

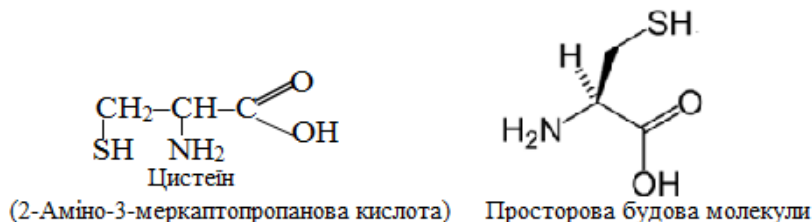
Лекція 7. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ. ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КЛАСИФІКАЦІЇ І НОМЕНКЛАТУРИ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ

1. Предмет органічної хімії.
2. Особливості органічних сполук.
 - 2.1 Поняття про гомологію.
 - 2.2 Ізомерія.
3. Класифікація органічних сполук.
4. Номенклатура органічних сполук.
 - 4.1 Основні поняття замісничової номенклатури.
 - 4.2 Утворення назв органічних сполук згідно з замісничовою номенклатурою IUPAC.
5. Висновки.
6. Питання для самоперевірки.

7.1 ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Величезна кількість органічних сполук, різноманітність їх складу, особливості будови молекул (включаючи як послідовність сполучення атомів у ланцюгу, так і взаємне розміщення окремих атомів і атомних груп у просторі) не дозволяє в рамках обмеженої кількості лекцій докладно викласти відомості про структуру, властивості, способи добування, сфери використання, а також екологічні наслідки виробництва і застосування органічних речовин.

Для прикладу наведемо структуру сполуки, що має достатньо просту будову, – амінокислоти цистеїну:



Ланцюг молекули цистеїну складається з трьох атомів карбону, сполучених одинарними σ -зв'язками, тому справедливо очікувати, що цистеїн повинен мати деякі спільні властивості з насиченим аліфатичним вуглеводнем пропаном ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$). Карбоксильна група (COOH) передбачає хімічні ознаки класу карбонових кислот, аміногрупа (NH_2) – аміносполук, меркаптогрупа (SH) – тіоспиртів. Але всі перелічені групи виявляють, з одного боку, взаємний вплив одна на одну, а з іншого – сукупний ефект і позначається на індивідуальних властивостях сполуки в цілому. До того ж просторове розміщення атомів у молекулі вносить свій внесок у специфіку реакційної здатності цистеїну.

Однак, крім згаданого цистеїну, органічна хімія охоплює в своїх дослідженнях ще майже 20 млн сполук, переважна більшість яких має значно складнішу будову. Очебачимо, що орієнтуватися в такому масиві можливо тільки, по-перше, спираючись на чітку класифікацію і, по-друге, вивчаючи характерні родові ознаки, які притаманні великим групам сполук залежно від особливостей їх будови і складу. Інакше кажучи, необхідно набути певного комплексу знань з основ органічної хімії, які при зіткненні з якоюсь конкретною органічною сполукою одночасно стануть і теоретичним фундаментом і практичним інструментом для її детального дослідження. Саме на допомогу в оволодінні мінімальним комплексом таких знань і направлений запропонований курс органічної хімії.

Найдавніше визначення органічної хімії належить Берцеліусу, який ще в 1827 р. видав підручник, де виділив всю відому на той час інформацію про сполуки карбону в окремий розділ, який називався «Керування з органічної хімії». Саме в цьому підручнику і зустрічається перше формулювання предмету органічної хімії як самостійної науки:

Органічна хімія – це частина хімічної науки про речовини рослинного та тваринного походження.

Берцеліус та його прихильники вважали, що органічні сполуки утворюються виключно внаслідок життєдіяльності організмів під впливом так званої «життєвої сили». Однак послідовники берцеліусівської теорії віталізму дуже швидко зазнали поразки, коли німецький хімік Велер (1828 р.) вперше в історії науки синтезував органічну сполуку – сечовину із неорганічної речовини ціанату амонію. Це дало поштовх до

швидкого розвитку органічного синтезу: Зінін одержав анілін (1842 р.), Кольбе – оцтову кислоту (1845 р.), Бергто – жироподібні сполуки (1854 р.), Бутлеров – штучні цукрові речовини (1861 р.). На базі експериментів поступово доводилося, що невірно вважати органічну хімію наукою тільки про продукти життєдіяльності живих організмів. І хоч спочатку предметом вивчення органічної хімії були переважно саме природні сполуки, поступово збільшувалося значення органічного синтезу, за допомогою якого одержувалися якісно нові матеріали, що не мали природних аналогів. Тому Кекуле (середина XIX ст.) запропонував таке визначення:

Органічна хімія – це наука про сполуки карбону з іншими елементами.

Пізніше Шорлеммер (1889 р.) уточнив це формулювання:

Органічна хімія – це наука про вуглеводні та їх похідні.

З того часу було винайдено велику кількість природних речовин (гормонів, вуглеводів, жирів, вітамінів, алкалоїдів тощо) і синтезовано ще більшу кількість штучних органічних сполук (пластмаси, синтетичні волокна, барвники, каучуки, антибіотики та інші лікарські препарати). Більш того, успіхи органічної хімії в останні десятиріччя сприяли виділенню окремих розділів у самостійні наукові дисципліни, наприклад: елементоорганічна хімія, хімія високомолекулярних сполук і полімерів, хімія нафти і газу, біохімія та біоорганічна хімія, стереохімія тощо.

Тому зрозуміло, що не можна обмежувати предмет органічної хімії вивченням лише продуктів життєдіяльності рослин і тварин. У зв'язку з цим найбільш узагальненим визначенням можна вважати таке:

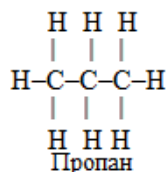
Органічна хімія – це наука, що вивчає сполуки карбону, їх будову, властивості, способи одержання і закони їх взаємних перетворень, а також шляхи практичного застосування.

До органічних речовин належать сполуки карбону із воднем, киснем, нітрогеном, фосфором, галогенами та іншими хімічними елементами, за виключенням оксидів карбону CO, CO₂, вугільної кислоти H₂CO₃ та її солей, які традиційно відносять до неорганічних сполук.

7.2 ОСОБЛИВОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Розвиток органічної хімії як самостійної науки зумовлений специфічними особливостями органічних сполук. Розглянемо найважливіші з них.

1. Величезна кількість органічних речовин, яка пояснюється унікальною здатністю атомів карбону сполучатися один із одним, утворюючи ланцюги і кільця. За різними джерелами кількість органічних сполук оцінюється від 17 до 20 млн, у той час як неорганічних речовин достовірно відомо десь близько 500 тис.
2. Органічні сполуки поряд із водою є, з одного боку, головним будівельним матеріалом тваринних і рослинних організмів, а з іншого – основним харчовим компонентом, що забезпечує постійну підтримку їх життєдіяльності на відповідному рівні. Крім того, величезна кількість органічних сполук є основою для створення багатьох виробів із широким спектром властивостей, які набули застосування у всіх без виключення галузях промисловості, у будівництві, а також у повсякденному побуті.
3. Молекули органічних речовин, в яких атоми сполучені між собою переважно за рахунок неполярних чи малополярних ковалентних зв'язків, як правило, належать до неелектролітів. Іонний тип зв'язку зустрічається рідко, найчастіше в солях органічних кислот, наприклад, в ацетаті натрію.
4. Органічні сполуки, що містять тільки прості одинарні зв'язки C–C, C–H, за звичайних умов взаємодіють між собою надзвичайно повільно або не взаємодіють зовсім.
5. При нагріванні до підвищених температур органічні речовини обвуглюються, а у присутності кисню – згорають. Це пояснюється невисокою міцністю зв'язків між атомами карбону.
6. Органічні сполуки всіх класів утворюють особливі ряди сполук, які називаються **гомологи** – речовини, що мають спільні ознаки в будові молекул та у властивостях; для органічних сполук характерне явище ізомерії.
7. Будову органічних сполук виражають за допомогою структурних формул. **Структурні формули** – це умовне зображення будови органічної сполуки, в якому кожний ковалентний зв'язок позначається рисочкою. Наприклад, пропан, склад якого відповідає емпіричній брутто-формулі C₃H₈, можна зобразити структурною формулою



Однак доцільніше і зручніше користуватися скороченими формулами, що називаються **раціональними структурними формулами**, в яких зазначають тільки зв'язки між атомами карбону та

$C_{11}H_{24}$	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	Ундекан
$C_{12}H_{26}$	$CH_3-(CH_2)_{10}-CH_3$	Додекан
$C_{20}H_{42}$	$CH_3-(CH_2)_{18}-CH_3$	Ейкозан
$C_{30}H_{62}$	$CH_3-(CH_2)_{28}-CH_3$	Триаконтан
$C_{40}H_{82}$	$CH_3-(CH_2)_{38}-CH_3$	Тетраконтан
$C_{100}H_{202}$	$CH_3-(CH_2)_{98}-CH_3$	Гектан

Загальна формула для алканів – C_nH_{2n+2} . Як бачимо із порівняння їх складу (табл. 7.1), два найближчі сусідні гомологи дійсно відрізняються один від одного на гомологічну різницю CH_2 .

Подібним чином органічні сполуки будь-якого класу теж утворюють власні гомологічні ряди, кожний із них має свою загальну формулу. Наприклад, загальна формула для насичених одноатомних спиртів (тобто таких, що містять тільки одну групу OH) – $C_nH_{2n+1}OH$, для насичених карбонових кислот – $C_nH_{2n+1}COOH$.

7.2.2 ІЗОМЕРІЯ

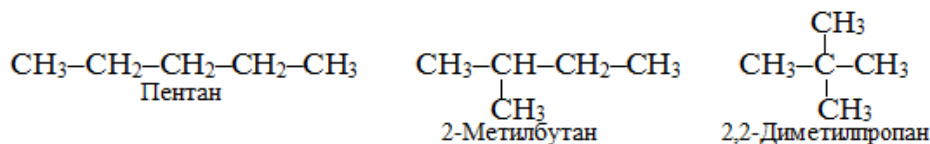
Для органічних сполук характерне явище ізомерії, що теж позначається на утворенні дуже великої кількості органічних сполук.

Ізомерія – це явище, при якому декілька сполук – **ізомери** – мають однаковий склад і однакову молекулярну масу, але відрізняються один від одного будовою молекул, а отже, і своїми фізичними та хімічними властивостями.

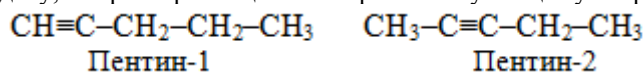
Існують різні типи ізомерії, серед яких найбільш поширеними є структурна і просторова.

I Структурна ізомерія зумовлюється різним порядком розміщення окремих атомів чи атомних груп у молекулі. Вона поділяється на певні види:

- ізомерія карбонового ланцюгу, наприклад, для алканів складу C_5H_{12} існують три ізомери різної будови:



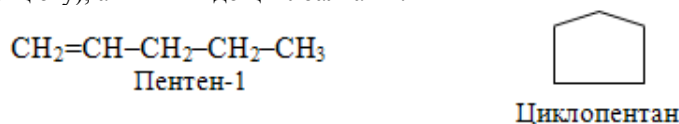
- ізомерія положення кратного зв'язку, наприклад, для ацетиленових вуглеводнів складу C_5H_8 , які мають лінійну будову, але різне розміщення в карбоновому ланцюгу потрійного зв'язку:



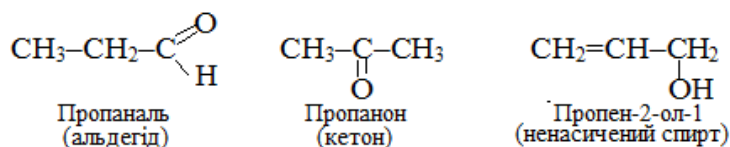
- ізомерія положення замісника; так, для спиртів складу C_3H_7-OH можливе існування двох ізомерів:



- міжкласова ізомерія (так звана **метамерія**). Необхідно зазначити, що на відміну від інших структурних ізомерів, властивості яких відрізняються не дуже різко, **метамери** – ізомери, що належать до різних класів органічних сполук або до різних типів вуглеводнів – за своїми властивостями зовсім не схожі один на одного. Так, для вуглеводнів складу C_5H_{10} , крім структурної ізомерії, характерне ще й явище метамерії. Як приклад можна навести будову двох вуглеводнів, один з яких належить до алкенів (етиленових вуглеводнів з одним подвійним зв'язком у карбоновому ланцюгу), а інший – до циклоалканів:



Інший приклад метамерії – ізомери складу C_3H_6O , які є представниками різних класів органічних сполук – альдегідів, кетонів і ненасичених спиртів:



Відома міжкласова ізомерія насичених карбонових кислот і естерів, наприклад, метамери складу $C_3H_6O_2$:



II Просторова ізомерія, при якій склад і послідовність сполучення атомів у молекулах ізомерів залишаються однаковими, але змінюється просторове розміщення однакових атомів чи атомних груп відносно карбонового ланцюгу. Просторова ізомерія представлена такими видами:

1) **Геометрична ізомерія** (інша назва – ***π*-діастереомерія**) зумовлена різним положенням замісників відносно подвійного зв'язку чи малого циклу. Геометричні ізомери, в яких обидва замісники (або продовження карбонового ланцюгу) розміщені по різні боки від подвійного зв'язку чи циклу, називаються *транс*-ізомерами, а ті, в яких замісники знаходяться з одного боку, – *цис*-ізомерами. Наприклад, для бутену-2 $CH_3-CH=CH-CH_3$, в якому подвійний зв'язок розміщується після другого атома карбону, існує два геометричних ізомери (рис. 7.1).

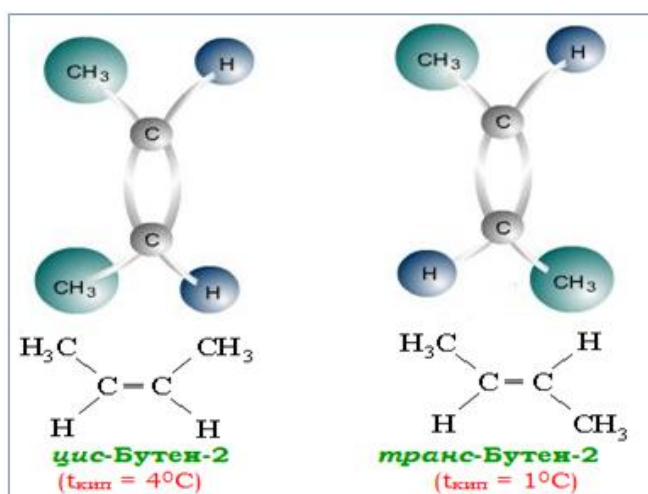


Рисунок 7.1 – Геометричні ізомери бутену-2 (*π*-діастереомери)

Геометричні ізомери відрізняються фізичними показниками і реакційною здатністю, що пояснюється різним енергетичним станом *цис*- і *транс*-ізомерів. *Транс*-ізомери є стійкішими, оскільки замісники в їх молекулах більш віддалені один від одного. Перехід геометричних ізомерів із однієї форми в іншу можливий тільки при обертанні навколо подвійного зв'язку, для чого необхідно розірвати *π*-зв'язок, витративши 263 кДж/моль. Такий великий енергетичний бар'єр обертання навколо подвійного зв'язку $C=C$ можна подолати при температурі вище 300 °С. З цієї причини *цис*- і *транс*-ізомери існують в індивідуальному вигляді і самочинно не переходять один в одного.

Як приклад геометричної ізомерії можна навести чотири ізомери циклоалканів складу C_6H_{12} , в основі будови яких лежить чотиричленний цикл (тобто такий, що складається з чотирьох атомів карбону) і містить два бокові ланцюги CH_3 . Ця ізомерія пов'язана із різним розміщенням замісників відносно площини циклу (рис. 7.2).

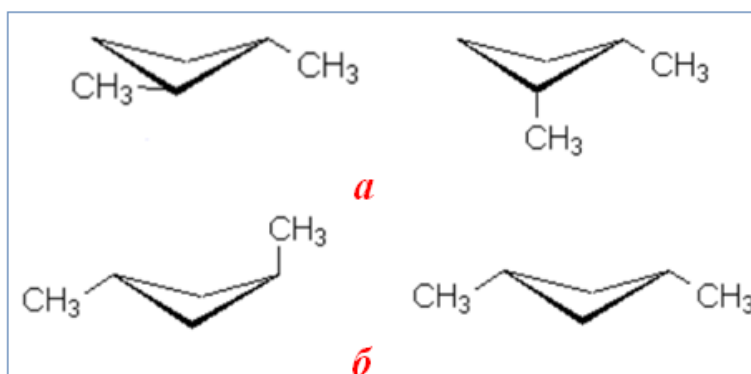
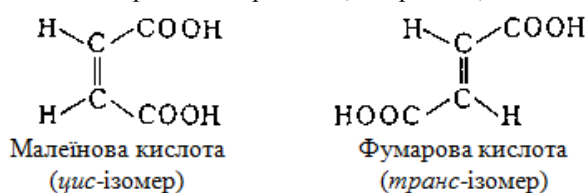


Рисунок 7.2 – *Транс*- і *цис*-ізомери (ліворуч і праворуч відповідно): а) 1,2-диметилциклобутан; б) 1,3-диметилциклобутан

Геометрична ізомерія характерна не тільки для вуглеводнів, а і для сполук, що є представниками різних класів органічних речовин, наприклад, кислот:



2) **Оптична ізомерія** (або **стереоізомерія**) у свою чергу поділяється на два види: конформаційну і конфігураційну.

а) **Конформаційна стереоізомерія** виникає завдяки можливості вільного обертання атомних груп навколо σ -зв'язків C–C у карбоновому ланцюгу, що зумовлює різне просторове розміщення атомів у молекулах ізомерів.

Різні геометричні форми молекули, які можуть перетворюватися одна в одну внаслідок обертання окремих атомів і атомних груп навколо σ -зв'язків C–C, називаються **конформації** (від лат. *conformatio* – форма, розміщення).

При обертанні навколо σ -зв'язків C–C молекула прагне набути найвигіднішої конформації з найменшою внутрішньою енергією. Варіантів таких конформацій дуже багато, але частіше зустрічаються дві:

- **загальмована конформація**, в якій атоми H двох сусідніх метильних груп (CH₃) віддалені на максимальну відстань; при цьому електронна взаємодія зв'язків C–H і потенціальна енергія молекули будуть найменшими (рис. 7.3);
- **заслонена конформація**, в якій відстань між атомами гідрогену двох сусідніх метильних груп (CH₃) найменша, тому зв'язки C–H у них взаємно відштовхуються; це приводить до збільшення потенціальної енергії молекули і, отже, до меншої міцності молекули (рис. 7.3).

