**Лекція 5**

# ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО ПРОХОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ РЕАКЦІЙ

## 1. Класифікація органічних реакцій

### 1.1. Класифікація по способу розриву або утворення хімічного зв’язку

### 1.2. Класифікація по напрямку реакції

### 1.3. Класифікація по реагуючим частинкам

### 1.4. Класифікація по стадії, яка визначає швидкість реакції

### 1.5. Комбінована класифікація реакцій органічних речовин

## 2. Фактори, що впливають на проходження реакцій

# 3. Фактори, що впливають на стійкість перехідного стану чи проміжної частинки

## 4. Кислотно-основні властивості деяких органічних сполук

## 1. Класифікація органічних реакцій

Органічні реакції можна класифікувати різним чином: по напрямку реакції, по характеру зміни зв’язків або по кількості молекул, що приймають участь в стадії, яка визначає швидкість реакції.

### 1.1. Класифікація по способу розриву або утворення хімічного зв’язку

Хімічна реакція – це розрив одних хімічних зв’язків і утворення нових зв’язків.

По способу розриву та утворення хімічного зв’язку реакції підрозділяють на:

а) *гомолітичні (вільнорадикальний механізм):*

б) *гетеролітичні (йонний механізм)*:

При **гомолітичному розриві** ковалентний зв’язок розривається “симетрично“ таким чином, що утворюються вільні радикали – частинки, які мають неспарений електрон. При утворенні зв’язку електронна пара утворюється за рахунок одного електрона реагуючої частинки (радикала) та одного електрона реагенту (іншого радикала).

**При гетеролітичному розриві** ковалентний зв’язок розривається “несиметрично“ таким чином, що електронна пара передається одному з атомів і утворюються йони (катіон та аніон). При утворенні зв’язку одна частинка (аніон) віддає пару електронів, а друга (катіон) – вільну орбіталь.

### 1.2. Класифікація по напрямку реакції

#### Реакції приєднання (символ А)

Під цим терміном мають на увазі реакції ненасичених органічних сполук з певними елементами або сполуками. При цьому потрійний зв’язок перетворюється в подвійний або простий зв’язок, а подвійний зв’язок – в простий.

Наприклад:

Сюди входять реакції гідрування, гідратації, галогенування, гідрогалогенування та ін.

***Реакції елімінування (відщеплення) (символ Е)***

В цьому випадку від органічної сполуки відщеплюються прості або складні речовини і в більшості випадків утворюються ненасичені сполуки. Наприклад:

*Елімінування являє собою процес зворотний приєднанню – дегідрування, дегідратація, дегалогенування, дегідрогалогенування*.

#### Реакції заміщення (символ S)

В цих процесах будь-який атом або атомне угрупування в сполуці заміщується на інший атом чи інше атомне угрупування. Наприклад:

Звичайно реакції заміщення називають по роду замісника, що входить в сполуку.

Реакції, в яких один з реагентів являється розчинником, називаються сольволізом (*гідроліз, алкоголіз, амоноліз* т. ін.).

Наприклад, гідроліз алкілгалогенідів:

амоноліз алкілгалогенідів:

Якщо в процесі заміщення відщеплюється вода чи спирт, то говорять про *реакції конденсації*. Наприклад:


#### Реакції перегрупування (ізомеризації)

В процесі перегрупування атоми чи групи атомів в середині молекули міняються місцями. Реагент і продукт реакції являють собою структурні ізомери або стереоізомери. Наприклад:


### 1.3. Класифікація по реагуючим частинкам

*Один з партнерів, що приймає участь в реакції вважають реагентом, електронний характер якого лягає в основу класифікації реакцій*.

