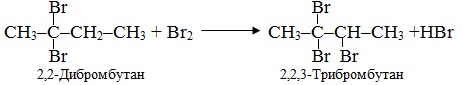
Найскладніше відбувається монобромування бутану, яке проходить *селективно* – переважно біля вторинного атома Карбону. Це пояснюється тим, що зв’язки С–Н поляризуються (і, як наслідок, послаблюються) саме у вторинного атома С під впливом позитивних індуктивних ефектів ***+І*** двох радикалів (метилу –CН3 і етилу –CН2–CН3). Реакція перебігає за схемою:



В молекулі 2-бромбутану до дії позитивних індуктивних ефектів ***+І*** двох алкільних радикалів приєднується ще і негативний індуктивний ефект ***–І*** замісника (атома Br), тому зв’язок С–Н у третинного атома Карбону сильно поляризується і заміщення атома Н проходить дуже легко з утворенням гемінального дибромбутану (тобто такого, в якому атоми Br сполучні з одним атомом С):



При відсутності третинних атомів Карбону в ланцюгу реакція заміщення атому Н атомом Br переважно проходить біля вторинного атома С:

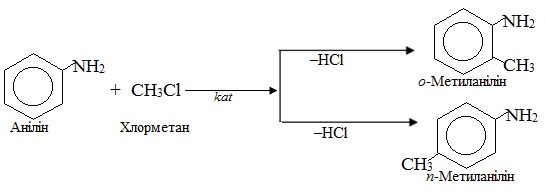


***Приклад 5***. Чим пояснити утворення двох ізомерних продуктів в результаті взаємодії аніліну з хлорметаном за відповідних умов?

***Розв’язок***. В аніліні С6Н5–NН2 атом N за рахунок трьох неспарених електронів утворює три σ-зв’язки: з одним атомом С бензенового кільця і з двома атомами Н. А неподілена електронна пара атома Нітрогену бере участь в утворенні єдиної *р,π*-спряженої системи з π-електронним секстетом ароматичного кільця. Аміногрупа (NН2), що належить до електронодорних замісників І роду, виявляє позитивний мезомерний ефект (***+М***), підвищуючи електронну густину бензенового кільця, особливо в *о*- і *n-*положеннях, де виникають часткові негативні заряди (δ–):

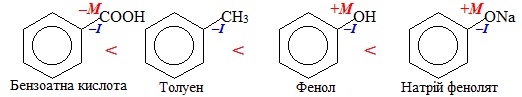
Клікніть і тягніть для зауважень

Часткові негативні заряди (δ–) збільшують полярність звязків С–Н в *о*- і *n*-положеннях, завдяки чому зростає рухливість атомів Н, що полегшує їх заміщення. Тому реакція заміщення проходить одночасно за *о*- і *n*-положеннями і, як наслідок, утворюється два основних продукти за схемою:

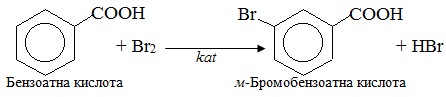
Клікніть і тягніть для зауважень

***Приклад 6***. Порівняйте реакційну здатність в реакціях бромування таких сполук: фенол, бензоатна кислота, толуен, натрій фенолят.

***Розв’язок***. За легкістю бромування задані сполуки можна розташувати в ряд:

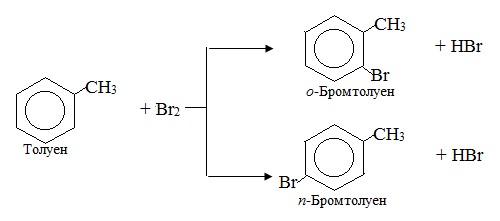
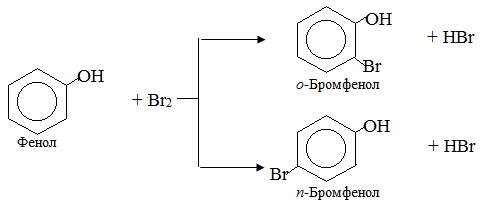


Правила орієнтації в бензеновому кільці дозволяють передбачити переважний напрямок перебігу реакції. Серед заданих сполук найповільніше бромується бензоатна кислота. Це зумовлюється належністю карбоксильної групи –СООН до електроноакцепторних замісників ІІ роду. Вона відтягує π-електронну хмару бензенового кільця на себе за рахунок узгодженої дії двох негативних ефектів (**–*І*** і **–*М***), зменшуючи реакційну здатність сполуки в реакціях заміщення. На бензеновому кільці внаслідок зміщення електронної густини в бік групи –СООН залишається дуже незначні часткові негативні заряди (δ-) на атомах С в *мета*-положеннях, в одному з яких і проходить заміщення атому Н атомом Br. При цьому реакція протікає дуже повільно відповідно до схеми:

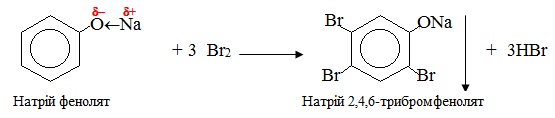


До складу інших заданих сполук входять електронодонорні замісники І роду, які підвищують електронну густину на бензеновому кільці за рахунок або позитивного індуктивного ефекту ***+І*** (метильний радикал –CН3 в толуені), або позитивного мезомерного ефекту ***+М*** (гідроксильна група –ОН у фенолі і група –ONa у натрій феноляті). Слід зазначити, що замісники –ОН і –ONa одночасно виявляють і протилежний за напрямком негативний індуктивний ефект ***–І***, але його дією можна знехтувати, тому що вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного: |***М*** |>> |***І***|.

Утворення усуспільненої спряженої системи за участю електронодонорного замісника і бензенового кільця спричиняє перерозподіл електронної густини, внаслідок якого на атомах С в *орто*- і *nара*-положеннях зосереджується часткові негативні заряди (δ-). Завдяки загальному збільшенню електронної густини прискорюється перебіг реакцій заміщення, які проходять відповідно до схем:

Клікніть і тягніть для зауважень і тягніть для зауважень

Бромування натрій феноляту проходить скоріше порівнянно з фенолом, що пояснюється сильною поляризацією зв’язку O–Na і скупченням великого негативного заряду на атомі Оксигену. Це спричиняє збільшення позитивного мезомерного ефекту ***+М*** групи –ONa і, як наслідок, настільке значне зростання часткових негативних зарядів (-δ) в *орто*- і *nара*-положеннях бензенового кільця, що реакція бромування проходить одночасно за всіма *о*- і *n*-положеннями:



тягніть для зауважень

Джерела:

1. [Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: Підруч. для студ. вищ. навч. закл. / За заг. ред. проф. В.П. Черних. — 2-ге вид. випр. і доп. — Х.: Вид-во. НфаУ; Оригінал, 2008. — 752 с. іл.](http://192.168.0.233/fulltext/books/booksis/2008/63/chernih_oh_08.pdf)
2. <https://elearning.sumdu.edu.ua/>
3. <https://www.britannica.com/science/reaction-mechanism/Energy-changes-involved-in-reactions>