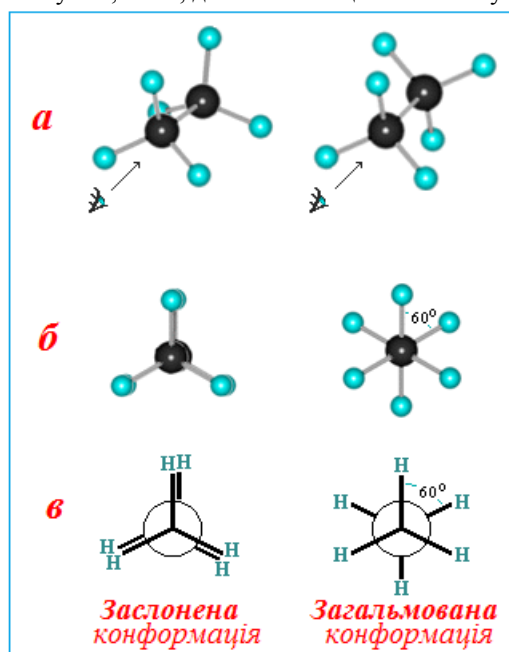


Рисунок 7.3 – Конформації молекули етана: а) модель; б) вигляд вздовж зв'язку C – C; в) проєкційні формули

У міру збільшення довжини карбонового ланцюгу зростає кількість конформацій, тому молекули алканів можуть набувати різних форм. Якщо всі атоми карбону в ланцюгу перебувають в енергетично вигідній загальмованій конформації, то ланцюг має *зигзагоподібну* будову (рис. 7.4 а). Карбоновий ланцюг може мати і *клевшеподібну* структуру (рис. 7.4 б), менш вигідну порівняно із зигзагоподібною. Однак клевишеподібна конформація спрощує замикання ланцюгу в цикл і утворення нових зв'язків, а це в кінцевому підсумку дає вииграш в енергії.

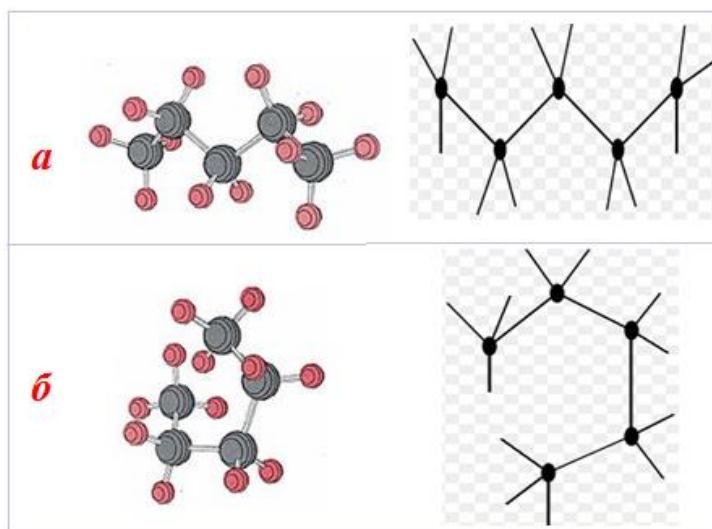


Рисунок 7.4 – Конформації молекули пентану C_5H_{12} :
а) зигзагоподібна; б) клешнеподібна

б) **Конфігураційна стереоізомерія** зумовлюється наявністю в молекулі асиметричних атомів карбону (в структурних формулах він позначається зірочкою: C^*). Конфігураційні стереоізомери на відміну від конформаційних не здатні перетворюватися один в одного без розриву хімічних зв'язків (такий перехід може відбуватися тільки внаслідок хімічної реакції).

Асиметричний атом C^* – це sp^3 -гібридизований атом карбону, сполучений з чотирма різними за складом і будовою замісниками. Асиметричний атом має й іншу назву – **хіральний центр** (від грецького $\chi\epsilon\rho$ – рука), яка наголошує на відсутності симетрії відносно лівого і правого боків (наприклад, хіральним є відображення об'єкта в ідеально плоскому дзеркалі, яке відрізняється від самого об'єкта).

Існує тільки два варіанти тетрадричного розміщення чотирьох замісників навколо sp^3 -гібридизованого асиметричного атома C^* , які складають пару конфігураційних ізомерів – їх, як правило, називають **оптичні антиподи**, або **енантіомери**. Енантіомери подібно до співвідношення між правою та лівою рукавичками являють собою дзеркальні відображення одна одної (рис. 7.5).

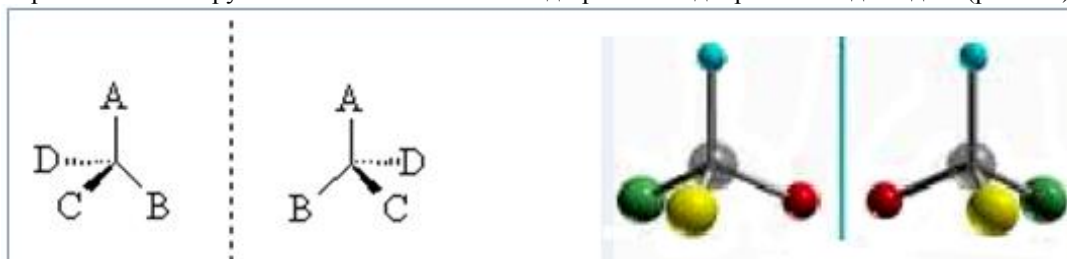


Рисунок 7.5 – Дзеркальне відображення sp^3 -гібридизованого асиметричного (або хіального) атома карбону з чотирма різними замісниками (на схемі символ атома C^* не записують, а його положення визначається перехрестям хімічних зв'язків)

Для умовного зображення асиметричного атома на площині використовують **проекційні формули Фішера**, які одержують при проектуванні на площину замісників – А, В, С і D, сполучених з асиметричним атомом C^* (рис. 7.6 а). При цьому керуються такими правилами:

- карбоновий скелет розміщують вертикально;
- зверху записують старшу функціональну групу А;
- хімічний символ самого асиметричного атома C^* не записують, а лише позначають його у вигляді перехрещених ліній;
- тетраедр орієнтують так, щоб хіральний центр знаходився на площині, причому вважається, що лівий (D) і правий (C) замісники знаходяться попереду від площини проєкції, а верхній (A) та нижній (B) – розміщуються по вертикалі за площиною креслення.

Іноколи верхній та нижній замісники сполучають пунктирною лінією, щоб підкреслити їх віддаленість від спостерігача (рис. 7.6 б), але частіше цього не роблять (рис. 7.6 в).

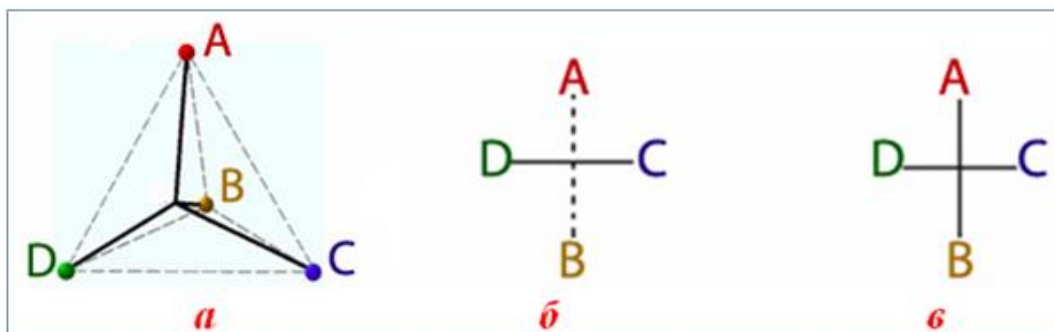


Рисунок 7.6 – Графічне зображення асиметричного атома C^* , сполученого з різними замісниками А, В, С і D: а) об'ємне зображення; б) формула Фішера, в якій пунктирною лінією показано розміщення верхнього А і нижнього В замісників за площиною креслення; в) звичайна формула Фішера

Енантіомери за звичайних умов не відрізняються між собою ні за фізичними, ні за хімічними властивостями. Їх головною ознакою вважається **оптична активність** – здатність *обертати площину поляризації світла*, яка вперше була знайдена Луї Пастером.

Визначення конфігурації оптичних антиподів проводять експериментально, пропускаючи через розчин оптично активної речовини промінь плоскополяризованого світла і фіксуючи його напрямок і кут відхилення (рис. 7.7). *Лівообертальний енантіомер позначають знаком «-», а правообертальний – знаком «+»*. Наприклад, якщо один із енантіомерів має, наприклад, кут питомого обертання -20° , то його оптичний антипод $+20^\circ$.



Рисунок 7.7 – Визначення конфігурації оптичних антиподів:

- а) утворення плоскополяризованого світла;
 б) змінення напрямку руху плоскополяризованого променя світла при проходженні його через розчин оптично активної речовини

Енантіомери (оптичні антиподи, дзеркальні ізомери) – це пара оптично активних ізомерів, які відрізняються конфігурацією асиметричного атома карбону і мають протилежні за знаком, але однакові за величиною куту обертання площини поляризації світла (при ідентичності всіх інших фізичних і хімічних властивостей, за винятком реакцій з іншими оптично активними речовинами).

Явище енантіомерії характерне для спіральних конформацій білків, нуклеїнових кислот та інших біополімерів.

Сполуки, до складу яких входять *декілька* асиметричних атомів карбону, відрізняються своїми особливостями від вже розглянутих оптично активних речовин – енантіомерів. Такі сполуки правильно називати **σ -діастереізомерами**, або просто **σ -діастереомери** (від грецьких *diá* – через, *stereos* – об'ємний), однак, як правило, символом σ нехтують – його наводять тільки при необхідності розрізнити **σ -діастереомери** від **π -діастереомерів** (тобто геометричних ізомерів).

Діастереомери – просторові ізомери, що не належать до оптичних антиподів і містять декілька асиметричних атомів карбону, для частини з яких конфігурації центрів хіральності збігаються, а для решти асиметричних атомів є протилежними.

Діастереомерними вважаються будь-які комбінації просторових ізомерів, що не складають пару оптичних антиподів – енантіомерів, як це бачимо при порівнянні проєкційних формул Фішера, що зображують будову просторових ізомерів одного складу (рис. 7.8). Ізомери I і II з одного боку та III і IV – з іншого виглядають як дзеркальне відображення один одного, тому являють собою дві пари енантіомерів. I навпаки, в ізомерах I і III збігається тільки один центр хіральності, утворений третім атомом карбона в

ланцюгу – отже, вони є діастереомерами один щодо іншого. До аналогічного висновку можна дійти, розглядаючи пари діастереомерів I і IV, II і III, II і IV.

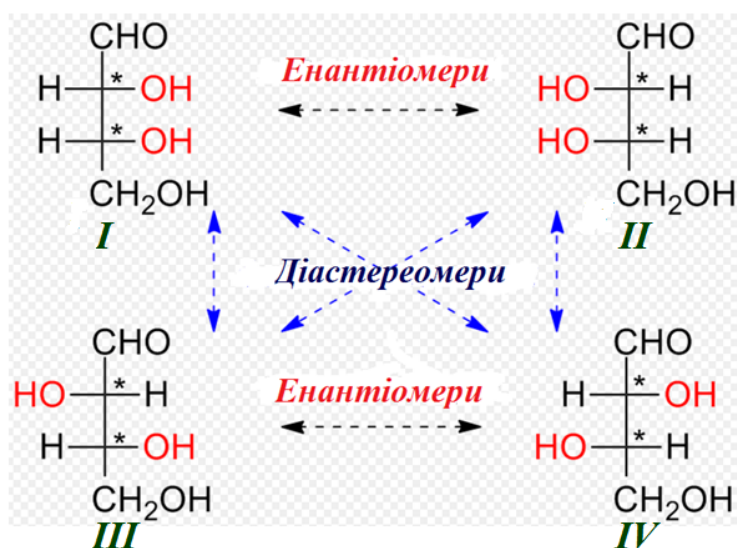
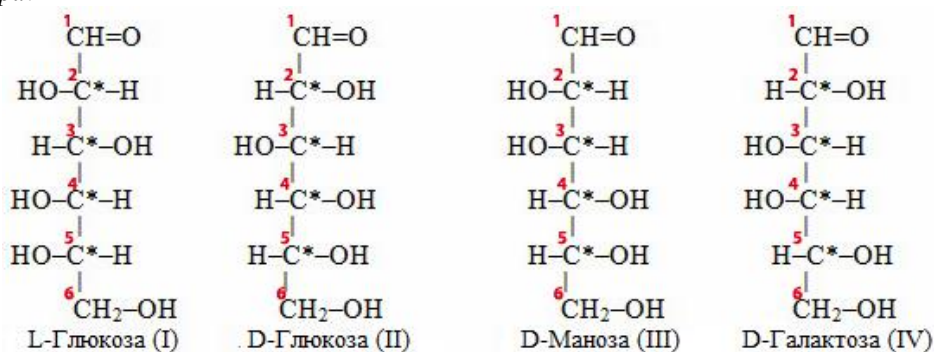


Рисунок 7.8 – Проекційні формули енантіомерів і діастереомерів одного складу

Діастереомери відрізняються один від одного за своїми фізичними і хімічними властивостями. Для прикладу розглянемо будову декількох моносахаридів складу C₆H₁₂O₆, зображену за допомогою *проекційних формул Фішера*:



Як бачимо, стереоізомери (I) і (II) відрізняються конфігураціями всіх чотирьох асиметричних атомів карбону (C^{*}₂, C^{*}₃, C^{*}₄, C^{*}₅), тому D-глюкоза і L-глюкоза є енантіомерами, дзеркальними антиподами. В структурах (II), (III) і (IV) різну конфігурацію мають атоми C^{*}₂, C^{*}₃, C^{*}₄, тому ці сполуки є діастереомерами. Якщо порівняти між собою окремо будови сполук (II) і (III), то бачимо, що вони відрізняються конфігураціями тільки атомів C^{*}₂, а сполуки (II) і (IV) у свою чергу – конфігураціями C^{*}₄. Вони є епімерами. **Епімери** – це діастереомери, які відрізняються один від одного конфігурацією тільки одного асиметричного атома карбону.

Наявність у складі молекули асиметричного атома ще не є достатньою умовою оптичної активності речовини. У тому випадку, коли асиметричний центр виникає внаслідок реакції (наприклад, заміщення атомів гідрогену в метиленовій групі CH₂ головного ланцюгу чи приєднання до подвійного зв'язку двох різних атомних груп), то імовірність утворення обох антиподних конфігурацій є однаковою, тому продукт реакції виявляється оптично неактивним, незважаючи на асиметрію кожної окремої молекули.

*Оптично неактивна модифікація речовини, що містить асиметричні атоми і складається з однакових кількостей обох оптичних антиподів, називається **рацемат**.*

Інакше кажучи, **рацемат** – це суміш однакових кількостей оптичних ізомерів, яка поводить себе як індивідуальна хімічна сполука, що позбавлена оптичної активності і відрізняється за фізичними властивостями від кожного з антиподів.

На відміну від енантіомерів, у яких конфігурація відповідних асиметричних центрів є протилежною (антиподною) і які відрізняються між собою тільки оптичними властивостями при повному збігу всіх інших властивостей, діастереомери відрізняються не тільки величиною кута обертання плоскополяризованого світла, але і фізичними та хімічними особливостями, наприклад, температурами кипіння та плавлення, розчинністю, швидкостями перебігу реакцій тощо. До речі, на відмінності властивостей діастереомерів базується метод розщеплення рацематів на окремі оптичні антиподи.

Конфігураційна стереоізомерія найбільш поширена серед сполук природного походження: амінокислот, вуглеводів, алкалоїдів тощо. Наприклад, для моносахаридів складу $C_6H_{12}O_6$ відомо 16 стереоізомерів. У загальному випадку кількість стереоізомерів для сполуки визначається за формулою 2^n , де n – число асиметричних центрів. Однак дійсна кількість стереоізомерів може зменшуватися завдяки частковій симетрії, коли два асиметричних центри мають формально однакові конфігурації.

Сtereoізомерія має велике значення в реакціях біологічно активних речовин. З урахуванням того, що діастереомери відрізняються за своїми властивостями, можна зрозуміти, чому енантіомери однаково реагують із симетричними молекулами, але різним чином поведуть себе з хіральними молекулами, до яких, наприклад, належать ферменти. Якщо два енантіомери взаємодіють із одним і тим самим хіральним реагентом, то продукти, що утворюються, вже втрачають ознаки оптичних антиподів, а набувають ознак діастереомерів і, як наслідок, відрізняються між собою за енергетичними характеристиками і властивостями. Так, молочна кислота, вилучена із м'яса, дегідрується до пірвіноградної кислоти під дією ферменту молочнокислої дегідрогенази у той час, як для іншого енантіомеру – молочної кислоти, отриманої при бродінні, цей самий фермент не спроможний забезпечити дегідрування.

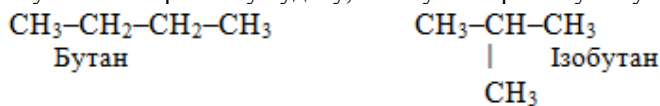
7.3 КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Надзвичайно велику кількість органічних сполук вдалося вивчити лише базуючись на їх класифікації, тобто на віднесенні кожної окремої речовини до певного класу чи типу за наявністю в її будові та властивостях характерних родових ознак, притаманних даній групі сполук.

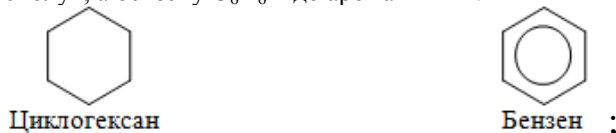
При класифікації органічних сполук за основу беруть три найважливіші ознаки: будову карбонового ланцюгу, характер зв'язків між атомами карбону, природу функціональних груп.