Реагент з вільним електроном переважно взаємодіє з партнером, що має вільний електрон, або при розриві зв’язку утворюються частинки, які мають неспарені електрони. Такі частинки називаються **вільними радикалами**, а **механізм** такої **реакції радикальним (символ R**):

Реагент з вільними електронними парами переважно взаємодіє з партнером, що має нестачу електронів. Такий реагент називається **нуклеофілом**, а відповідне перетворення – **нуклеофільною реакцією (символ N)**:

До нуклеофільних реагентів належать аніони з неподіленими парами електронів, йонні пари і нейтральні молекули з сильно полярним зв’язком, який здатний до йонізації.

Реагент з нестачею електронів виявляє спорідненість до субстратів з надлишком електронів. Такий реагент називають **електрофілом**, а відповідне перетворення є **електрофільною реакцією (символ Е)**:

Електрофільними реагентами називаються частинки з електроноакцепторними властивостями, які утворюють в реакції зв’язок зі своїм партнером (нуклеофілом), акцептуючи обидва електрони партнера. До електрофілів належать катіони з вільною орбіталлю, усі нейтральні молекули, які містять атоми з вільними орбіталями або які володіють спорідненістю до електрону, нейтральні сполуки з сильнополярним зв’язком.

В залежності від того, яка частинка є реагентом – радикал, нуклеофіл чи електрофіл, розділяють відповідно радикальний, нуклеофільний або електрофільний механізми реакції.

### 1.4. Класифікація по стадії, яка визначає швидкість реакції

Швидкість всієї реакції визначається найбільш повільною стадією. В залежності від того, скільки частинок приймає участь в цій стадії, розрізняють:

1. мономолекулярні реакції (в найбільш повільній стадії приймає участь одна частинка);
2. бімолекулярні реакції (дві частинки);
3. реакції вищої молекулярності або полімолекулярні (три і більше частинок).

### 1.5. Комбінована класифікація реакцій органічних речовин

Класифікації, про які йшла мова вище, дуже часто поєднують одну з іншою. Так, наприклад. Можна говорити про електрофільне приєднання, про мономолекулярне або бімолекулярне нуклеофільне заміщення, чи про мономолекулярне або бімолекулярне елімінування (відповідні символи – АЕ, SN1, SN2, E1, E2).

Наприклад мономолекулярне нуклеофільне заміщення (SN1):

 – стадія, що визначає швидкість реакції

S – заміщення, N – нуклеофільне, 1 – порядок реакції.

## 2. Фактори, що впливають на проходження реакцій

Хімічна реакція відбувається в результаті зіткнення частинок, що мають достатню енергію і відповідну орієнтацію. Швидкість реакції визначається швидкістю, з якою відбуваються ці ефективні зіткнення, числом ефективних зіткнень, які відбуваються протягом кожної одиниці часу в кожній одиниці об’єму реакційного простору.

Найважливішим фактором, що визначає швидкість реакції, є **енергетичний фактор**, який визначається числом зіткнень, що мають достатню енергію. Цей фактор залежить від температури, яку можна контролювати та від енергії активації, яка характерна для кожної реакції.

Швидкість реакції А + В → АВ можна виразити рівнянням:

, де

 - константа швидкості реакції;  та  – концентрація речовин А та В.

Для , відповідно до рівняння С. Ареніуса, правомірно:



Відповідно до цього рівняння,  пропорційно частоті зіткнень . Але не кожне зіткнення призводить до хімічної реакції. Щоб привести молекулу в збуджений стан, повинна бути досягнута мінімальна енергія , енергія активації. **Енергія активації** – це кількість додаткової енергії, необхідної для переходу системи з вихідного стану в перехідний стан. Тому концентрація  повинна бути основою для поняття реакційної здатності. Щоб її можливо було використовувати, необхідно розглянути концепцію перехідного стану.

Хімічна реакція – це безперервний процес, який полягає в поступовому переході від вихідних речовин до кінцевих продуктів. Розташування атомів в проміжній структурі розглядається так, немов це реальна частинка. Така проміжна структура і називається перехідним станом (одні зв’язки ще повністю не розірвалися, а інші ще повністю не утворилися). Для реакції А + В → А–В це може бути – А···В. Таким чином, послідовність реакції наступна (мал.1):

А + В → А···В → А–В

Енергія активації () – різниця між вільними енергіями вихідних речовин і перехідного стану.

