

Реакційна здатність органічних сполук

Розглядаються експериментальні методи дослідження кінетики органічних реакцій; електронні та просторові ефекти і реакційна здатність органічних речовин; кислотність та основність органічних сполук залежно від їхньої будови; карбаніони, карбокатиони, вільні радикали як проміжні інтермедіати органічних реакцій, властивості даних проміжних інтермедіатів; антиоксиданти та механізм їхньої дії; кінетична класифікація інгібіторів; залежність інгібіторної здатності від будови субстрату.

Розробник: д.х.н., професор **Олександр ЛЯВИНЕЦЬ**

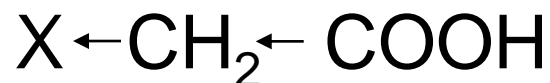
Методи визначення порядку реакції і константи швидкості

	1-й порядок	2-й порядок	3-й порядок
Диференціальна форма	$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C$	$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^2$	$\frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^3$
Інтегральна форма	$C = C_0 \cdot e^{-k\tau}$	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k\tau$	$\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} = k\tau$

Методи визначення енергії активації і передекспоненційного множника

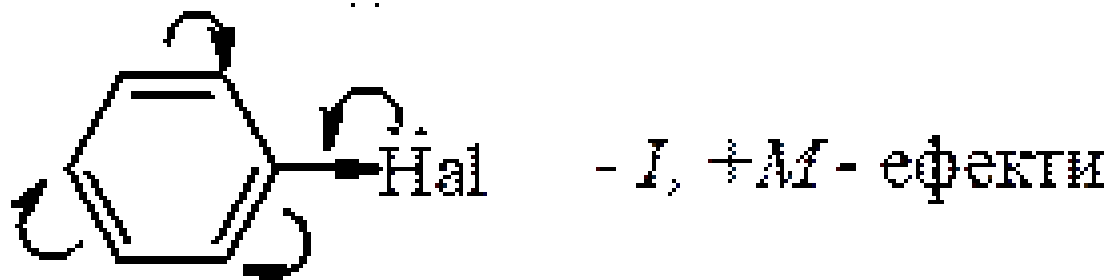
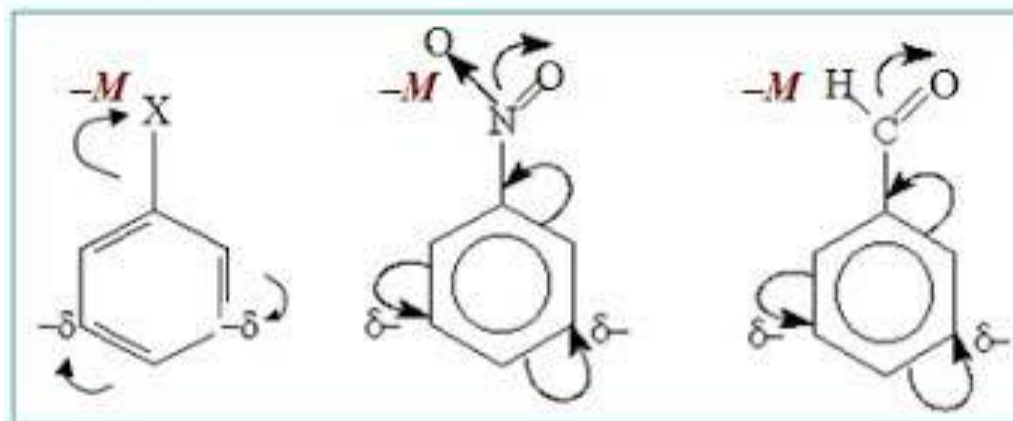
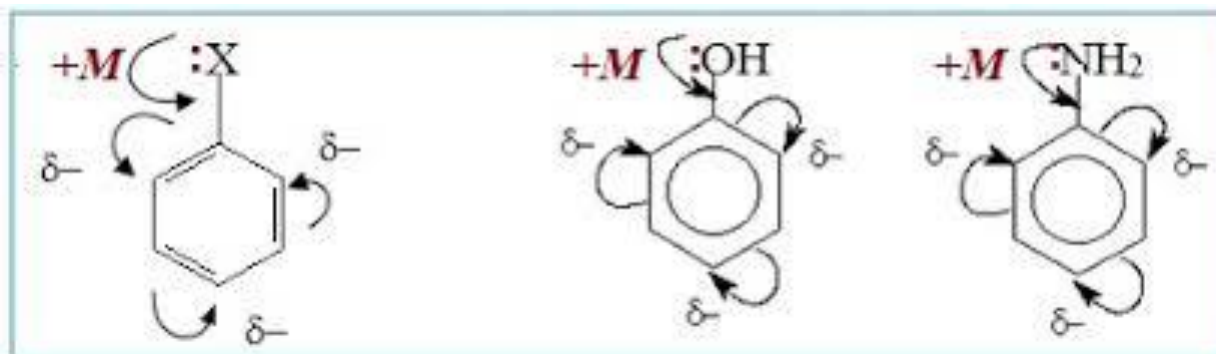
Електронні ефекти і реакційна здатність органічних речовин

1. Індукційний ефект



Кислота	$K_D \cdot 10^5$
CH_3-COOH	1,75
$F-CH_2-COOH$	260
$Cl-CH_2-COOH$	155
$Br-CH_2-COOH$	138
$I-CH_2-COOH$	75