1. *Будова карбонового скелету*, за якою органічні сполуки поділяються на такі групи:

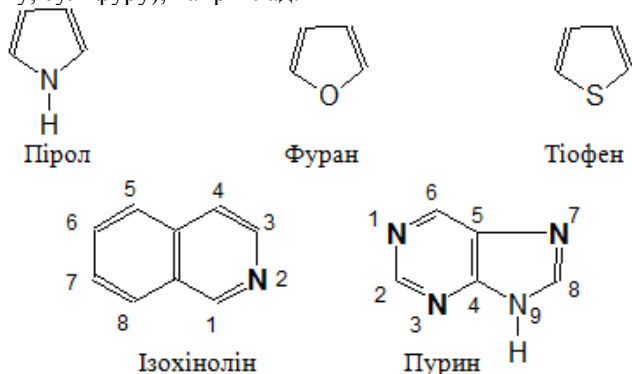
- **ациклічні сполуки** (або **аліфатичні сполуки**), головною ознакою яких є незамкнутий карбоновий ланцюг нормальної чи розгалуженої структури, наприклад, незамкнуті ланцюги вуглеводнів складу C_4H_{10} , серед яких бутан має нормальну будову, а ізобутан – розгалужену:



- **карбоциклічні сполуки**, в яких карбоновий скелет утворює цикл (кільце); ця група додатково поділяється ще на **аліциклічні сполуки** і **ароматичні сполуки**, в основі яких лежить структура бензину. Наприклад, замкнутий ланцюг циклогексану C_6H_{12} відносить цей вуглеводень до аліциклічного ряду сполук, а бензену C_6H_6 – до ароматичних:

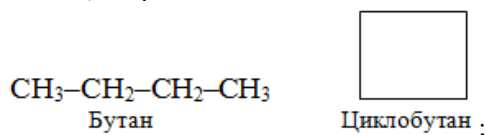


- **гетероциклічні сполуки**, які містять у циклі атоми не тільки карбону, але й інших елементів (нітрогену, кисню, сульфуру), наприклад:

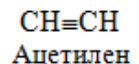
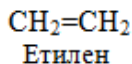


2. *Характер зв'язків між атомами карбону*, які здатні сполучатися між собою ковалентними зв'язками різної кратності, залежно від чого органічні сполуки поділяються на ряди:

- **насичені сполуки**, (або **граничні сполуки**), в яких між атомами карбону утворюються прості (одинарні) ковалентні σ -зв'язки C–C, наприклад:



- **ненасичені сполуки**, в карбонових ланцюгах яких містяться подвійні ($>C=C<$) чи потрійні ($-C\equiv C-$) зв'язки, наприклад,




3. Природа функціональних груп.

Функціональна група – це атом чи група атомів, що має неуглеводневу природу і надає речовині певних властивостей, специфічних для даного класу органічних сполук.

Залежно від наявності чи відсутності функціональних груп органічні речовини відносять відповідно або до певного класу органічних сполук або до вуглеводнів.

Скорочений перелік найважливіших функціональних груп у порядку зменшення їх старшинства наведений у табл. 7.2.

Таблиця 7.2 – Функціональні групи

Функціональна група	Назва групи	Клас сполук
$-\text{COOH}$	Карбоксильна	Карбонові кислоти
$-\text{SO}_3\text{H}$	Сульфогрупа	Сульфові кислоти, сульфоокислоти
$-\text{COOM},$ $-\text{COOR}$	Карбоксильна	Карбоксилати (солі карбонових кислот, естери)
	Ангідридна	Ангідриди кислот
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Ціаногрупа	Нітрили, ціанопохідні інших класів органічних сполук
 або $-\text{CH}=\text{O}$	Карбонільна (альдегідна)	Альдегіди
 або $>\text{C}=\text{O}$	Карбонільна (кетонна)	Кетони
$-\text{OH}$	Гідроксильна	Спирти, феноли
$-\text{SH}$	Тіольна	Тіоспирти (меркаптани)
$-\text{NH}_2$	Аміногрупа	Аміносполуки
$-\text{NO}_2$	Нітрогрупа	Нітросполуки
$-\text{OR}$	Алкоксильна	Прості етери
$-\text{Hal}$ ($-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$)	Галогени	Галогенопохідні

Залежно від кількості та складу функціональних груп органічні речовини бувають такими:

- **монофункціональні сполуки**, до складу яких входить лише одна функціональна група, наприклад, етиловий спирт (або етанол) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- **поліфункціональні сполуки**, які містять декілька однакових функціональних груп, наприклад, етиленгліколь $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$;
- **гетерофункціональні сполуки**, що мають у своєму складі дві чи більше різних функціональних груп, наприклад, амінокислота гліцин $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. У випадку гетерофункціональних сполук належність до певного класу визначається за природою старшої групи, яку називають **характеристична група**.

7.4 НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Номенклатура – це сукупність термінів і система правил, відповідно до яких утворюються назви органічних сполук.

В органічній хімії найчастіше використовують дві номенклатури: систематичну і тривіальну.

Систематична номенклатура об'єднує назви органічних сполук, побудовані згідно із загальними правилами, застосування яких вимагає знайомства з певними термінами і поняттями.

Тривіальна номенклатура (від лат. *trivialis* – звичайний) – це історично складені назви, що вказують на джерела добування органічних речовин чи на яскраві риси їх властивостей. Наприклад, сечовину вперше було виділено із сечі; у назвах глюкози, гліцину, гліцерину (від грецького кореня *glycys* – солодкий), відображається спільна властивість цих сполук – солодкий смак. Тривіальна номенклатура

особливо поширена серед природних речовин (амінокислот, вуглеводів, алкалоїдів, стероїдів, гормонів), однак користуватися нею доречно тільки при вивченні окремих сполук чи їх невеликих рядів.

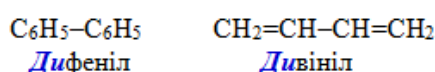
А при розгляданні величезної сукупності різних класів органічних речовин необхідна систематична номенклатура – об'єднувальна міжнародна система назв, якою стала **номенклатура IUPAC**. (IUPAC розшифровується як *International Union of Pure and Applied Chemistry* – Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії). Об'єднання принципів і правил такої номенклатури носить назву **систематична номенклатура**. Необхідно зазначити, що назви для складних за структурою сполук відповідно до правил IUPAC іноді бувають надзвичайно громіздкими, тому для спрощення допускається використання тривіальної номенклатури.

Згідно із положеннями IUPAC для утворення назви розроблено осім способів, але найвідомішими є чотири з них.

- 1. Замісниковий метод номенклатури IUPAC**, в якому основою назви найчастіше є відповідний вуглеводень, а всі інші фрагменти в структурі молекули розглядаються як замісники атомів гідрогену, наприклад, похідні бензену C_6H_5 і метану CH_4 , в яких функціональними групами (Br і NH_2) заміщено по одному атому H:



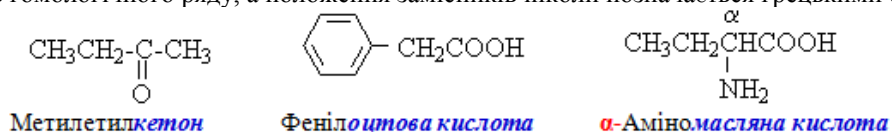
- 2. Сполучальний метод номенклатури IUPAC**, згідно із яким назва складається з декількох рівноправних частин, наприклад:



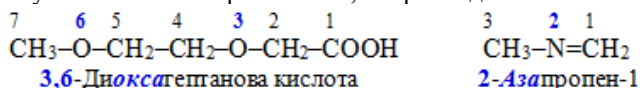
- 3. Радикально-функціональний метод номенклатури IUPAC**, при якому до назви радикалу додається назва функціональної групи; цей варіант номенклатури IUPAC найчастіше вживають для простих моно- і дифункціональних сполук – спиртів, галогенопохідних і етерів; для деяких класів органічних сполук вона не підходить. Наприклад:



Основою назви згідно з радикально-функціональним методом становить назва даного класу сполук чи одного з членів гомологічного ряду, а положення замісників інколи позначається грецькими буквами:



- 4. Замінювальний метод номенклатури IUPAC** – для сполук, що містять гетероатоми в аліфатичному чи циклічному ланцюгу. Перша частина назви вказує на гетероатом, який за цим способом IUPAC називають так: N – аза, O – окса, S – тіа, P – фосфа. А друга частина є назвою відповідного вуглеводню, якщо виходити з припущення, що сполука містить тільки атоми карбону. Цифри перед назвою вказують на номери атомів карбону, що були замінені гетероатомами, наприклад:

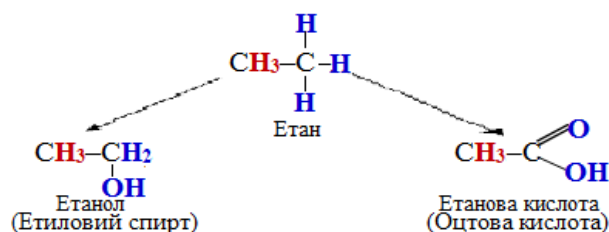


7.4.1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ЗАМІСНИКОВОЇ НОМЕНКЛАТУРИ

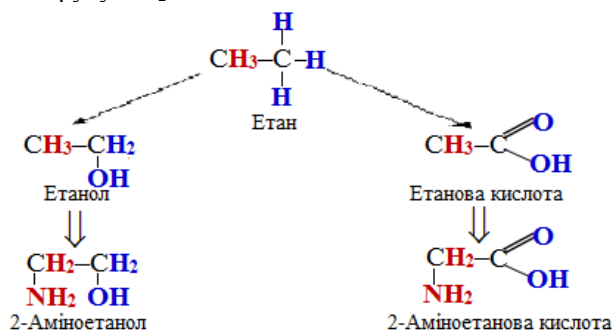
Незважаючи на великий вибір способів IUPAC, найбільш зручною є замісникова номенклатура, відповідно до якої за основу назви найчастіше обирають вуглеводень, а всі інші фрагменти в структурі молекули розглядаються як замісники атомів гідрогену. Для застосування замісникОВОЇ номенклатури необхідно знати назви родопочаткових структур і замісників.

Родопочаткова структура – це основа будови молекули, від кореня назви якої утворюється назва сполуки.

Наприклад, етан CH_3-CH_3 , що містить два атоми карбону, є родопочатковою структурою для етанолу CH_3-CH_2-OH і етанової кислоти CH_3-COOH , ланцюг яких складається теж із двох атомів карбону, тому їх можна розглядати як похідні етану. При цьому етанол CH_3-CH_2-OH утворюється заміщенням одного атома гідрогену в етані CH_3-CH_3 на групу OH, а етанова кислота CH_3-COOH – двох атомів гідрогену в молекулі етану CH_3-CH_3 на атом O, а третього атома гідрогену – на групу OH:

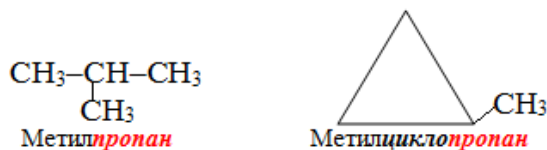


У свою чергу етанол і етанова кислота є родопчатковими структурами для своїх похідних, наприклад, для аміноетанолу $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ і аміноетанової кислоти $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, що утворюється при заміщенні атома Н на аміногрупу NH_2 :

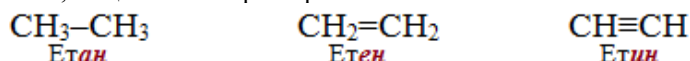


Родопчатковою структурою для аліфатичних (незамкнутих) сполук вважається головний карбоновий ланцюг, а для аліциклічних, що мають замкнутий ланцюг і складаються з атомів карбону, – цикл.

Назви більшості головних карбонових ланцюгів і циклів, які виконують функцію родопчаткових структур, формуються на основі номенклатури алканів (табл. 7.1), наприклад, для насичених вуглеводнів нормальної і замкнутої будови, що містять у головному ланцюгу три атоми С, родопчатковою структурою є пропан:



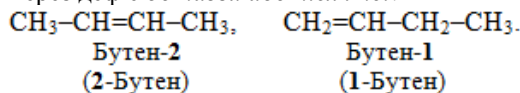
Якщо родопчаткова структура сполуки містить кратні зв'язки, то в її назві притаманний для алканів суфікс *-ан* (табл. 7.1) замінюють на *-ен* (чи *-єн*) – для сполук з подвійним зв'язком, чи на *-ин* (*-єн*) для сполук з потрійним зв'язком, як це бачимо при порівнянні насиченого і ненасичених вуглеводнів:



У назвах сполук із довгим ланцюгом, що складаються з трьох чи більше атомів С, після суфікса необхідно через дефіс зазначити локант і – при необхідності – множувальну частку.

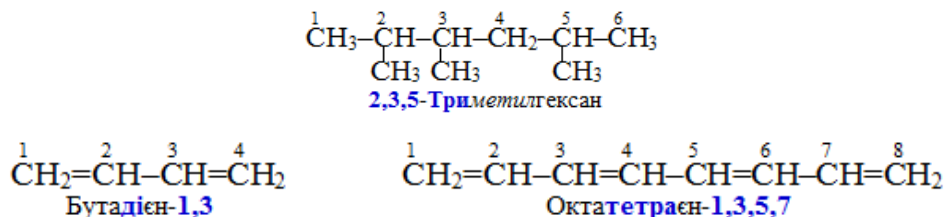
Локант – це номер атома карбону, від якого починається кратний зв'язок, чи номер атома карбону, сполученого із замісником.

Наприклад, положення подвійного зв'язку в ненасичених аліфатичних вуглеводнях складу C_4H_8 позначається цифрою-локантом через дефіс до назви або після неї:

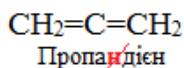


Множувальні частки – це похідні від грецьких числівників (*ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* та інші), за допомогою яких позначають кількість кратних зв'язків чи замісників.

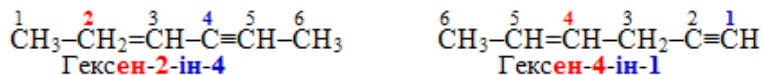
Використовуючи множувальні частки, в назві сполуки необхідно приводити і відповідну кількість цифр-локантів, повторювати які необхідно стільки разів, скільки вимагає грецький числівник:



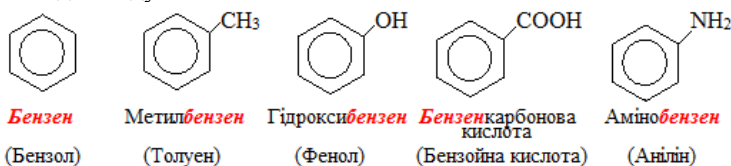
Як впливає з назв вуглеводнів, наведених у двох останніх прикладах, зникає буква «н» з кореня назви ненасиченого вуглеводню з декількома подвійними зв'язками: не пропандієн, а пропандієн:



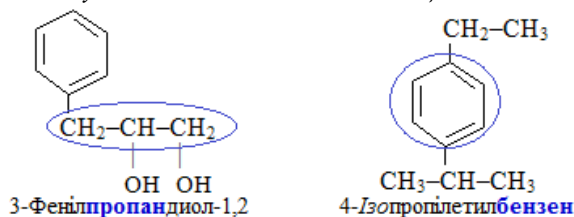
У тому випадку, коли сполука містить одночасно зв'язки різної кратності, у назві спочатку подають суфікс, що зазначає подвійний зв'язок (-ен), а потім – суфікс потрійного зв'язку (-ін). При цьому, якщо обидва кратні зв'язки знаходяться на однакових відстанях від країв карбонового ланцюгу, нумерацію атомів карбону в головному ланцюгу проводять так, щоб подвійний зв'язок одержав найменший номер. Якщо ж потрійний зв'язок розміщується ближче до краю, то нумерацію починають з найближчого до нього боку, але в назві все одно спочатку позначають подвійний зв'язок, наприклад:



Родопочатковою структурою більшості ароматичних сполук вважається бензен C_6H_6 (стара назва – бензол). Однак деякі представники ароматичних сполук мають настільки поширені тривіальні назви, що вони вже офіційно закріплені міжнародними правилами IUPAC і рекомендовані для широкого використання – в прикладах ці назви наведені в дужках:



Якщо сполука містить одночасно і відкритий ланцюг, і цикл, за родопочаткову структуру вважається та частина, в якій знаходиться старша функціональна група. Для прикладу порівняємо структуру двох сполук, до складу яких входить бензенове кільце:



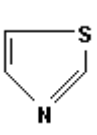
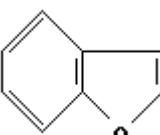
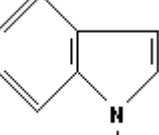
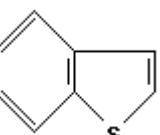
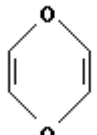
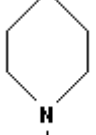
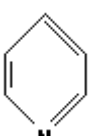
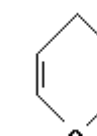
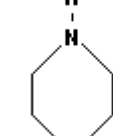
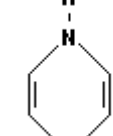
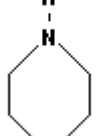
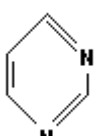
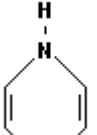
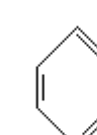
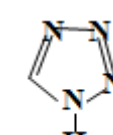
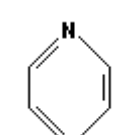
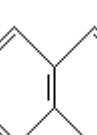
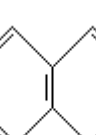
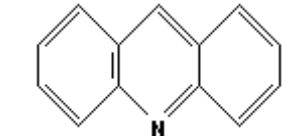
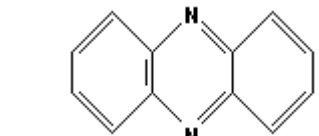
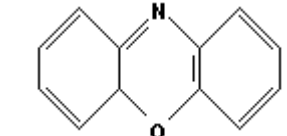
У першому випадку (3-фенілпропандиол-1,2) родопочатковою структурою є боковий ланцюг – пропан, оскільки він містить три замісники (один фенільний радикал $-\text{C}_6\text{H}_5$ і дві гідроксогрупи $-\text{OH}$), а другому (4-ізопропілетилбензен) – бензеновий цикл з двома замісниками. Для наочності в структурних формулах обох сполук родопочаткові структури окреслені синім кольором.