Мал.1. Діаграма реакції з проміжним станом

Будову перехідного стану можна аналізувати так, немов це реальна частинка, та можливо оцінити її стійкість. Однак, існують реакції, при проходженні яких виникає дійсно реальна проміжна частинка С. Але в цьому випадку спочатку повинен бути досягнутий перехідний стан А1 (мал.2).

Мал.2. Діаграма реакції з проміжною частинкою

Проміжний продукт С, що утворився, являє собою структуру з відносно великою енергією, але яка існує як реальна частинка (йон або радикал). Цей проміжний продукт, завдяки великій енергії, звичайно володіє високою реакційною здатністю і, поглинаючи невелику енергію активації Еа,2 (перехідний стан В1), може перетворитися в стабільний кінцевий продукт.

В більшості випадків хімічне рівняння показує тільки кількісне співвідношення реагуючих речовин. Тільки хімічне рівняння елементарних процесів дає уявлення про механізм процесу та про кількісні співвідношення реагентів і продуктів.

Послідовні реакції – реакції виду А → В → С, де речовина А є вихідною, речовина
С – продуктом, а речовина В – проміжною (відіграють одночасно роль і продуктів і реагентів для відповідних окремих стадій).

Найбільш важлива особливість послідовних реакцій полягає в тому, що, якщо *одна з стадій володіє значно меншою швидкістю, ніж останні, то загальна швидкість реакції утворення кінцевого продукту визначається швидкістю цієї стадії.* Отож, стадією, що визначає процес, буде та, яка має більш високу енергію активації (мал.3). Наприклад:

Мал. 2.3. Діаграма послідовних реакцій

У першому випадку це реакція 1 (А → В), у другому – реакція 2 (В → С).

Експериментальне визначення механізму хімічного процесу та уявлення його у вигляді окремих стадій має велике практичне значення для підбору каталізаторів. Через специфічну дію, каталізатор слід підбирати тільки для самої повільної стадії, але не для всієї реакції в цілому.

Паралельними називаються реакції, які йдуть одночасно по декількох напрямкам з утворенням різних продуктів. Якщо реакції розрізняються по швидкості, то реакцію, що володіє більшою швидкістю, називають основною (головною), а останні побічними. Основна реакція, яка є найбільш швидкою, має саме низьке, при даних умовах, значення енергії активації.

Найбільш простий випадок двох паралельних мономолекулярних реакцій:

 В

 А

 С

Від енергії активації залежить проходження реакції по тому чи іншому шляху: здійснюється стадія, що має більш низьке значення енергії активації (А → С) (мал. 4).

Мал. 4. Діаграма паралельних реакцій (∆HC>∆HB)

Якщо при даних умовах термодинамічно можливі два або більше напрямків реакцій, то перевага того чи іншого напрямку і кількість продуктів, що одержуються по різним напрямкам реакцій, визначаються співвідношенням швидкостей (та енергій активації) цих реакцій, а не співвідношенням термодинамічної стійкості продуктів реакції.

Якщо енергія активації ЕаАС<ЕаАВ, то як продукт реакції одержується практично чиста речовина С. Однак, речовина С, володіючи більшим запасом енергії, ніж В, нестійка, то є можливість перетворення її в речовину В, більш стійку при даних умовах (мал.5).