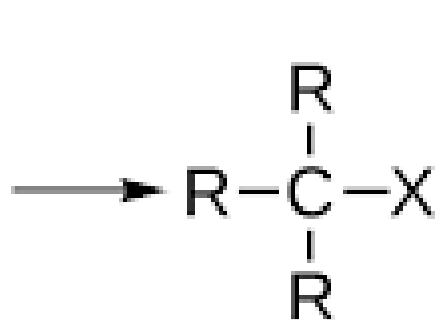
2. Мезомерный эффект



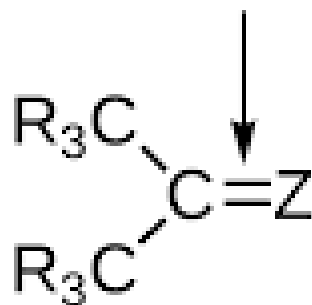
Просторові ефекти і реакційна здатність

Є три типи атаки субстрату на реакційний центр:

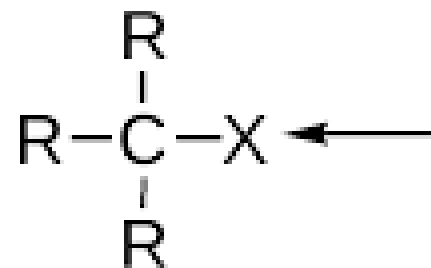
1. з тилу (нуклеофільне заміщення);
2. латеральна (з боку);
3. фронтальна.



атака з тилу



латеральна атака



фронтальна атака

Кислотність і основність органічних сполук за Бренстедом-Лоурі

Типи органічних кислот

1. *ОН-кислоти*
2. *SH-кислоти*
3. *NH-кислоти*
4. *СН-кислоти*

Сила органічних кислот залежить від:

- міцності зв'язку Н–Х (**радіус**);
- значень електронегативності елемента Х;
- наявності замісників в «елементі» Х;
- стабільності аніона;
- типу гібридизації;
- природи розчинника.

Карбокатиони і карбаніони в органічній хімії

1. Методи одержання.
2. Чинники стабілізації карбокатионів і карбаніонів.
3. Реакції за участю карбокатионів і карбаніонів.
4. Перегрупування карбокатионів.
5. Карбаніони і таутомерія.

Вільні радикали в органічній хімії

- методи реєстрації вільних радикалів;
- типи вільних радикалів;
- стабільність вільних радикалів;
- генерування вільних радикалів;
- хімічні властивості вільних радикалів.

Антиоксиданти та механізм їхньої дії

Оцінка ефективності інгібування:

1. Інгібіторна концентрація (inhibitory concentration) – IC_{50} – це концентрація, яка викликає 50% інгібування (сповільнення у два рази).

2. Ступінь інгібування (β_i)

$$\beta_i = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

3. Період індукції – початкова повільна фаза хімічної реакції, після виходу з якої починається швидкий ланцюговий процес.

Кінетична класифікація інгібіторів

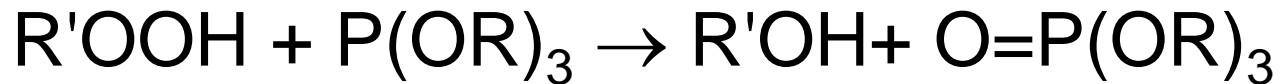
1. Інгібітори, які обривають ланцюг за реакцією з пероксидними радикалами (феноли, нафтоли, ароматичні аміни, амінофеноли, фенілендіаміни).

2. Інгібітори, які обривають ланцюг за реакцією з алкільними радикалами (хінони, імінохінони, метиленхінони, стабільні нітроксильні та іміноксильні радикали).

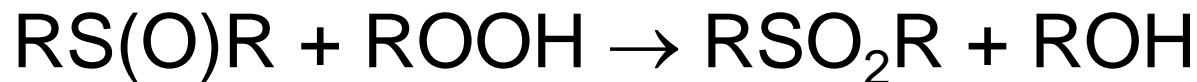
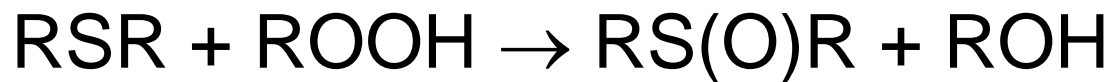
3. Інгібітори, які утворюють стабільні адукти з вільними радикалами (пастки радикалів) (гідразильні, вердазильні, феноксильні, нітроксильні радикали).

4. Інгібітори, які руйнують гідропероксида без утворення вільних радикалів.

Фосфорорганічні інгібітори (триалкіл- або триарилфосфіти)



Сірковмісні сполуки (сульфіди або сульфоксиди)



5. Антиоксиданти – дезактиватори іонів металів, каталізаторів розкладу гідропероксидів. Це ліганди, які утворюють з іоном металу стійкі комплекси, неактивні щодо гідропероксиду (діаміни, гідроксикислоти, амінокислоти та інші біфункціональні сполуки).

6. Антиоксиданти багаторазової дії.

7. Інгібітори змішаної (комбінованої) дії, які гальмують окиснення відразу за кількома реакціями (механізмами).

8. Антиоксиданти, які діють в умовах фотодеструкції (фотостабілізатори) і запобігають фотохімічному руйнуванню макромолекул полімеру (похідні бензофенону, похідні семікарбазидів, гідразидів, карбодіамідів, CN-похідні коричної кислоти, похідні саліцилової кислоти).

Основні фактори, які визначають антиоксидантну активність фенолів:

- **міцність** O–H зв'язку;
- **стійкість** утворених фенокиських радикалів (стереоелектронні ефекти або **термодинамічний фактор** стабілізації).
- наявність **стеричних перешкод** (об'ємні замісники в *орто*-положенні) (фенол, іонол) (**кінетична стійкість**);
- **природа замісників** в ароматичному кільці (**перерозподіл електронної густини**) (впливає як на міцність O–H зв'язку, так і на стійкість утворених фенокиських радикалів).