Родопочатковою структурою більшості гетероциклічних сполук є гетероцикл, тому назви гетероциклічних сполук походять від назв гетероциклів (табл. 7.3), причому, нумерація замкнутого ланцюгу розпочинається від гетероатома. Для прикладу наведемо назви альдегіду на основі структури гетероциклу фурану і кислоти – на основі піридину:



Таблиця 7.3 – Назви деяких гетероциклічних сполук

Фуран	Пірол	Тіофен	Піразол	Імідазол	Оксазол

					
Тіазол	Бензфуран (кумарон)	Бензпірол (індол)	Бензтіофен	Диоксан	Піперидин
					
Піридин	Піран	Морфолін	Оксазин	Піперазин	Піримидин
					
Тіазин	Піридазин	Тетразол	Піразин	Хінолін	Ізохінолін
					
Акридин		Феназин		Феноксазин	

Замісник – це будь-який атом чи група атомів, які заміщують атом гідрогену в родопчатковій структурі.

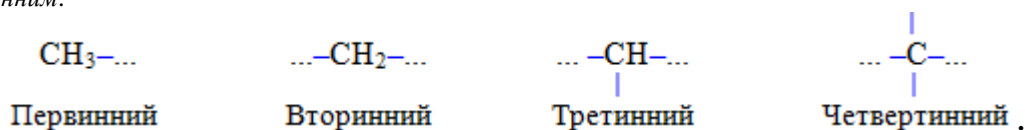
За замісник може виступати вуглеводневий радикал чи вже розглянута раніше функціональна група (табл. 7.2), старша з яких (тобто характеристична) визначає клас органічної сполуки.

Вуглеводневий радикал – це залишок молекули вуглеводню, який містить на один чи декілька атомів гідрогену менше, ніж у вихідній молекулі.

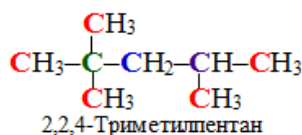
Залежно від кількості втрачених атомів гідрогену, вуглеводневі радикали можуть бути *одновалентними* і *двовалентними*.

Насичені *одновалентні радикали*, які походять від алканів, мають загальну назву **алкіли** (позначаються *Alk* чи *R*). При записі формули радикалу рискою обов'язково зазначають вільну валентність – зв'язок, за допомогою якого радикал сполучається з головним ланцюгом: $C_nH_{2n+1}-$. Назви одновалентних насичених радикалів утворюються шляхом *заміни* в назві вихідного алкану суфікса *-ан* на *-ил* (*-іл*), наприклад: з алканів метану CH_4 і етану C_2H_6 утворюються радикали метил CH_3- і етил C_2H_5- (табл. 7.4).

Для назв складніших радикалів, здатних утворювати ізомери, вживаються додаткові префікси (*ізо-*, *втор-* і *трет-*), які визначаються особливостями будови атома карбону з вільною валентністю, як це показано на прикладі радикалів складу C_3H_7- і C_4H_9- (табл. 7.4). До речі, префікси *втор-* і *трет-* походять від назв атомів карбону в вуглеводнях: у випадку сполучення атома С лише з одним сусіднім атомом карбону, він називається *первинним*, з двома – *вторинним*, з трьома – *третинним*, а з чотирма – *четвертинним*:

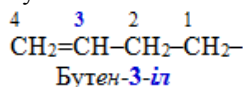


Для прикладу можна навести структуру вуглеводню, в якій з метою більшої наочності відповідні атоми карбону виділені різними кольорами:



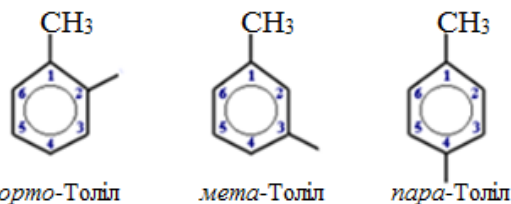
C – первинний атом карбону, **C** – вторинний атом карбону,
C – третинний атом карбону, **C** – четвертинний атом карбону.

Назви *одновалентних ненасичених аліфатичних радикалів* складаються із назви вихідного вуглеводню, до якого додається закінчення *-ил (-il)*; при цьому називають положення (локант) кратного зв'язку, а нумерацію починають від атома карбону з вільною валентністю, наприклад:

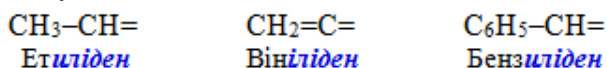


Іноколи для деяких із них використовують індивідуальні назви: вініл, аліл тощо (табл. 7.4).

Загальна назва *ароматичних радикалів* – **арили** (позначаються символом *Ar*). Серед них найважливішими є *феніл* C_6H_5- , *бензил* $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$ і три його ізомери загального складу $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$, до кореня назв яких (*толіл*, або *толуіл*) додаються спеціальні префікси (*орто-*, *мета-*, *пара-*):

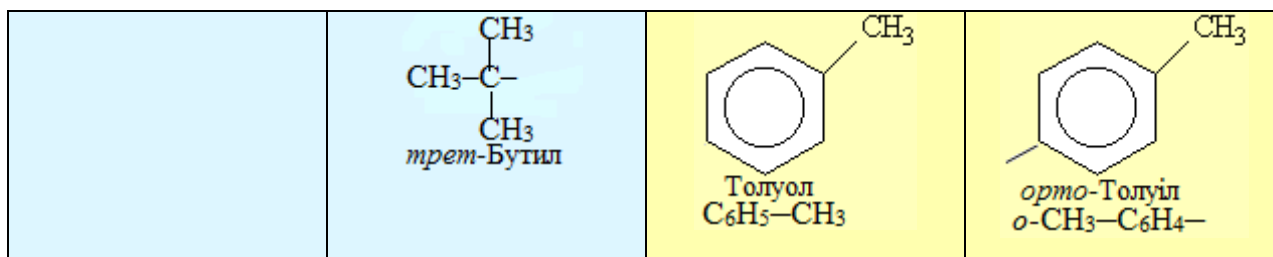


У назвах *двовалентних вуглеводневих радикалів* використовується додатковий суфікс *-иліден (-iliden)*, якщо атоми гідрогену відщеплені від одного і того самого атома карбону (винятком є назва двовалентного радикалу метилену $-\text{CH}_2-$):



Таблиця 7.4 – Номенклатура одновалентних вуглеводневих радикалів

<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>	<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>
CH_4 Метан	CH_3- Метил	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Етен (Етилен)	$\text{CH}_2=\text{CH}-$ Етеніл (Вініл)
C_2H_6 Етан	C_2H_5- Етил	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ Етин (ацетилен)	$\text{CH}\equiv\text{CH}-$ Етиніл
C_3H_8 Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Пропіл	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ Пропен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ Пропеніл
	 <i>ізо</i> -Пропіл		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Аліл
C_4H_{10} Бутан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}-$ <i>н</i> -Бутіл	 Бензен C_6H_6	 Феніл C_6H_5-
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3 <i>втор</i> -Бутіл		
	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3 <i>ізо</i> -Бутіл		
			 Бензил $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$

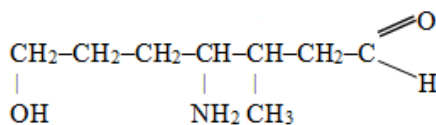


7.4.1 УТВОРЕННЯ НАЗВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЗГІДНО З ЗАМІСНИКОВОЮ НОМЕНКЛАТУРОЮ IUPAC

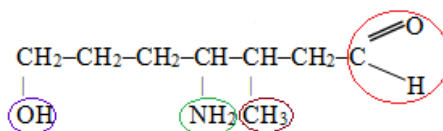
Для утворення назв органічних сполук згідно з замісничковою номенклатурою IUPAC застосовують такий алгоритм.

1. Встановлюють характеристичну групу, оскільки саме вона зумовлює подальший вибір родопочаткової структури та нумерацію атомів С головного ланцюгу.
2. Визначають родопочаткову структуру – головний аліфатичний ланцюг чи циклічну систему. Для обрання родопочаткової структури керуються такими критеріями (у порядку зменшення їх питомої ваги):
 - наявність характеристичної групи;
 - найбільша кількість функціональних груп;
 - найбільша кількість кратних зв'язків;
 - найбільша довжина карбонового ланцюгу – саме кількість атомів карбону є основою назви родопочаткової структури;
 - найбільша кількість вуглеводневих радикалів.
3. Нумерують атоми карбону в складі родопочаткової структури, починаючи від старшої характеристичної групи. Якщо це правило не дозволяє однозначно вибрати напрямок нумерації, то ланцюг нумерують таким чином, щоб замісники чи кратні зв'язки одержали найменші номери.
4. В алфавітному порядку називають ті замісники, що позначаються префіксами, із попереднім зазначенням їх локантів. При наявності декількох однакових замісників користуються множувальними частками (множувальні частки не входять в алфавітну послідовність), а цифри-локанти повторюються стільки разів, скільки є замісників. Цифри записують перед префіксами і після суфіксів. При цьому *цифри одна від одної відокремлюється комою, а цифра від букви – дефісом*, наприклад: 2,2,3-триметил..., 3,4-дибром-1,1,1-трихлор....
5. Називають родопочаткову структуру з урахуванням відповідних суфіксів (для позначення кратності зв'язків і природи характеристичної групи) і множувальних часток; після суфіксів через дефіс записують цифри-локанти, кількість яких повинна відповідати множувальним часткам: ...триен-1,3,5-ін-8, ...триол-1,2,3.

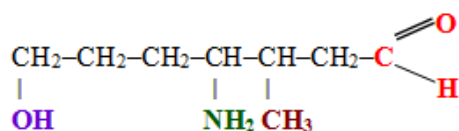
Для ілюстрації наведеного алгоритму розглянемо сполуку, будова якої виражається структурною формулою



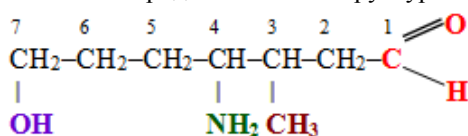
Спочатку вибираємо всі замісники – радикали і функціональні групи:



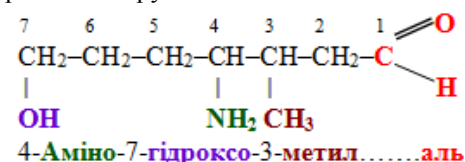
Наведена сполука містить чотири замісники: один метальний радикал ($-\text{CH}_3$) і три функціональні групи: карбонільну ($-\text{CH}=\text{O}$), аміно ($-\text{NH}_2$) і гідроксильну ($-\text{OH}$). Відповідно до прийнятої послідовності старшинства функціональних груп (табл. 7.2) визначаємо старшу з них, тобто характеристичну групу: це – карбонільна $-\text{CH}=\text{O}$. Старшинство карбонільної групи свідчить про належність сполуки до класу альдегідів:



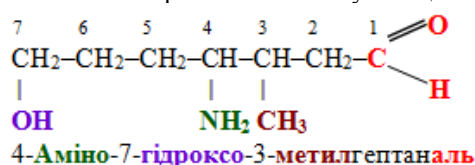
Далі нумеруємо ланцюг, починаючи з характеристичної групи – саме вона разом з назвою відповідного вуглеводню буде основою назви родопочаткової структури:



На початку назви сполуки перелічуємо (з урахуванням локантів) в алфавітному порядку назви всіх замісників, а в кінці – назву характеристичної групи:



Головний ланцюг є насиченим і складається з семи атомів карбону, що відповідає алкану C_7H_{16} – гептану. Карбонільну групу позначає суфікс *-аль*, який додаємо до назви вуглеводню і одержуємо назву родопочаткової структури: гептаналь. Останній крок – назва сполуки в цілому:



Більш докладна інформація щодо номенклатури і класифікації найпоширеніших класів органічних сполук наведена в наступних підрозділах.

7.5 ВИСНОВКИ

Величезна кількість органічних сполук, різноманітність природних і штучних джерел походження, надзвичайно широкий спектр їх властивостей, а отже і галузей застосування зумовлюється у першу чергу будовою атома карбону. Завдяки особливостям електронної будови атоми карбону здатні сполучатися у довгі ланцюги лінійної, розгалуженої чи циклічної структури з одинарними і кратними зв'язками, а також сполучатися з атомами Н та інших елементів (О, N, S, P тощо).

Усі типи вуглеводнів і представники інших класів органічних сполук утворюють гомологічні ряди – послідовності схожих за будовою і властивостями речовин, в якій кожний наступний член відрізняється від попереднього на гомологічну різницю CH_2 . Для переважної більшості органічних сполук характерне також явище ізомерії, при якому однакові за складом сполуки відрізняються послідовністю сполучення атомів і атомних груп чи порядком їх просторової орієнтації. Ізомерія буває структурною і просторовою, які, у свою чергу, поділяються на окремі типи.

Надзвичайно велика кількість органічних сполук вимагає суворої класифікації, яка полягає у віднесенні кожної окремої речовини до певного класу чи типу за наявністю в її будові та властивостях характерних родових ознак. При класифікації органічних сполук за основу беруть три найважливіші ознаки: 1) будову карбонового ланцюгу, за якою сполуки поділяються на аліфатичні (нормальної чи розгалуженої структури) і циклічні; 2) характер зв'язків між атомами карбону, залежно від чого розглядають насичені (граничні) і ненасичені сполуки; 3) природу функціональних груп, при відсутності яких речовину відносять до вуглеводнів, а за наявності – до певного класу органічних сполук.

В органічній хімії найчастіше звертаються до двох номенклатур: систематичної та тривіальної. Тривіальна номенклатура використовує історично складені назви, що вказують на джерела добування органічних речовин чи на яскраві риси їх властивостей.

Систематична номенклатура об'єднує назви органічних сполук, побудовані згідно із загальними правилами, застосування яких вимагає знайомства з певними термінами і поняттями. Згідно із положеннями ІУРАС для утворення назви розроблено декілька способів, але найвідомішими є чотири з них: замісників, сполучальний, радикально-функціональний, замінювальний.

Найзручнішою вважається замісникова номенклатура, відповідно до якої за основу назви найчастіше обирають вуглеводень, а всі інші фрагменти в структурі молекули розглядаються як замісники атомів гідрогену. Для застосування замісничкової номенклатури спираються на назви родопочаткових

структур і замісників, якими можуть бути вуглеводневі радикали і функціональні групи. Утворення назв переважної кількості органічних сполук базується на основі номенклатури вуглеводнів, назви яких складають згідно з спеціальними правилами.

7.6 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Охарактеризуйте предмет вивчення органічної хімії. Чим було замовлене виділення її в самостійну науку?
2. Перелічіть основні особливості органічних сполук.
3. Чим пояснити величезну кількість органічних сполук?
4. Яким чином графічно зображують будову органічних сполук? За допомогою раціональних структурних формул подайте будову таких сполук: C_4H_{10} , C_4H_8 , C_4H_9-OH , CH_3-COOH , C_2H_5-Br , $C_2H_4Cl_2$, а також сполук складу C_4H_8 і C_4H_6 , що мають замкнуті ланцюги.
5. Що називається гомологічним рядом, гомологом?
6. Два перших представника гомологічного ряду алкінів (ацетиленових вуглеводнів) мають склад: C_2H_2 і C_3H_4 . Визначте склад наступного члена і складіть загальну формулу гомологічного ряду алкінів.
7. Склад мурашиного і оцтового альдегідів виражаються такими формулами відповідно: $HCHO$ і CH_3CHO . Яку формулу має наступний член гомологічного ряду альдегідів – пропіоновий альдегід? Складіть загальну формулу гомологічного ряду насичених альдегідів.
8. Склад пентилового спирту виражається формулою $C_5H_{11}OH$. Складіть загальну формулу гомологічного ряду насичених спиртів, а також формулу першого члена цього гомологічного ряду.
9. Що називається ізомерією? На які типи вона поділяється?
10. Назвіть основні види структурної ізомерії, наведіть приклади.
11. Складіть формули ізомерів складу: а) спиртів $C_5H_{11}OH$; б) кислот C_4H_9COOH ; в) ароматичних вуглеводнів C_9H_{12} , що мають бензенове кільце і бокові ланцюги; г) ароматичних вуглеводнів C_9H_{10} , що мають бензенове кільце і бокові ланцюги, один з яких містить подвійний зв'язок; д) галогенопохідних C_4H_9Cl .
12. На які види поділяється просторова ізомерія? Охарактеризуйте геометричну ізомерію (π -діастереомерію) на прикладі бутену-2 $CH_3-CH=CH-CH_3$. Чи можуть геометричні ізомери перетворюватися один в одного без розриву хімічних зв'язків?
13. На які види поділяється оптична ізомерія (стереоізомерія)? Охарактеризуйте конформаційну ізомерію на прикладах етану C_2H_6 і пентану C_5H_{12} . Які конформації називаються загальмованими, а які – заслоненими?
14. Чим зумовлюється виникнення конфігураційної ізомерії? Який атом карбону вважається асиметричним (або хіральним центром)?
15. Які стереоізомери називаються оптичними антиподами – енантіомерами? Чим вони відрізняються один від одного?
16. Що називається діастереомерами, рацематом, епімерами?
17. Аргументуйте необхідність класифікації органічних сполук.
18. Перелічіть найважливіші ознаки, які покладено в основу класифікації органічних сполук.
19. На які групи поділяються органічні сполуки залежно від будови карбонового скелету?
20. Що є головною ознакою аліфатичних (ациклічних) сполук?
21. Що є головною ознакою карбоциклічних сполук?
22. Що є головною ознакою гетероциклічних сполук?
23. На які групи поділяються органічні сполуки залежно від характеру зв'язків між атомами карбону в головному ланцюгу?
24. Що називається функціональною групою?
25. Наведіть формули і назви найважливіших функціональних груп і назвіть, до якого класу належить органічна сполука, що містить певну функціональну групу.
26. На які дві великі групи можна поділити всі органічні речовини залежно від наявності чи відсутності в їх складі функціональних груп?
27. Охарактеризуйте моно-, полі- та гетерофункціональні сполуки.
28. Що називається тривіальною номенклатурою? Наведіть приклади найпоширеніших тривіальних назв органічних сполук.
29. Дайте стисло характеристику основних методів систематичної номенклатури IUPAC, наведіть приклади.
30. Визначте основні поняття замісничого методу IUPAC: родопочаткова структура, локаут, множувальний префікс, замісник, вуглеводневий радикал.
31. Розкажіть як утворюються назви алкілів – аліфатичних радикалів. В яких випадках до назви розгалужених радикалів вживаються додаткові префікси *ізо-*, *втор-* і *трет-*? Наведіть приклади.
32. Поясніть, які атоми карбону називаються первинними, вторинними, третинними і четвертинними.