Мал. 5. Діаграма паралельних реакцій (∆НС<∆HB)

Введення каталізатора в реакційну суміш прискорює пряму й зворотню реакції одного (або декількох) з багатьох можливих паралельних шляхів, причому це зовсім необов’язково термодинамічно самий вигідний шлях. Каталізатор К і речовина А, що реагує, утворюють проміжну сполуку АК, яка реагує з іншою вихідною речовиною В (або просто розкладається) з утворенням продуктів реакції АВ та вихідного каталізатора К (мал.6):

А + К → АК

В + АК → ВАК → АВ + К

Мал. 6. Діаграма реакції за участю каталізатора

В даному прикладі можливі два паралельних шляхи: І – некаталітичний, що проходить через високий енергетичний бар’єр, та ІІ – зі значно меншою енергією активації завдяки дії каталізатора. Шлях І та ІІ – паралельні, але шлях ІІ складається з трьох проміжних стадій з невисокими енергіями активації. Незважаючи на енергетичну рівноцінність обох шляхів, реакція проходить по другому шляху, який більш швидкий.

Таким чином, при розгляді механізмів реакцій необхідно враховувати те, що реакція протікає через стадію проміжної частинки або перехідного стану.

## 3. Фактори, що впливають на стійкість перехідного стану чи проміжної частинки

Детальне описання хімічної реакції по стадіям називається механізмом реакції.
Це тільки теорія, і вона пропонується для пояснення фактів.

Вивчити механізм реакції – означає встановити, якими шляхами з вихідних речовин утворюється кінцевий продукт. Необхідно виявити, що з чим реагує, в яких пропорціях, в який послідовності, які елементарні акти, проміжні частинки чи перехідні стани. Чим більш досконально вивчена реакція, тим більше можливостей її контролювати.

Будь-який фактор, який стабілізує перехідний стан або проміжну частинку в порівнянні з вихідними речовинами, намагається знизити енергію активації, тобто *будь-який фактор, що зменшує величину енергетичного бар’єру більше, ніж потенціальну енергію вихідних речовин, знижує загальний бар’єр, який необхідно подолати в ході реакції*. Стійкість перехідного стану або проміжної частинки є основою виявлення напрямку реакції.

***Найбільш реакційноздатною сполукою є та, яка утворює більш стійку проміжну частинку або перехідний стан***. Чим більше компенсується позитивний заряд (електронний дефіцит) на карбкатіоні, або чим більше буде делокалізований негативний заряд в карбаніоні чи неспарений електрон в радикалі, тим більш стійкою буде ця частинка, і вона буде легше утворюватися, тим більша ймовірність того, що ця реакція буде відбуватися в напрямку утворення цієї частинки.

**Для оцінювання стійкості проміжної частинки необхідно:**

1. Порівняти радіуси атомів, які несуть позитивний або негативний заряд в йоні чи неспарений електрон в радикалі (здатність атомів до поляризовності).
2. Якщо радіуси атомів однакові, то порівняти вплив мезомерного ефекту.
3. Якщо мезомерний ефект відсутній (або вплив його однаковий), то порівняти вплив індукційного ефекту.
4. Якщо за допомогою ні мезомерного, ні індукційного ефектів неможливо вказати стійкість проміжної частинки, то необхідно порівняти вплив гіперкон’югації.

За таким планом можна розглядати стійкість проміжної частинки і встановлювати напрямок проходження реакції.

## 4. Кислотно-основні властивості деяких органічних сполук

**По Бренстеду-Лоурі, кислоти** – це речовини, які здатні поставляти протони, а **основи** – речовини, які здатні приймати протони:

Таким чином, кислота і основа взаємозв’язані процесами приєднання і відщеплення протона: структура А–Н чи +В–Н є спряженою кислотою основи А– чи В. Заряди кислоти і основи не мають значення, наприклад, NH4+ є кислотою.

Такі відношення між кислотою і основою зумовлюють важливу закономірність: високій кислотності кислоти відповідає низька основність відповідної спряженої їй основи і навпаки.

**По Л’юісу кислотами** є сполуки з нестачею електронів, **основами** – сполуки з вільними електронними парами або подвійними зв’язками:

Кислотність і основність є відносними властивостями, які виявляються тільки у присутності компонентів кислотно-основної взаємодії: сполуки потенційно здатні бути кислотою, будуть такими тільки у присутності основи, і навпаки. Газоподібний гідроген хлорид не є кислотою: він стає кислотою тільки у присутності акцептора протонів, тобто основи, наприклад, води.