33. Наведіть структурні формули і назви насичених одновалентних радикалів, утворених з таких алканів: CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} .
34. Назовіть ненасичені аліфатичні радикали, будова яких виражається структурними формулами: $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}=-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$.
35. Наведіть структурні формули таких ароматичних радикалів: феніл, бензил, бензиліден, *орто*-, *мета*- і *пара*-толуіл.

Лекція 8 БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ХАРАКТЕР ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

1. Теорія будови органічних сполук.
2. Сучасні уявлення про будову атома.
 - 2.1. Квантово-механічна модель атома.
 - 2.2. Принципи заповнення електронної оболонки атома.
3. Стан атома карбону в органічних сполуках.
4. Гібридизація атомних орбіталей.
5. Природа хімічного зв'язку.
6. Ковалентний зв'язок.
 - 6.1. Метод валентних зв'язків.
 - 6.2. Механізми утворення ковалентного зв'язку.
7. Властивості ковалентного зв'язку.
8. Висновки.
9. Питання для самоперевірки.

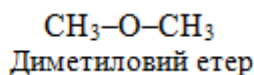
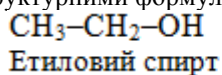
8.1 ТЕОРІЯ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

До середини XIX ст. в органічній хімії був накопичений величезний фактичний матеріал, подальше вивчення якого гальмувалося відсутністю систематизуючої основи, спроможної пояснити і обґрунтувати особливості будови і властивостей органічних сполук. Тому почали з'являтися численні теорії, які зробили певний внесок у познання структури органічних сполук, однак не могли узагальнити всі відомості про їх властивості та реакційну здатність. Це вдалося здійснити О. М. Бутлерову (1861 р.).

Сутність теорії будови органічних сполук Бутлерова можна стисло сформулювати за допомогою декількох основних положень.

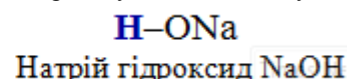
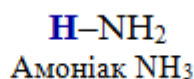
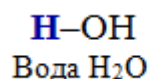
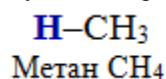
1. *Атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей.* Карбон практично в усіх органічних сполуках виявляє валентність IV, водень – I, кисень – II.
2. *Атоми розміщуються в молекулах не хаотично, а сполучені між собою в певній послідовності. Порядок розміщення атомів у молекулі та характер хімічних зв'язків між ними називається **хімічна будова**.*
3. *Властивості органічних сполук залежать не тільки від якісного і кількісного складу, але і від хімічної будови їх молекул.*

Це положення найбільш наочно ілюструється при співставленні будови і властивостей ізомерів. Наприклад, відомі дві різні речовини складу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ з однаковою молекулярною масою (46 а.о.м.), які відрізняються послідовністю сполучення атомів, фізичними і хімічними властивостями: етиловий спирт (рідина, $T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}$) і диметиловий етер (газ, $T_{\text{кип}} = -24^\circ\text{C}$), різна будова яких відображається структурними формулами:



4. *У молекулах існує взаємний вплив атомів – як тих, що сполучені хімічними зв'язками безпосередньо один із одним, так і тих, що розділені проміжними атомами чи атомними групами.*

Для прикладу розглянемо властивості атома водню в сполуках: метані CH_4 , воді H_2O , амоніаку NH_3 , натрій гідроксиді NaOH . Умовно виділимо один атом водню в кожній сполуці:



Якщо порівняти відношення виділених атомів водню до металів, кислот, лугів та представників інших класів, зрозуміло, що вони поведуть себе в хімічних реакціях протилежним чином завдяки впливу сполучених з ними різних атомних груп.

5. Хімічна будова речовини встановлюється при вивченні її хімічних перетворень і, навпаки, на основі хімічної будови сполуки можна визначити її властивості.

Теорія будови органічних сполук Бутлерова стала логічно завершеною науковою основою органічної хімії. Вона не тільки пояснила вже відомі на той час факти, але і дозволила прогнозувати існування нових органічних речовин.

8.2 СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО БУДОВУ АТОМА

Викладені в § 8.1 основні положення теорії Бутлерова підкреслюють, що хімічна будова зумовлює властивості органічних сполук, тобто їх здатність вступати в ті чи інші реакції. Отже, для керування перебігом реакцій із метою одержання бажаних продуктів необхідно досконало знати хімічну будову речовин, яка цілком і повністю визначається будовою окремих атомів, що входять до складу сполуки. Тому для розуміння основ органічної хімії необхідно ознайомитися з сучасними концепціями щодо будови атома.

До виникнення сучасної квантово-механічної теорії про будову атома серед науковців панували уявлення, які базувалися на законах класичної фізики. Узагальнювала такі уявлення запропонована Резерфордом (1911 р.) **планетарна модель атома**, що зводилася до декількох основних стверджень:

- атом – електронейтральна система, що складається з ядра і електронної оболонки (рис. 8.1 а);
- у центрі атома міститься позитивно заряджене ядро, радіус якого становить мізерну частину радіуса атома (рис. 8.1 б); увесь позитивний заряд і майже вся маса атома зосереджені в його ядрі;
- навколо ядра обертаються негативно заряджені електрони, кількість яких дорівнює позитивному заряду ядра.

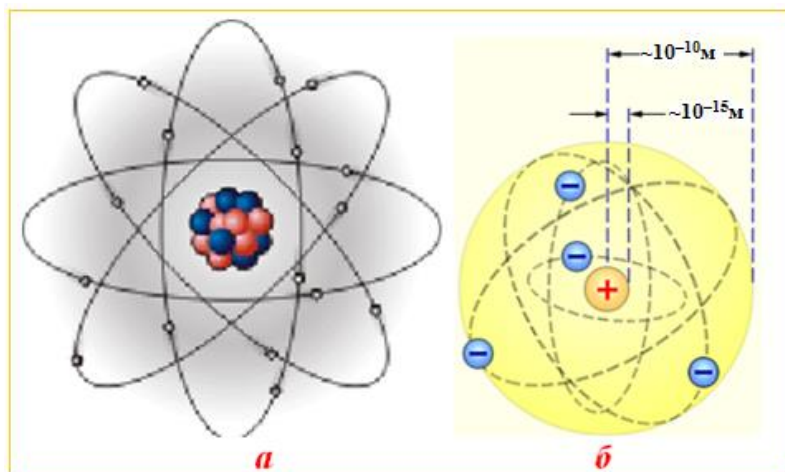


Рисунок 8.1 – Будова атома за Резерфордом: а) планетарна модель; б) розміри атома і атомного ядра

Теорія Резерфорда стала поштовхом до відкриття фундаментальної залежності, нині відомої як **закон Мозлі**:

Заряд ядра атома чисельно дорівнює порядку номеру елемента в періодичній системі Д. І. Менделєєва.

8.2.1 КВАНТОВО-МЕХАНІЧНА МОДЕЛЬ АТОМА

Планетарна модель Резерфорда та інші перші спроби пояснити будову атома довели безпідставність автоматичного поширення законів класичної фізики, справедливих для великих об'єктів макросвіту, на мізерно малі частинки – об'єкти мікросвіту. Тому для опису властивостей і поведінки мікрочастинок поступово сформувалася якісно нова фізична теорія – квантова механіка (або хвильова механіка), що ґрунтується на видатних гіпотезах і законах, справедливості яких блискуче підтвердилася подальшими науковими відкриттями. Перелічимо найважливіші гіпотези, які прийнято називати принципами.

1) **Принцип квантування енергії**, відкритий Планком, який для пояснення властивостей фотона ввів деякі припущення. По-перше, мікрочастинка є неподільною і існує у вигляді дискретного утворення. По-друге, променева енергія випромінюється і поглинається не безперервно, а дискретно – невеликими порціями (квантами), енергія E яких залежить від частоти ν згідно з рівнянням Планка:

$$E = h \cdot \nu,$$

де h – стала Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с), що визначає квант енергії.

2) **Принцип корпускулярно-хвильового дуалізму**, відповідно до якого електрон в атомі виявляє подвійні властивості, зумовлені наявністю одночасно як ознак корпускули (від латинського *corpusculum* – частинка), що має деяку масу m і швидкість v , так і ознак хвилі з певною довжиною хвилі λ та частотою

коливань v . Вперше гіпотезу щодо корпускулярно-хвильового дуалізму електрона в атомі висловив Де Бройль (1924 р.), стверджуючи, що електрон має властивості стоячої електромагнітної хвилі, подібної до закріпленої з обох боків скрипкової струни, яка здатна коливатися тільки з певними частотами (рис. 8.2). Коливання, при яких амплітуда на обох зафіксованих кінцях струни не дорівнює нулю, просто неможливі.

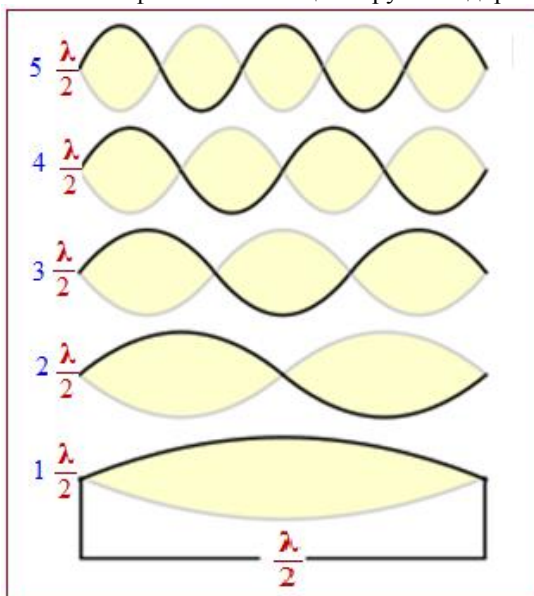


Рисунок 8.2 – Стоячі хвилі, кінці яких закріплені на відстані цілого числа півхвиль $\lambda/2$ один від одного

Однак на відміну від коливання скрипкової струни хвилі Де Бройля являють собою *хвилі імовірності*. Де Бройль вважав, що електрон в атомі рухається так само, як світловий квант, якому відповідає хвиля світла. Такий погляд пояснював квантові умови: з геометричних міркувань хвиля, що рухається навколо ядра, може бути тільки стаціонарною хвилею, а довжина хвилі повинна бути кратною цілому числу півхвиль – так званих *хвиль Де Бройля* λ_B – і укладатися на орбіті ціле число півразів (рис. 8.3).

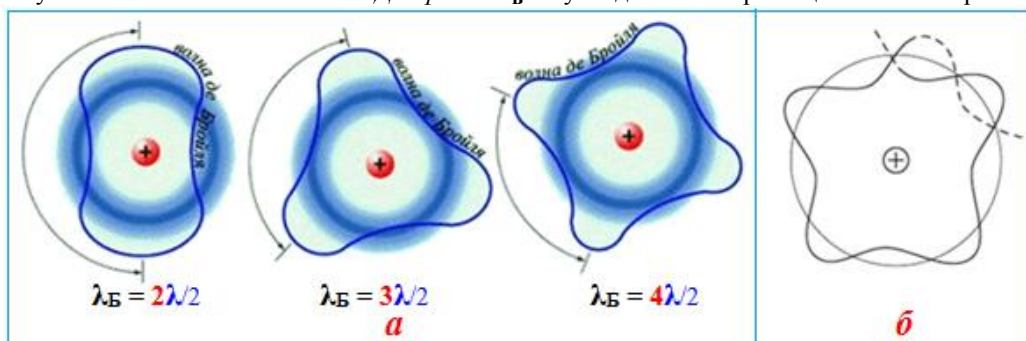


Рисунок 8.3 – Хвилі Де Бройля: а) для електрона з номерами орбіт $n = 2, 3$ і 4 за умови кількості півхвиль відповідно $2\lambda/2, 3\lambda/2$ і $4\lambda/2$; б) якщо довжина орбіти не дорівнює цілому числу напівхвиль, тоді електрон покидає межі атома

Двоїсту корпускулярно-хвильову природу електрона в атомі описує *рівняння Де Бройля*, що пов'язує довжину хвилі λ електрона з його масою m і швидкістю v :

$$\lambda = h / m \cdot v,$$

Добуток маси m на швидкість v називається *кількістю руху, або імпульсом* p ($p = m \cdot v$), тому рівняння Де Бройля може мати таким вигляд:

$$\lambda = h / p.$$

Розрахункові порівняння хвильових (λ) і корпускулярних (m) властивостей електрона ($\lambda : m = 0,332 \cdot 10^{-9} \cdot 9,1095 \cdot 10^{-31} \sim 3,7 \cdot 10^{20}$) свідчать про значну (~ 20 порядків) перевагу хвильових властивостей електрона над корпускулярними.

3) *Принцип невизначеності* Гейзенберга (1927 р.), який спрощено формулюється так: *неможливо одночасно і точно встановити швидкість електрона і його координати.*

Математичний вираз принципу невизначеності має вигляд

$$\Delta x \Delta p \geq h/2\pi, \quad \text{або} \quad \Delta x \Delta v \geq h/2\pi m,$$

де $\Delta x, \Delta p, \Delta v$ – відповідно невизначеності (інакше кажучи – похибки у визначенні) в координаті x , імпульсі p та швидкості v електрона.

Із наведених рівнянь випливає: чим точніше визначена координата електрона (тобто чим менша похибка у визначенні координати Δx), тим менше визначеною стає величина імпульсу (тобто похибка у визначенні імпульсу прямує до нескінченності $\Delta p \rightarrow \infty$). І навпаки: чим точніше визначений імпульс (швидкість), тим більше невизначене місцезнаходження електрона. Так, якщо при радіусі атома приблизно 10^{-10} м положення електрона визначено з точністю усього до 10^{-12} м, то невизначеність в швидкості складатиме 58000000 м/с (при швидкості електрона $2,187 \cdot 10^6$ м/с!).

4) Принцип хвильового характеру руху електрона в атомі, виражений через **хвильове рівняння Шредінгера** – це одне важливе положення, на якому базується квантово-механічна модель будови атома. Квантова механіка відмовилася від уточнення місцезнаходження електрона і від уявлення про його рух по чітко окресленій орбіті, замінивши класичне поняття точних координат поняттям статистичної імовірності його знаходження в даному елементі об'єму dV навколо ядра. Це й зрозуміло: за умови невизначеності положення електрона в атомі можна говорити лише про імовірність його перебування в тій чи іншій точці атомного простору.

Хвильове рівняння Шредінгера (1925 р.) пов'язує потенціальну U і повну E енергії електрона з хвильовою функцією «пси» ψ , яка не має строгого фізичного змісту, а лише сподобляється тримірній амплітуді коливання, не будучи ідентичною їй. Однак фізичний зміст має добуток $\psi^2 dV$, який характеризує імовірність локалізації електрона в елементарному об'ємі навколяядерного простору $dV = dx dy dz$.

Подібно до амплітуди будь-якого іншого процесу хвильова функція ψ може набувати як додатних, так і від'ємних значень, але величина ψ^2 завжди додатна. При цьому вона має надзвичайну властивість: чим більше значення ψ^2 в якійсь точці простору, тим вища імовірність того, що електрон виявить там свою дію, тобто його існування може бути відкритим у фізичному процесі.

Допустимими розв'язками рівняння Шредінгера є функції $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, кожній з яких відповідає своє значення енергії $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$. Тим самим хвильове рівняння підтверджує квантову природу енергії електрона в атомі і одночасно виводить поняття про квантові рівні, або **енергетичні рівні**, фізичним втіленням яких є **електронні шари** в атомі, де розосереджуються електрони.

Найменшу енергію електрон має на найближчому до ядра енергетичному рівні ($n = 1$); у міру віддалення від ядра (із зростанням номера рівня n), енергія електрона збільшується. При $n = \infty$ припускають, що електрону надано енергію, достатню для його повного відділення від ядра (іонізація атома).

З математичних позицій хвильова функція ψ , що є розв'язком рівняння Шредінгера, називається **орбіталь**.

Проте поряд з математичним часто користуються й спрощеним тлумаченням:

Орбіталь – це простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона.

Однак крім поняття «орбіталь» в квантовій механіці застосовують уявлення про електронну хмару.

Електронна хмара – фізична модель стану електрона в атомі, густина відповідних ділянок якої пропорційна імовірності перебування там електрона.

Форма електронної хмари може бути різною. Це пояснюється тим, що електрон в атомі одночасно зазнає впливу багатьох сил, наприклад, доцентрової сили, зумовленої притяганням до позитивно зарядженого ядра, відцентрової сили, зумовленою інерцією руху електрона навколо ядра, сили відштовхування від інших електронів в атомі тощо. Сукупна дія всіх сил впливає на енергію зв'язку електрона з ядром і, як наслідок, визначає форму орбіталі, яку позначають латинськими буквами s, p, d, f (рис. 8.4 і 8.5).

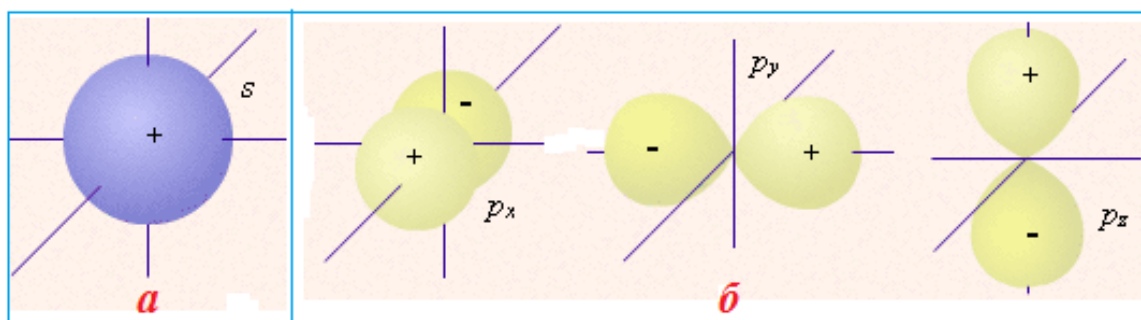


Рисунок 8.4 – Моделі електронних хмар: а) сферична форма s-орбіталі, яка характеризується найменшою енергією на енергетичному рівні та розташовується найближче від ядра порівняно з іншими орбіталями даного енергетичного рівня;

б) три p-орбіталі: чим вища енергія електрона, тим швидше він обертається навколо ядра, тим сильніше витягується область його існування, набуваючи гантелеподібної форми. При цьому електронні хмари займають в навколяядерному просторі три положення вздовж осей координат x, y і z, що пояснюється взаємним відштовхуванням негативно заряджених електронних хмар, які намагаються зайняти положення якомога далі одна від одної. Усі разом p_x -, p_y - і p_z - електронні хмари утворюють симетричну геометричну фігуру, у центрі якої розміщується атомне ядро

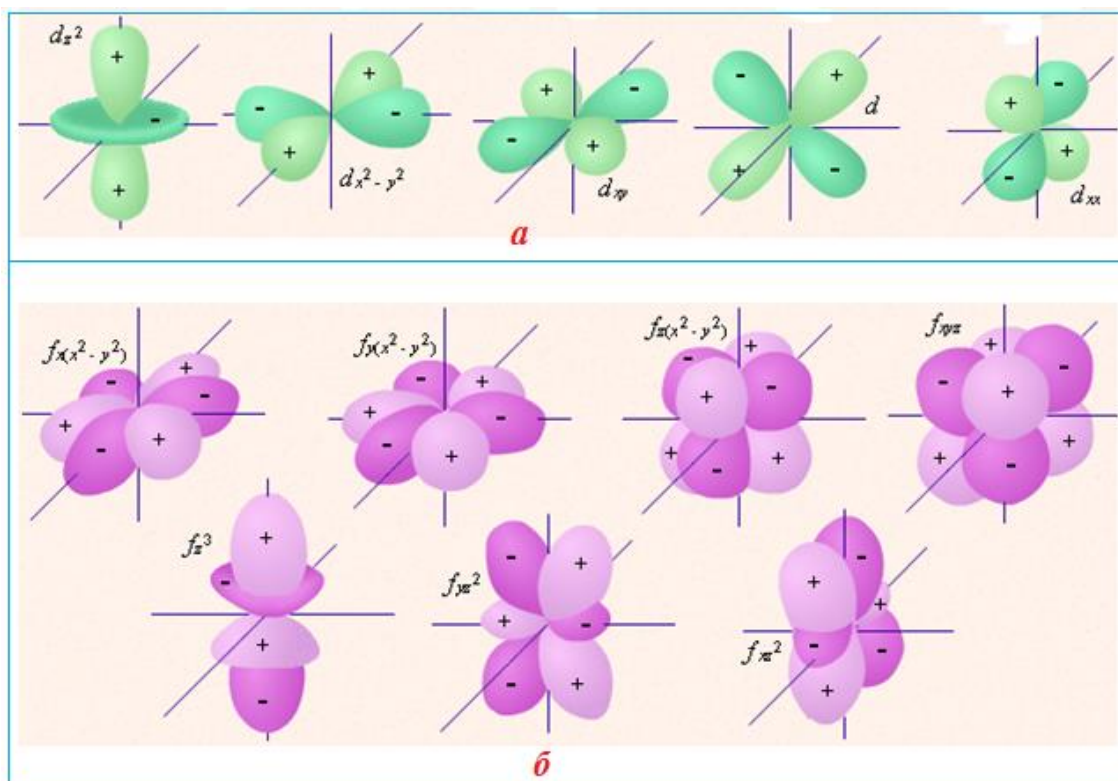


Рисунок 8.5 – Моделі електронних хмар: а) п'ять d-орбіталей; б) сім f-орбіталей

Орбіталі, що мають однакову форму і знаходяться на одному енергетичному рівні, складають **енергетичний підрівень**. Кількість підрівнів на будь-якому енергетичному рівні дорівнює номеру цього рівня. Наприклад, на четвертому енергетичному рівні ($n = 4$) міститься чотири підрівні, кожний з яких має своє позначення: 4s, 4p, 4d, 4f.

8.2.2 ПРИНЦИПИ ЗАПОВНЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ ОБОЛОНКИ АТОМА

Для вичерпного пояснення будови електронних оболонок необхідно знати три фундаментальних положення.

Принцип Паулі, який іноді називають *заборонаю Паулі*, формулюється так:
В атомі не може бути двох або більше електронів з однаковими властивостями.

З принципу Паулі випливає декілька наслідків, які визначають максимальну смність енергетичних рівнів, підрівнів і орбіталей.

- 1) *Перший наслідок*: одну орбіталь можуть займати не більше, ніж два електрони з антипаралельними спінами.

Якщо на одній орбіталі знаходиться єдиний електрон, його називають *неспареним*, а якщо два – то це *спарені електрони*. Спарені електрони відрізняються один від одного так званим «спіном» – власним моментом імпульсу, не пов'язаним з рухом електрона в просторі. На теперішній час думки щодо фізичного змісту спіну електрона діаметрально протилежні. Одні доводять, що спін – це суто квантово-механічна ознака електрона, яка не має класичних аналогів, а тільки відображає наявність у електрона власного моменту кількості руху. Інші впевнені, що спін характеризує обертання електрона навколо власної осі за годинниковою стрілкою чи проти неї (рис. 8.6).

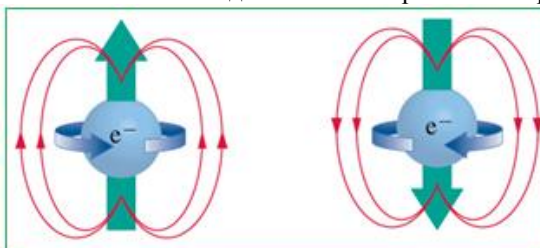


Рисунок 8.6 – Гіпотетична модель спіну електрона, яка достовірно не доведена, але і доказово не спростована

Для ілюстрації розміщення електронів в атомі використовують **електронно-графічні схеми**, в яких одна орбіталь позначається за допомогою квантової комірки (невеликої клітинки), а електрон – стрілкою (рис. 8.7).

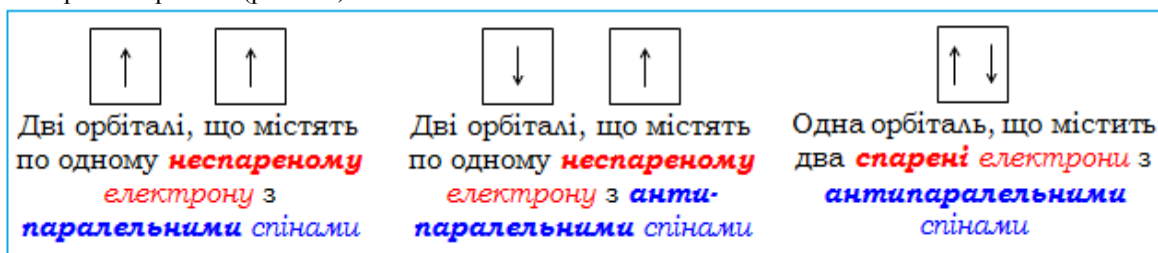


Рисунок 8.7 – Електронно-графічні схеми (пояснення в тексті)

- 2) Другий наслідок принципу Паулі визначає максимальну кількість електронів на енергетичному підрівні, яка залежить від кількості орбіталей (табл. 8.1). З урахуванням Першого наслідку на s-підрівні, що складається з однієї орбіталі, може максимально перебувати $1 \cdot 2 = 2$ електрони, на трьох орбіталах p-підрівня – $3 \cdot 2 = 6$, на п'яти орбіталах d-підрівня – $5 \cdot 2 = 10$, на сімох орбіталах f-підрівня – $7 \cdot 2 = 14$ електронів.

Таблиця 8.1 – Графічне зображення орбіталей у вигляді квантових комірок

Кількість орбіталей на енергетичному підрівні	Графічне позначення орбіталей
Одна орбіталь s-підрівня	
Три орбіталі p-підрівня	
П'ять орбіталей d-підрівня	
Сім орбіталей f-підрівня	

- 3) Третій наслідок принципу Паулі: максимальна кількість електронів на будь-якому енергетичному рівні дорівнює $2n^2$, де n – номер рівня. Виходячи з цього, легко розрахувати можливу кількість електронів на будь-якому енергетичному рівні: на першому ($n = 1$) може знаходитися $2 \cdot 1^2 = 2$ електрони, на другому ($n = 2$) – $2 \cdot 2^2 = 8$, на третьому ($n = 3$) – $2 \cdot 3^2 = 18$, на четвертому ($n = 4$) – $2 \cdot 4^2 = 32$ електрони.

Принцип мінімуму енергії: В атомі електрони заповнюють вільні орбіталі з мінімальними енергіями, що відповідає їх найміцнішому зв'язку з ядром.

За зростанням енергії орбіталей енергетичні підрівні розміщуються в послідовності, яка називається **шкалою енергії** (рис. 8.8):

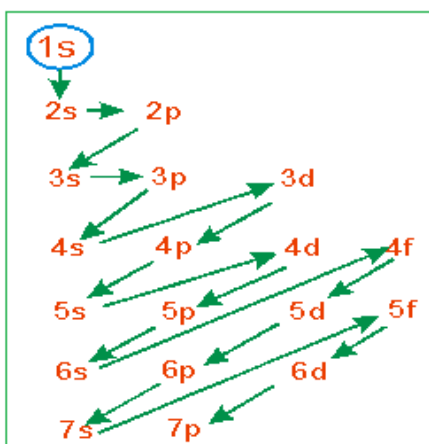


Рисунок 8.8 – Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів

На кожному наступному рівні енергія електронів більша, ніж на попередньому, а зв'язок із ядром відповідно менший. У межах певного енергетичного рівня енергія електронів збільшується при переході з s-підрівня на p- і з p- на d-підрівень (рис. 8.9).

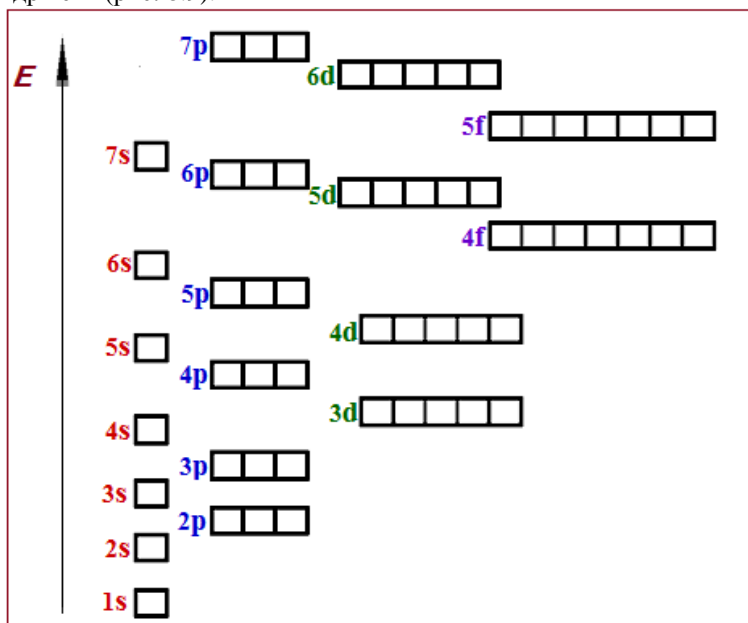
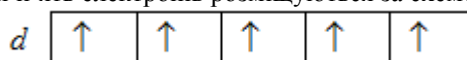


Рисунок 8.9 – Зростання енергії енергетичних рівнів і підрівнів

Правило Гунда: *Стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів на енергетичному підрівні, при якому електрони певного підрівня займають максимально можливу кількість орбіталей.*

З цього випливає, що на суміжних орбіталях одного підрівня спочатку розміщуються електрони з паралельними спінами, а після цього ті самі орбіталі заповнюються електронами з антипаралельними спінами. Наприклад, на d-підрівні п'ять електронів розміщуються за схемою

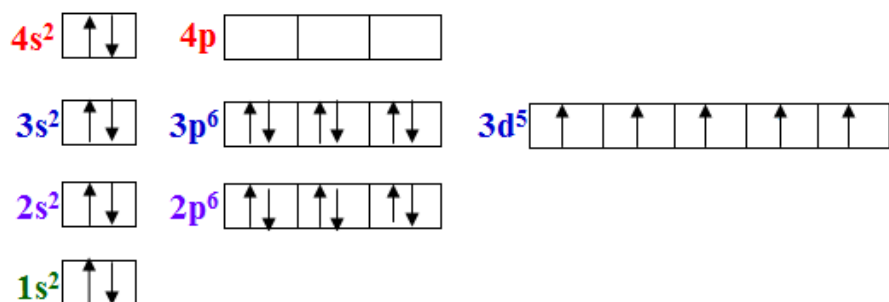


Правило Гунда не забороняє іншого розподілу електронів у межах підрівня. Воно лише стверджує, що атом має найменшу можливу енергію при максимальній кількості неспарених електронів. При будь-якому іншому розподілі електронів енергія атома буде більшою, отже, атом буде перебувати в нестійкому (збудженому) стані.

Розподіл електронів в атомі виражають не тільки *електронно-графічними схемами* (квантовими комітками, в яких клітинка символізує орбіталь, а стрілка – електрон), але і за допомогою умовного запису, який називається *електронні формули*. В електронних формулах цифрами вказують номер енергетичного рівня, латинськими буквами – енергетичні підрівні, а цифрами вгорі справа – кількість електронів на підрівні. Так, запис $5d^4$ означає, що на d-підрівні п'ятого енергетичного рівня розміщуються чотири електрони.

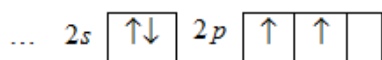
Складемо для прикладу електронну формулу елемента мангану. Порядковий номер мангану, який дорівнює 25, вказує на загальну кількість електронів в атомі, розподілених по чотирьох електронних шарах (оскільки Mn знаходиться в четвертому періоді періодичної системи елементів). Спочатку проходить заповнення електронами першого енергетичного рівня ($n = 1$), який складається з одного s-підрівня, що має одну s-орбіталь, тому на першому рівні максимально може перебувати два електрони: $1s^2$. На другому рівні ($n = 2$) відповідно до *Третього наслідку* принципу Паулі розміщуються ще осім електронів ($2 \cdot 2^2 = 8$), які розподіляються по двох підрівнях: $2s^2 2p^6$. На третьому рівні ($n = 3$) може перебувати осімнадцять електронів ($2 \cdot 3^2 = 18$), але зі шкали енергії (рис. 8.8) випливає, що спочатку заповнюється електронами 4s-підрівень і тільки потім – 3d. З урахуванням цього маємо кінцевий вигляд електронної формули і електронно-графічної семи атома елемента мангану:





8.3 СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТАН АТОМА КАРБОНУ В ОРГАНІЧНИХ СПОЛУКАХ

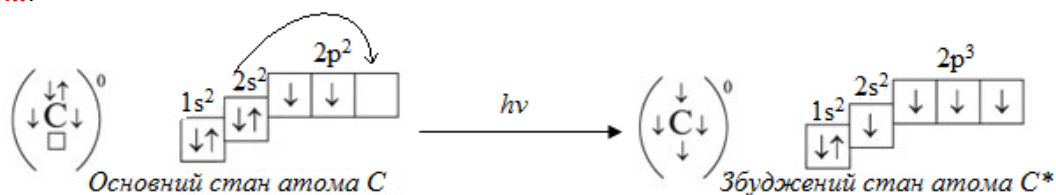
Елемент карбон (порядковий номер 6) розміщується в другому періоді, головній підгрупі IV групи періодичної системи Д.І.Менделєєва. З електронної конфігурації карбону ($1s^2 2s^2 2p^2$) випливає, що на двох енергетичних рівнях атома С перебуває шість електронів, з яких чотири знаходяться на зовнішньому, другому рівні:



Зовнішні електрони атома зумовлюють спінвалентність, або ковалентність карбону.

Ковалентність – це кількість ковалентних зв'язків, що утворює атом; ковалентність визначається кількістю неспарених електронів в основному стані атома або кількістю неспарених електронів, що з'являються в атомі при його збудженні.

Оскільки атом карбону в основному стані має два неспарених електрони, його ковалентність дорівнює двом, тобто він може утворювати два зв'язки. Однак практично в усіх органічних сполуках атом С утворює чотири зв'язки завдяки збудженню внаслідок поглинання певної кількості енергії (405,7 кДж/моль) – при цьому відбувається розпаровування спарених електронів. У збудженому стані, який позначають за допомогою зірочки С*, атом карбону має вже чотири неспарених електрони, які називаються **валентні електрони**:



Збудження атома С при переході із стану $2s^2 2p^2$ в стан $2s^1 2p^3$ потребує витрати енергії ($h\nu$), яка не тільки повністю компенсується, але й дає енергетичний вигравш при утворенні хімічних зв'язків. Наприклад, енергія, що виділяється при утворенні кожного зв'язку С–Н у вуглеводнях, становить 415,5 кДж/моль. А при утворенні двох додаткових зв'язків (порівняно з основним станом) виділяється енергії на $415,5 \cdot 2 - 405,7 = 425,3$ кДж/моль більше, ніж її потрібно для збудження атома.

Кожна орбіталь збудженого атома С* характеризується певною формою та енергією (рис. 8.10).

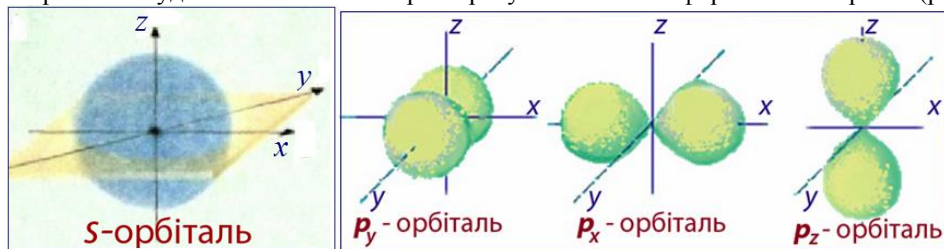


Рисунок 8.10 – Орбіталі атома карбону в основному стані

8.4 ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ОРБІТАЛЕЙ

Різниця у формі та енергії атомних орбіталей повинна спричинити утворення хімічних зв'язків С–Н, відмінних за своєю енергією. Однак дослідження доводять, що насправді зв'язки рівноцінні завдяки явищу гібридизації.

Гібридизація – це процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою та енергією, при якому відбувається перерозподіл електронних густин близьких за енергією орбіталей, внаслідок чого вони стають рівноцінними.

Для валентних орбіталей збудженого атома карбону можливі три типи гібридизації.

I. sp -Гібридизація. При комбінації однієї s - і однієї p -орбіталей виникають дві sp -гібридизовані орбіталі у формі неправильної осімки, що розміщуються симетрично під валентним кутом 180° (рис. 8.11).