*Відповідно Бренстеду-Лоурі, сила кислоти залежить від її прагнення віддати протон, а сила основи – від її прагнення зв’язати протон*.

Здатність сполуки АН до йонізації оцінюється константою кислотності (Ка) 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



*Константа кислотності і основності є мірою сили кислоти і відповідно основи: чим більша константа кислоти, тим більша сила кислоти, чим менша – тим слабша кислота.* АН та А–, також як В та В+Н є спряженими кислотно-основними парами.
Між силою кислоти (АН та В+Н) і спряженою з нею основою А– чи В існує наступна залежність: чим слабше кислота, тим більша сила спряженої з нею основи і навпаки.

Кислотність органічної сполуки АН чи В+Н залежить від багатьох факторів, основним з яких є більш висока стабільність А- чи В в порівнянні з АН чи В+Н.

#### Кислотність спиртів (алканолів)

Спирти (алканоли), за винятком метанолу – більш слабкі кислоти, ніж вода, але більш сильні кислоти, ніж ацетилен чи амоніак:

Спирти відрізняються від води наявністю алкільної групи. Кислотність залежить від здатності аніону розподіляти негативний заряд. Так як алкільна група подає електрони (володіє позитивним індукційним ефектом) вона буде збільшувати негативний заряд – відносно заряду на гідроксильному йоні і, таким чином, робити йон менш стабільним.

Алкільний радикал (R) подає електрони: збільшує заряд, дестабілізує йон, робить кислоту більш слабкою:

cтійкість йонів ОН– > RCH2O–

відносна кислотність Н2О > RCH2OH

Як змінюється кислотність спиртів в залежності від місця знаходження гідроксильної групи і будови вуглеводневого радикалу?

Найбільшим індукційним ефектом володіють третинні спирти з трьома алкільними групами, які подають електрони атому Карбону, що зв’язаний з ОН-групою, меншим ефектом – вторинні спирти, ще меншим – первинні і найменшим – метиловий спирт.

Стійкість алконолят-іонів зменшується в ряду:

Кислотність спиртів зменшується в тому ж порядку:

метиловий спирт > первинний спирт > вторинний спирт > третинний спирт

Основність алконолятів змінюється в зворотному напрямку:

Неподільна електронна пара на атомі Оксигену взаємодіє з електрофільними реагентами (наприклад протоном) з утворенням донорно-акцепторного зв’язку, при цьому атом Оксигену приймає позитивний заряд.

В результаті приєднання протону утворюється катіон алкілоксонію. Основність спиртів визначається кислотністю катіона алкілоксонію (спряженої кислоти):

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

Багатоатомні спирти більш сильні кислоти ніж одноатомні. Наприклад, в етиленгліколі це пов’язано з наявністю другої гідроксильної групи в положенні 2.

Алконоляти одноатомних спиртів утворюються тільки при взаємодії відповідних спиртів з лужними металами, в той час як моноалконоляти багатоатомних спиртів частково утворюються вже у водному розчині лугу. Це відбувається через те, що в результаті електроноакцепторного індукційного ефекту (–І–ефект) другої гідроксильної групи, етиленгліколь є відносно більш сильною кислотою, ніж одноатомні спирти.

Стійкість алконолят-іонів зменшується в ряду

Кислотність відповідно зменшується в ряду

багатоатомні спирти > одноатомні спирти

#### Кислотність фенолів

Феноли перетворюються в солі під дією водних розчинів лугів, але не водних розчинів бікарбонатів. При дії водних розчинів мінеральних кислот, карбонових кислот або вугільної кислоти з солей утворюються вільні феноли:

З цього витікає, що феноли – значно сильніші кислоти, ніж вода, але слабші кислоти, ніж карбонові. Хоча феноли значно слабші кислоти ніж карбонові, вони більш сильні кислоти ніж спирти.

Розглянемо структури реагентів і продуктів при дисоціації спиртів і фенолів.