Валентний кут – це кут між осями зв'язку – уявними лініями, які проходять через ядра хімічно сполучених атомів.

Зв'язки, які утворюються за участю електронів валентних орбіталей, також розміщуються під кутом 180° , що зумовлює *лінійну форму* молекули. Такий тип гібридизації спостерігається в молекулах вуглеводнів із потрійними зв'язками (наприклад, в ацетилені $\text{HC}\equiv\text{CH}$ та його гомологах).

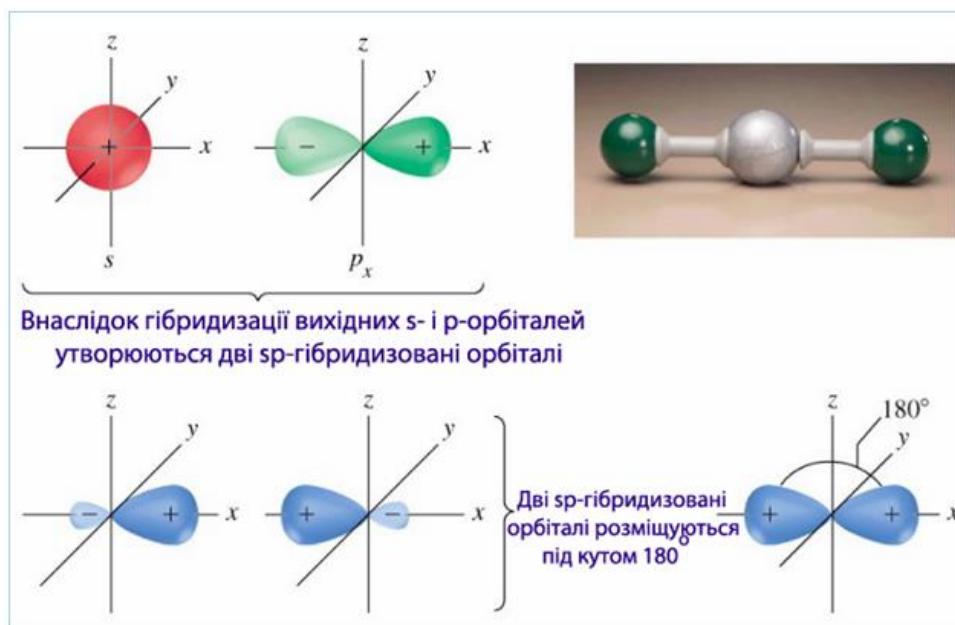


Рисунок 8.11 – Загальна схема sp -гібридизації

II. sp^2 -Гібридизація. Комбінація однієї s - і двох p -орбіталей приводить до утворення sp^2 -гібридизованих зв'язків, розміщених під кутом 120° (рис. 8.12). Тому фрагмент молекули, в якому зв'язки утворені за рахунок sp^2 -гібридизованих орбіталей, набуває форми правильного трикутника. Наприклад, збуджений атом карбону $\text{C}^*(2s^1 2p^3)$ перебуває в стані sp^2 -гібридизації в молекулі етилену ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$). Три гібридизовані орбіталі кожного атома карбону утворюють три зв'язки: два з атомами гідрогену ($\text{C}-\text{H}$) і один із сусіднім атомом карбону ($\text{C}-\text{C}$), а негібридизовані p -орбіталі утворюють ще один додатковий зв'язок між атомами карбону.

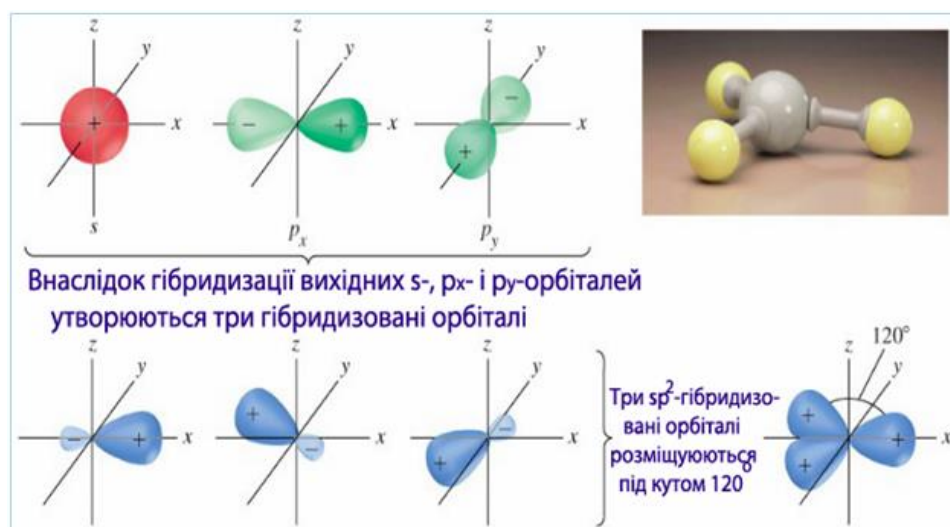


Рисунок 8.12 – Схема sp^2 -гібридизації атомних орбіталей і плоска трикутна форма молекули, зумовлена sp^2 -гібридизацією атомних орбіталей

III. sp^3 -Гібридизація. Комбінація чотирьох орбіталей (однієї s - і трьох p -) приводить до sp^3 -гібридизації, при якій чотири гібридизовані орбіталі симетрично орієнтовані у просторі до чотирьох вершин уявного тетраедра, тобто під кутом $109^{\circ}28'$ (рис. 8.13). Таке розміщення зв'язків зумовлює *тетраедричну форму* молекул, що характерно для насичених сполук чотиривалентного карбону (CH_4 , CCl_4 , C_2H_6).

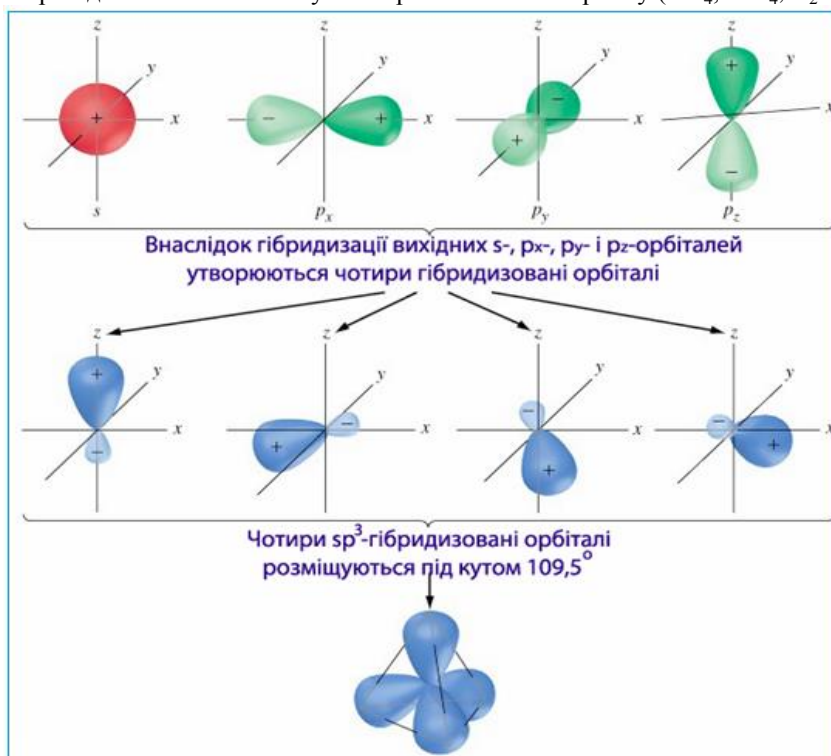


Рисунок 8.13 – Схема sp^3 -гібридизації атомних орбіталей і тетраедрична форма молекули, що зумовлена sp^3 -гібридизацією

Так, у молекулі метану CH_4 атом карбону, який в основному стані мав електронну структуру $2s^2 2p^2$, а після збудження – $2s^1 2p^3$, піддається sp^3 -гібридизації, причому кожна з чотирьох гібридизованих орбіталей містить по одному неспареному електрону (рис. 8.14) і утворює чотири рівноцінні зв'язки при перекриванні з сферичними $1s$ -орбіталями чотирьох атомів H . Це сприяє симетричному перекриванню електронних орбіталей у вершинах уявного тетраедра з атомом C^* у центрі (рис. 8.15).



Рисунок 8.14 – Схема послідовного переходу атома карбону в збуджений і гібридизований стан

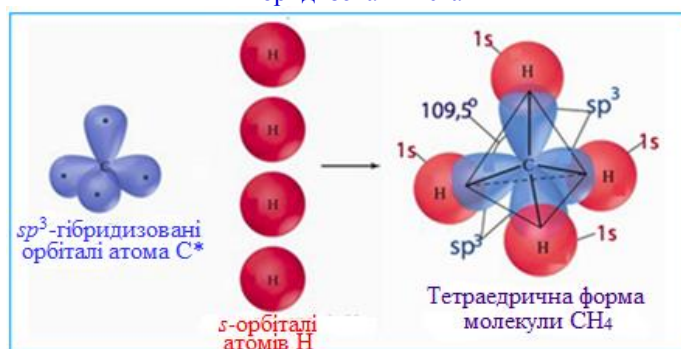


Рисунок 8.15 – Тетраедрична форма молекули CH_4 , що зумовлюється sp^3 -гібридизацією орбіталей атома C^*

Завдяки sp^3 -гібридизації, яка зумовлює розмір валентного кута ($109^{\circ}28'$), молекули насичених алканів із довгим ланцюгом мають зигзагоподібну форму (рис. 8.16).

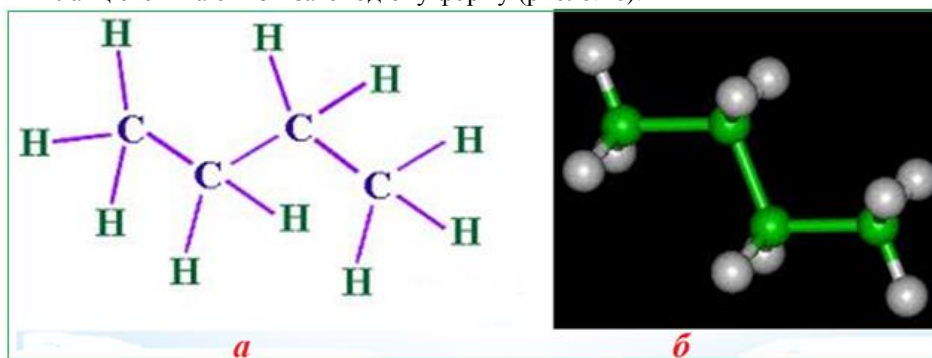


Рисунок 8.16 – Просторова форма молекули бутану C_4H_{10} : а) структурна формула; б) модель молекули

Тип гібридизації визначається типом і кількістю вихідних орбіталей і змінює розмір валентного кута (рис. 8.17, табл. 8.2), а також просторову конфігурацію молекул.

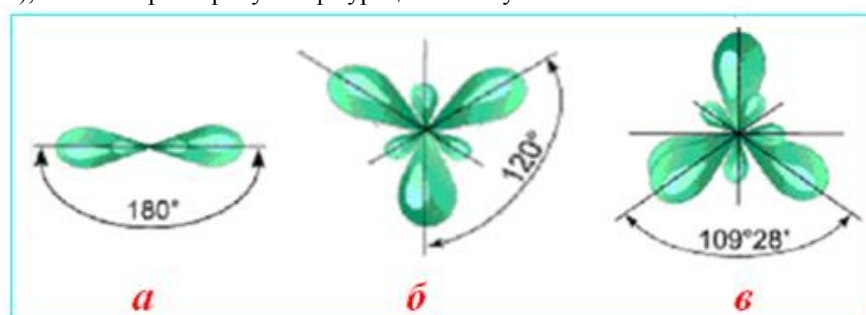


Рисунок 8.17 – Форма гібридизованих орбіталей і розмір валентних кутів залежно від типу гібридизації: а) sp -гібридизація; б) sp^2 -гібридизація; в) sp^3 -гібридизація

Таблиця 8.2 – Геометрична конфігурація молекул залежно від типу гібридизації центрального атома

Тип гібридизації	Валентний кут	Геометрична конфігурація частинки	Приклади сполук
sp	180°	 Лінійна	 $O=C=O$, $HC\equiv CH$
sp^2	120°	 Трикутна	 Атоми С в етилені C_2H_4 та інших алкенах, бензені C_6H_6
sp^3	$109^{\circ}28'$	 Тетраедрична	 Атоми С в CH_4 , CCl_4 і в насичених вуглеводнях C_nH_{2n+2}

8.5 ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Однозначно встановлено, що будь-який хімічний зв'язок має електричну природу. Це означає, що при його утворенні найбільш суттєву роль відіграють сили взаємодії між електричними зарядами, носіями яких є негативно заряджені електрони й позитивно заряджені ядра атомів. Суть взаємодії полягає у відштовхуванні однойменно заряджених частинок (ядро-ядро, електрон-електрон) і притяганні різнойменно

заряджених (ядро-електрон). Зрозуміло, що система буде стійкою, якщо сили притягання переважають над силами відштовхування (рис. 8.18).

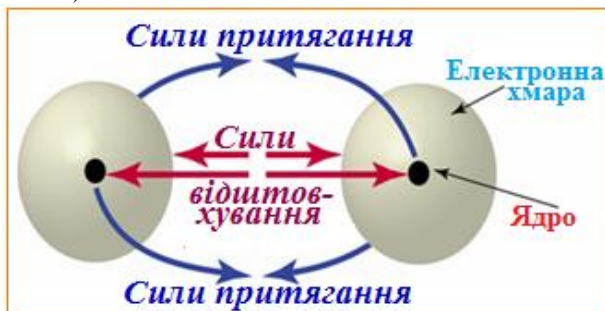


Рисунок 8.18 – Сили міжатомної взаємодії: відштовхування між електронними оболонками двох атомів та між їх ядрами; притягання між ядром одного атома і електронною оболонкою іншого і навпаки

Зростання сил притягання при утворенні молекули з ізольованих атомів супроводжується виділенням енергії, внаслідок чого енергія системи зменшується порівняно з загальною енергією окремих атомів. Отже, рушійною силою утворення хімічного зв'язку є прагнення ізольованих атомів до виграшу в енергії, який досягається при їх об'єднанні в систему; стійкість системи забезпечується виникненням області підвищеної густини негативного електричного заряду в між'ядерному просторі, яка притягує до себе позитивно заряджені ядра атомів.

При утворенні хімічного зв'язку найважливішими є електрони зовнішнього шару, тобто валентні електрони, які утримуються ядром найменш міцно. Саме тому будова електронної конфігурації атомів є визначальним чинником при розгляданні умов утворення хімічного зв'язку.

Відповідно до запропонованого Льюїсом **правилом октету** найбільш стабільними й енергетично вигідними є зовнішні оболонки з електронними конфігураціями благородних газів, тобто такі, що містять два (у випадку найближчого до ядра енергетичного рівня) або осім електронів.

Правило октету є фундаментальним законом, який за своїм значенням не поступається відкриттю періодичного закону чи теорії будови сполук. Згідно з ним при утворенні молекул атоми задовольняють свою потребу в досягненні енергетично вигідного стану шляхом набуття на зовнішньому рівні двоелектронної структури – електронний дублет (для елементів, розміщених на початку періодичної системи) чи восьмиелектронної структури – електронний октет для елементів, що мають більш віддалені від ядра електронні шари. Тому при сполученні атомів із незавершеними зовнішніми електронними шарами їх оболонки зазнають перегрупування (рис. 8.19).

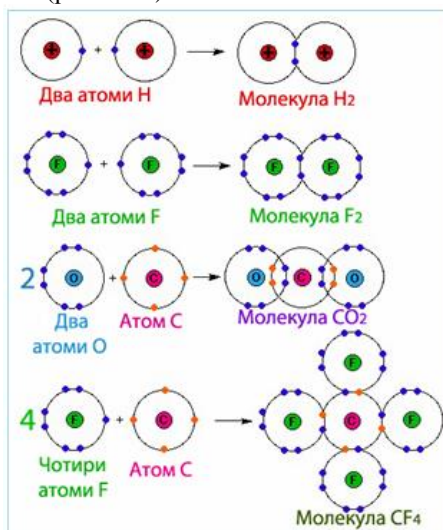


Рисунок 8.19 – Утворення електронного дублету і електронного октету за схемою Льюїса

Будь-який хімічний зв'язок утворюється, якщо це енергетично вигідно – лише тоді, коли зближення ізольованих атомів приводить до зменшення повної енергії системи, яка складається з кінетичної і потенціальної енергій ядер атомів і електронів.

Для характеристики енергії системи, що містить два ізольованих атоми, які наближуються один до одного, застосовують так звані **потенціальні криві** (рис. 8.20).

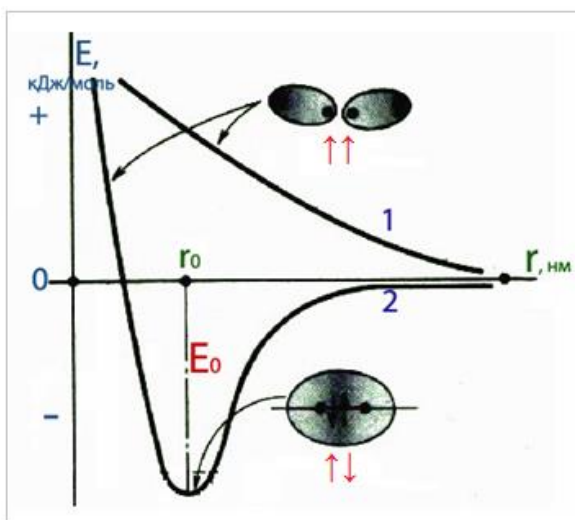


Рисунок 8.20 – Загальний вигляд потенціальних кривих для характеристики зміння енергії системи з двох атомів залежно від відстані між ядрами

Верхня потенціальна крива **1** відображає збільшення загальної енергії системи у міру зменшення відстані r між двома атомами, оскільки *при зближенні атомів із паралельними спінами* (\downarrow і \downarrow) *переважають сили відштовхування* між їх електронними оболонками. При цьому зв'язок не утворюється. Нижня потенціальна крива **2** показує зменшення енергії системи у випадку зближення атомів, що мають *антипаралельні спіни* (\downarrow і \uparrow), на певну відстань – *довжину зв'язку* r_0 , на якій відбувається утворення хімічного зв'язку. Мінімум на потенціальній кривій **2** визначає *енергію зв'язку* E_0 . При подальшому зближенні атомів починають переважати сили відштовхування між їх ядрами, тому загальна енергія системи зростає.