Спирт та алконоляти можна уявити тільки однією структурою:

Фенол і фенолят-іон містять бензенове кільце і тому повинні бути гібридами структур Кекуле:

Необхідно враховувати ще те, що групи і володіють позитивним мезомерним ефектом, і може відбуватися стабілізація фенолу та фенолят-іону за рахунок делокалізації пари електронів за участю π-електронів ароматичного кільця.

Так як для розділення протилежних зарядів (фенол) необхідно витратити енергію, то структури для фенолу мають більший запас енергії і тому менш стійкі, ніж структури для фенолят-іона. Тому фенолят-іон в більшому ступені стабілізований, ніж фенол, що зменшує ΔН йонізації фенолу в порівнянні з цією величиною для спирту.

##### *Вплив замісників в бензеновому кільці на кислотність фенолів*

Електроноакцепторні замісники виявляють тенденцію до делокалізації негативного заряду фенолят-іона, тим самим стабілізують йон і збільшують кислотність.

Електронодонорні замісники виявляють тенденцію до збільшення ступеню заряду фенолят-іона, тим самим дестабілізують йон, зменшують його кислотність:


#### Кислотність тіолів

Тіоли є SH-кислотами, при цьому значно більш сильними, ніж аналогічні ОН-кислоти (спирти).

Підвищена кислотність пояснюється особливостями електронної структури аніона – тіолят-іона, в якому можлива більша, ніж в алконолят-іоні делокалізація негативного заряду (атомний радіус більший, є незаповнені d-орбіталі).

#### Кислотність карбонових кислот

У водному розчині карбонова кислота існує у рівновазі з карбоксилат-іоном та йоном гідроксонію:

Як можна пояснити, що ОН-група карбонової кислоти легше віддає протон в порівнянні з ОН-групою спирту?

Молекулу спирту і алконолят-іон можна уявити за допомогою однієї структури:

Для карбонової кислоти ( ) і для карбоксилат-іона ( )

можна написати по дві ймовірні резонансні структури:

Делокалізація в молекулі кислоти менш ефективна, так як вона супроводжується розділенням зарядів. Стабілізація карбоксилат-іонів – наслідок ефективної делокалізації. Карбоксилат-іон являє гібрид двох резонансних структур, які володіють однаковою стабільністю і, отож, однаковим вкладом в гібридну структуру, де негативний заряд рівномірно розподілений між двома атомами Оксигену:

Така різниця в стабілізації призводить до зменшення тенденції протона зв’язуватись з карбоксилат-іоном і до відповідного зміщення рівноваги вправо, тому в порівнянні з іншими органічними сполуками карбонові кислоти є більш сильними кислотами.

#### 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 повинні делокалізувати негативний заряд, стабілізувати аніон і збільшувати кислотність, електронодонорні замісники повинні посилювати негативний заряд, дестабілізувати аніон і зменшувати кислотність.

R – стягує електрони, стабілізує аніон, збільшує силу кислоти.

R – подає електрони, дестабілізує аніон, зменшує силу кислоти.

#### 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 Оксигені, дестабілізує аніон.

Стабільність аніонів зменшується в ряду

Кислотність кислот зменшується в ряду

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.

#### Заміщені аліфатичні кислоти

Електроноакцепторні атоми галогенів збільшують силу кислот: хлороцтова кислота в 100 разів більш сильна ніж оцтова, дихлороцтова ще більш сильна, а трихлороцтова в 10000 разів більш сильна незаміщеної кислоти. Атоми галогенів за рахунок електроноакцепторного індукційного ефекту зменшують негативний заряд на Оксигені, стабілізують аніон.

Стійкість аніонів зменшується в ряду:

Кислотність кислот збільшується в ряду:

Відносний вплив різних галогенів відповідає ряду:

F > Cl > Br > I

Найбільш сильний ефект виявляє Флюор – самий електронегативний (електроноакцепторний) з галогенів.

Введення галогену в положення, більш віддалене по відношенню до карбоксильної групи, ніж α-положення, здійснює не такий сильний вплив на кислотність сполук, так як індукційний ефект швидко затухає вздовж насиченого ланцюга: α-хлормасляна майже така ж сильна, як хлороцтова, β-хлормасляна в 6 разів, а γ-хлормасляна тільки в 2 рази більш сильна ніж масляна.

Аналогічний вплив (електроноакцепторний індукційний ефект) виявляє гідроксильна група в оксикислотах. Неподільні пари електронів атома Оксигену не здатні виявляти мезомерний ефект в напрямку, протилежному індукційному ефекту, через наявність насиченого атома Карбону.

Стійкість аніона змінюється в ряду:

Сила кислот збільшується в ряду:

Інші електроноакцепторні групи, наприклад,

підвищують силу аліфатичних насичених кислот.

#### Ненасичені карбонові кислоти

Якщо поруч з карбонільною групою знаходиться атом Карбону, який несе подвійний зв’язок, сила кислоти підвищується (наприклад, акрилова кислота СН2=СН–СООН). Це пов’язано з тим, що у ненасиченого α-атома Карбону, який знаходиться у стані sp2-гібридизації, електрони відтягнуті ближче до ядра, ніж у насиченого атома, який знаходиться у стані sp3-гібридизації. А це пояснюється відносно більшим внеском s-орбіталей в електронну структуру sp2-гібрида. В результаті sp2-гібридизації атоми Карбону володіють злегка зниженою здатністю віддавати електрони в порівнянні з sp3-гібридизованими насиченими атомами Карбону. Тому акрилова кислота більш сильна ніж пропіонова. Цей ефект виявлений ще більш сильно у випадку потрійного зв’язку (пропаргілова кислота СН≡С–СООН) атоми Карбону якого мають знаходитись в стані sp-гібридизації.

Кислотність змінюється 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, отож можливо було б очікувати у дикарбонових кислот подвійної кислотності в порівнянні з монокарбоновими. З дикарбонових кислот тільки вищі, починаючи приблизно з пімелінової НООС–(СН2)3–СООН, виправдовують ці очікування: в них карбоксильні групи віддалені одна від одної і взаємний вплив їх несуттєвий. В інших випадках друга карбоксильна група діє як електроноакцепторний замісник (негативний індукційний ефект) і підвищує кислотність першого карбоксилу за рахунок підвищення стійкості аніону.

Даний ефект дуже швидко зменшується по мірі того, як карбоксильні групи розділяються більше, ніж одним насиченим атомом Карбону.

Електроноакцепторний вплив (–І-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.

Щавлева, малонова, янтарна кислоти по другому ступеню 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, які дестабілізують аніон в порівнянні з молекулою недисоційованої кислоти. Для одноосновних кислот цей ефект відсутній.

Стійкість аніонів:


#### Ароматичні карбонові кислоти

Бензойна кислота є більш сильною, ніж її насичений аналог – циклогексанкарбонова кислота. Фенільна група подібно подвійному зв’язку більш сильно відтягує електрони від карбоксильної групи, ніж насичена система атомів Карбону, через наявність sp2-гібридизованого атома Карбону, що зв’язаний з карбоксильною групою.

Введення алкільних груп суттєво не впливає на силу ароматичних кислот.

Електроноакцепторні групи підвищують силу ароматичних кислот, стабілізують аніон, причому, особливо цей ефект виражений при заміщенні в орто- і пара-положеннях:

Особливо сильний ефект спостерігається при введенні нітрогрупи в орто-положення. Індукційний ефект більш сильно діє на короткій відстані.

Такі групи, як гідроксильна і метоксильна, так як і атоми галогену, викликають електроноакцепторний індукційний ефект, але володіють електронодонорним мезомерним ефектом при заміщенні в орто- і пара-положеннях. Це призводить до того, що пара-заміщені кислоти є більш слабкими, ніж мета-заміщені, а в деяких випадках кислотність пара-заміщених кислот є нижче кислотності вихідної незаміщеної кислоти.

орто-Заміщені кислоти часто ведуть себе аномально. Інколи вони є більш сильними, ніж можна було б очікувати, виходячи з припущення про пряму взаємодію сусідніх груп. Так, наприклад, внутримолекулярні водневі зв’язки стабілізують карбоксилат-аніон, що утворюється з саліцилової кислоти:

Така особливість не характерна ні для мета- і пара-ізомерів саліцилової кислоти, ні для о-метоксибензойної кислоти.

#### Основність типових основ

Розглянемо аміни – головний тип органічних основ.

Аліфатичний амін – більш сильна основа, ніж амоніак, оскільки електронодонорні алкільні групи виявляють здатність до участі в делокалізації позитивного заряду в заміщеному йоні амонію і тому забезпечують стабілізацію йона, яка неможлива для незаміщеного йона амонію.

Стабілізація заміщених йонів амоніаку:

Можливо очікувати підвищення основності в ряду амінів в результаті підвищення індукційного ефекту за рахунок послідовного введення алкільних груп:

Дійсно введення алкільної групи в молекулу амоніаку значно підвищує основність сполук, причому етильна група здійснює трохи більший ефект, ніж метильна. Введення другої алкільної групи призводить до подальшого підвищення основності, однак ефект введення другої алкільної групи виражений значно слабше, ніж першої. 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 Оксигену води. Утворення цих зв’язків, що стабілізують йон амонію, полегшується в ряду R3N+H, R2N+H2, RN+H3. Ці ефекти протидіють індукційним ефектам алкільних груп та в кінцевому підсумку перевищують їх.

Ароматичні аміни більш слабкі основи, ніж амоніак. Амоніак і йон амонію можна описати однією структурою.

Анілін та йон анілінія можна представити структурами Кекуле.

За рахунок позитивного мезомерного ефекту аміногрупа подає електронну пару атому Нітрогену на ароматичне кільце, тобто NH2-група прагне поділити електрони з кільцем і анілін можна уявити за допомогою ще трьох резонансних структур

Подібні структури для йона анілінія неможливі.

Участь резонансних структур стабілізує амін так, як неможливо для йону амонію.

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

Такий ефект ще більш виражений при заміщені атомів Гідрогену NH2-групи на фенільні групи. Так, дифеніламін є вже дуже слабкою основою, а трифеніламін по звичайним стандартам взагалі неможливо вважати основою.

N-алкіл- і N,N-диалкілзаміщені аніліни більш сильні основи, ніж незаміщені аніліни за рахунок позитивного індукційного ефекту алкільних груп.

#### Вплив замісників в кільці на основність ароматичних амінів

Електронодонорні замісники типу СН3 збільшують основність аніліну, а електроноакцепторні замісники типу галогенів чи NO2 її зменшують. Подача електронів сприяє делокалізації позитивного заряду йона анілінію, що стабілізує йон в порівнянні з аміном. Відтягування електронів призводить до посилення позитивного заряду йону анілінію та його дестабілізації в порівнянні з аміном.



### Список літератури

1. https://chem.libretexts.org/Textbook\_Maps/Analytical\_ Chemistry\_Textbook\_Maps/Map%3A\_Analytical\_Chemistry\_2.0\_ (Harvey)/13\_Kinetic\_Methods/13.2%3A\_Chemical\_Kinetics

2. *Лінда М. Світтінг* [*https://tigerweb.towson.edu/ladon/enrich/mechwrit.htm*](https://tigerweb.towson.edu/ladon/enrich/mechwrit.htm)

*3.* [Механізми органічних реакцій у розчинах : навч. посіб. / В.Г. Пивоваренко – К. : ВПЦ "Київський університет", 2019. – 303 с.](http://organic.chem.univ.kiev.ua/upload/metod_mech_org_reactions_in_solutions.pdf)