Енергія зв'язку – це міра міцності зв'язку, що визначається кількістю енергії, яка виділяється внаслідок утворення зв'язку.

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами хімічно сполучених атомів.

Одиниці вимірювання енергії зв'язку: [кДж/моль] або – рідше – [eV]. Енергія зв'язку характеризує його міцність: *чим більша енергія зв'язку, тим він міцніший*.

Довжину зв'язку вимірюють частіше у нанометрах [нм], пікометрах [пм], але інколи – в ангстремах [Å] ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$, $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Наприклад, довжини зв'язків у ряду гідрогенгалогенідів становлять (нм): HF – 0,092; HCl – 0,128; HBr – 0,141; HI – 0,162.

Довжина зв'язку завжди менша суми радіусів двох сполучених атомів, оскільки утворення молекули супроводжується, крім зміни енергії, й зміною густини електронних хмар. Наприклад, якщо при утворенні зв'язку між двома атомами водню, радіуси яких дорівнюють 0,053 нм, електронні хмари взаємно не проникали б одна в одну, то довжина зв'язку повинна була дорівнювати подвоєному радіусу: $0,053 \cdot 2 = 0,106 \text{ нм}$. Насправді ж довжина зв'язку в молекулі H_2 становить 0,074 нм (рис. 8.21).

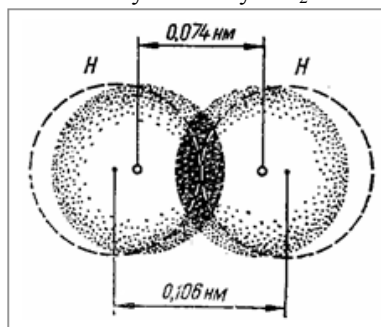


Рисунок 8.21 – Довжина зв'язку в молекулі H_2

Це свідчить про *перекривання електронних хмар* ізолюваних атомів, що відбувається при утворенні зв'язку, тобто в молекулі змінюється густина і форма електронних хмар порівняно з ізолюваними атомами (рис. 8.22).

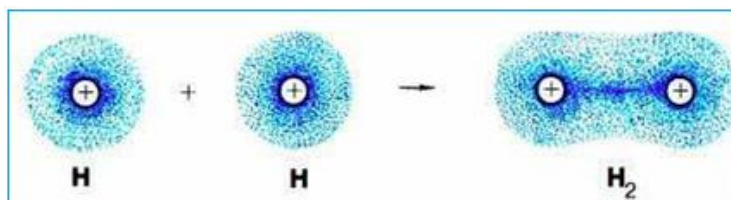


Рисунок 8.22 – Перерозподіл електронної густини електронних хмар атомів Н при утворенні зв'язку Н–Н у молекулі Н₂

8.6 КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

В органічних сполуках найчастіше зустрічається ковалентний тип хімічного зв'язку.

Зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар називається **ковалентний зв'язок**.

Для скорочення спільні пари електронів позначаються рискою між символами атомів відповідних елементів: С–Н, С–С, С–Сl.

Після відкриття електрона проводилося багато спроб розробити електронну теорію хімічного зв'язку. Найбільш вдалим стали роботи Льюїса (1916 р.), який запропонував розглядати ковалентний зв'язок як наслідок виникнення спільної для двох атомів електронної пари (рис. 8.23 а). Для цього кожний атом надає однакову кількість електронів і намагається оточити себе октетом або дублетом електронів, характерним для зовнішньої електронної конфігурації інертних газів. Графічно за методом Льюїса утворення ковалентних зв'язків за рахунок неспарених електронів подають за допомогою точок, які позначають зовнішні електрони атома. Наприклад, утворення ковалентних зв'язків у молекулах Cl₂ і HCl з урахуванням електронної структури атомів елементів гідрогену (Н: 1s¹) і хлору (Cl: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁵) виглядає як показано на рис. 8.23 б.

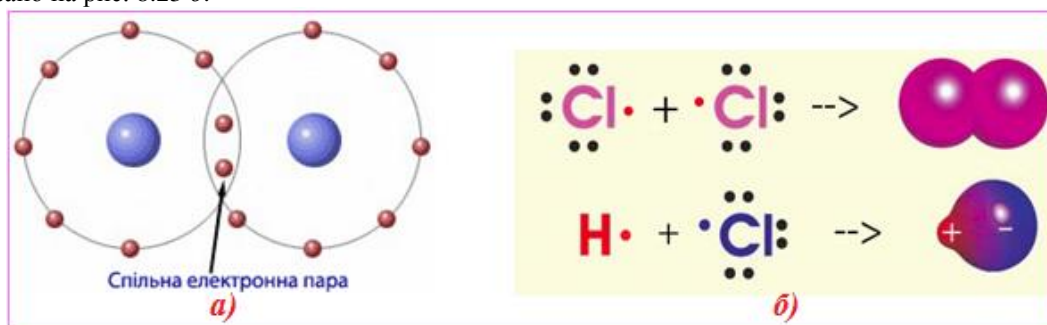


Рисунок 8.23 – Виникнення спільної електронної пари відповідно до теорії Льюїса: а) узагальнена спрощена модель; б) утворення ковалентного зв'язку в молекулах Cl₂ і HCl

Теорія Льюїса показувала механізм утворення ковалентного зв'язку, проте не могла пояснити його природи, оскільки уявлення про хвильові властивості електронів виникли значно пізніше, з розвитком квантової механіки.

Перша *квантово-механічна теорія ковалентного зв'язку* була створена Гейтлером і Лондоном (1927 р.) для опису молекули водню, а потім застосована Полінгом до багатоатомних молекул. Ця теорія одержала назву *метод валентних зв'язків* (ВЗ). Паралельно Маллікеном і Гундом розвивався інший підхід для пояснення ковалентного зв'язку – *метод молекулярних орбіталей* (МО).

Основне положення, на якому ґрунтуються обидва методи, полягає в тому, що багатоелектронна хвильова функція для молекули утворюється як лінійна комбінація одноелектронних функцій, кожна з яких описує відповідний електрон. У цих методах використовуються різні підходи до побудови вихідної хвильової функції та різні уявлення про електронну будову молекул. У методі МО молекула розглядається як єдине ціле, де кожний електрон рухається в полі інших електронів і ядер, а її стан описується сукупністю електронних молекулярних орбіталей. Метод ВЗ дає більш наочне уявлення про будову молекули і характерні особливості ковалентного зв'язку, тому він частіше застосовується для якісного вирішення питань хімічного зв'язку.

8.6.1 МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Сутність ковалентного зв'язку пояснюється досить складними теоріями, серед яких найбільш доступною є *модель валентних зв'язків* (так званий *метод ВЗ*). Основні положення методу ВЗ стисло можна викласти так:

1. Кожна пара атомів у молекулі утримується разом за допомогою однієї або декількох спільних електронних пар; при цьому електронні орбіталі сполучених атомів перекриваються (рис. 8.24).

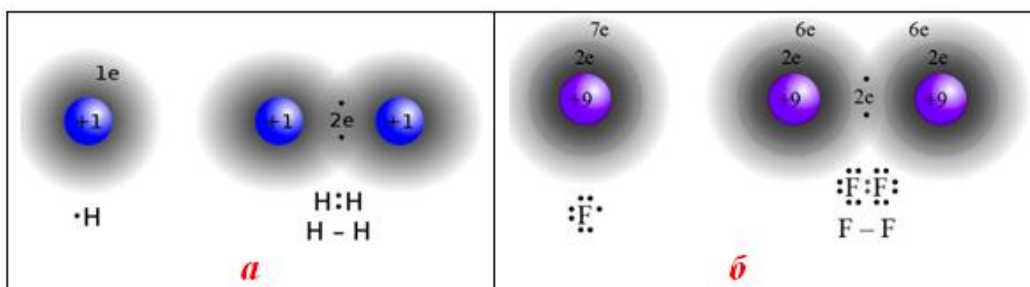


Рисунок 8.24 – Перекривання орбіталей при утворенні ковалентного зв'язку за рахунок виникнення спільної електронної пари в молекулах H_2 і F_2

- Міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання електронних орбіталей: чим більша область перекривання, тим стійкіший зв'язок.
- Умовою утворення ковалентного зв'язку є анти-направленість спінів електронів ($\uparrow\downarrow$); завдяки цьому виникає узагальнена електронна орбіталь із найбільшою електронною густиною в між'ядерному просторі (рис. 8.25), яка забезпечує притягання позитивно заряджених ядер і зменшує загальну енергію системи.

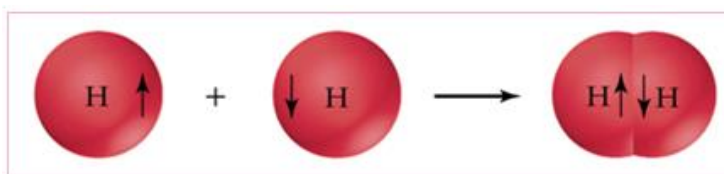


Рисунок 8.25 – Анти-направленість спінів електронів при перекриванні орбіталей – умова виникнення ковалентного зв'язку

8.6.2 МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Основною ознакою ковалентного зв'язку є наявність спільної електронної пари, яка належить обом хімічно сполученим атомам, оскільки перебування двох електронів у полі дії двох ядер енергетично вигідніше, ніж знаходження кожного електрона у полі свого ядра. Однак виникнення спільної електронної пари зв'язку може проходити за різними механізмами: частіше – за обмінним, а інколи – за донорно-акцепторним.

Обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку полягає в тому, що кожний із взаємодіючих атомів постачає на утворення спільних двохелектронних хмар однакову кількість електронів з антипаралельними спінами (рис. 8.26 а). Наприклад, утворення спільної електронної пари (або спільної двохелектронної хмари) при сполученні двох атомів H:

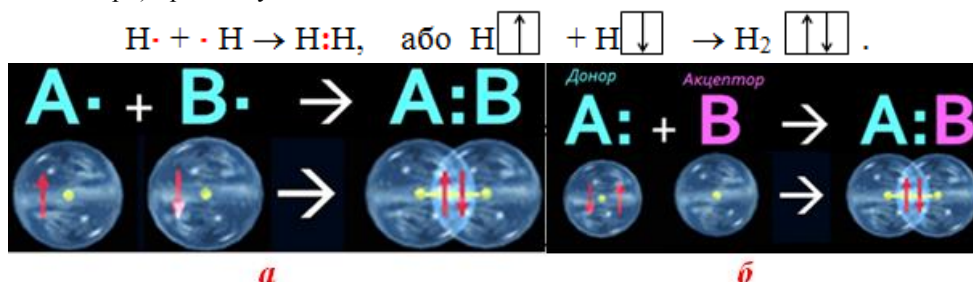


Рисунок 8.26 – Загальна схема утворення ковалентного зв'язку: а) за обмінним механізмом; б) за донорно-акцепторним механізмом

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку реалізується при взаємодії різних частинок, одна з них – донор ($A:$) – має незв'язувальну, неподілену пару електронів (тобто таку, що належить тільки одному атому), а інша акцептор (B) – має вакантну орбіталь (рис. 8.26 б). Частинка, яка надає для зв'язку двохелектронну хмару (неподілену пару електронів), називається **донор**, а частинка з вільною орбітальною, яка приймає цю електронну пару, – **акцептор**. Механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двохелектронної хмари одного атома та вакантної орбіталі іншого називається донорно-акцепторним.

В органічній хімії донорно-акцепторний зв'язок частіше називається **семіполярний зв'язок** (тобто **напівполярним**), оскільки на атомі-донорі виникає частковий ефективний позитивний заряд δ^+ (за рахунок відхилення від нього його неподіленої пари електронів), а на атомі-акцепторі – частковий ефективний негативний заряд δ^- (завдяки зміщенню в його бік неподіленої електронної пари донора).

Найпростіший акцептор електронної пари – катіон гідрогену $\text{H}\overset{\ominus}{\text{P}}^+$, утворений при втраті атомом гідрогену електрона ($\text{H}^0 - 1\bar{e} \rightarrow \text{H}^+$). Він може бути акцептором і надавати свою вакантну орбіталь для неподіленої пари донора, який має неподілену електронну пару. Наприклад, при взаємодії іона $\text{H}\overset{\ominus}{\text{P}}^+$ з молекулою амоніаку NH_3 , центральний атом якої має неподілену електронну пару ($:\text{N}$), утворюється комплексний іон амонію NH_4^+ з позитивним зарядом (рис. 8.27 а).

Як приклад найпростішого донора електронної пари можна навести гідрид-іон H^- , утворений внаслідок приєднання електрона до атома гідрогену ($\text{H}^0 + 1\bar{e} \rightarrow \text{H}^-$). За рахунок неподіленої електронної пари іон H^- може відігравати роль донора при взаємодії з частинкою-акцептором, на центральному атомі якої є вільна орбіталь. Наприклад, в молекулі BH_3 атом бору має вакантну орбіталь (ВО), на яку поступає неподілена електронна пара гідрид-іона H^- (рис. 8.27 б). При цьому утворюється складний комплексний іон BH_4^- з негативним зарядом ($\text{H}^- + \square\text{BH}_3 \rightarrow [\text{BH}_4]^-$).

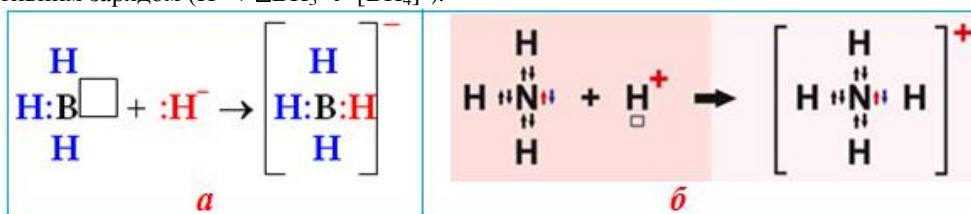


Рисунок 8.27 – Утворення ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом: а) в іоні NH_4^+ ; б) в іоні $[\text{BH}_4]^-$

8.7 ВЛАСТИВОСТІ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Властивості ковалентного зв'язку – це такі характеристики: валентний кут, довжина і енергія зв'язку, напрямленість, насиченість, кратність, поляризація та поляризованість тощо. Енергія і довжина зв'язку вже були розглянуті, тепер зупинимося на інших характеристиках.

1) **Напрямленість.** Відповідно до методу ВЗ хімічний зв'язок між атомами зумовлюється перекриванням орбіталей, які, за винятком сферичних s-орбіталей, мають певну орієнтацію у просторі.

Напрямленість ковалентного зв'язку – це таке розміщення електронної густини між атомами, яке забезпечує максимальне перекривання електронних орбіталей.

Оскільки електронні орбіталі мають різні форми і орієнтацію у просторі, то область їх взаємного перекривання може локалізуватися різним чином щодо уявної лінії, що з'єднує два ядра, яка називається **вісь зв'язку**. Залежно від цього розрізняють окремі типи зв'язків, які позначають грецькими буквами σ , π , τ , δ . В органічних сполуках найчастіше зустрічаються σ - і π -зв'язки, значно рідше – τ -зв'язки і тільки у деяких випадках – δ -зв'язки.

Сигма-зв'язок (σ -зв'язок) – це таке перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується у між'ядерному просторі вздовж осі зв'язку.

Сигма-зв'язок може утворюватися за рахунок двох s-електронів, одного s- і одного p-електрона, двох p-електронів або за участю гібридних орбіталей. Ознакою сигма-зв'язку є наявність однієї області перекривання, зосередженої між ядрами атомів (рис. 8.28).

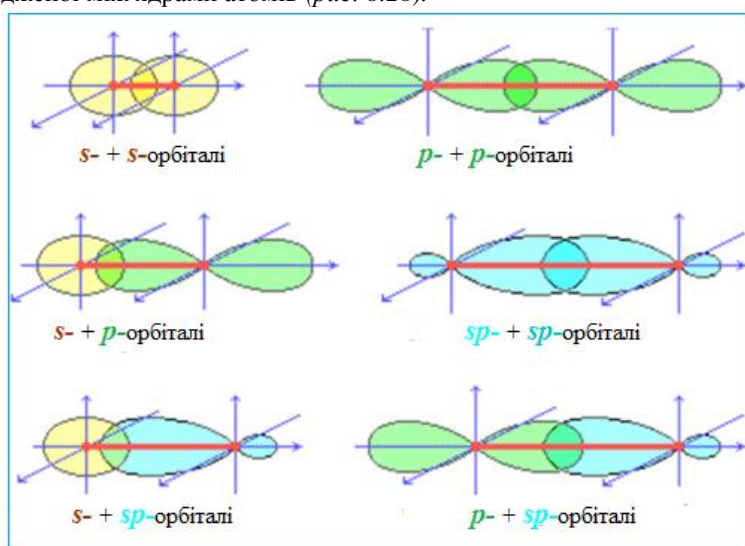


Рисунок 8.28 – Схема перекривання електронних орбіталей при утворенні σ -зв'язку

На відміну від σ -зв'язку, при якому найбільша електронна густина локалізується на осі зв'язку, π -зв'язок характеризується боковим перекриванням валентних орбіталей (рис. 8.29 і 8.30).

π -зв'язок (π -зв'язок) – це перекривання електронних орбіталей, при якому максимальна електронна густина концентрується з обох боків від осі, що з'єднує ядра атомів.

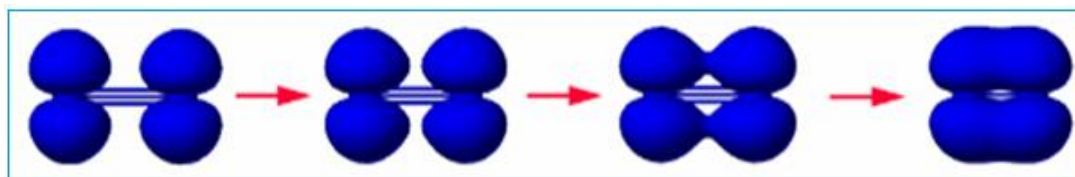


Рисунок 8.29 – Модель поетапного формування π -зв'язку при зближенні та перекриванні двох p_z -орбіталей

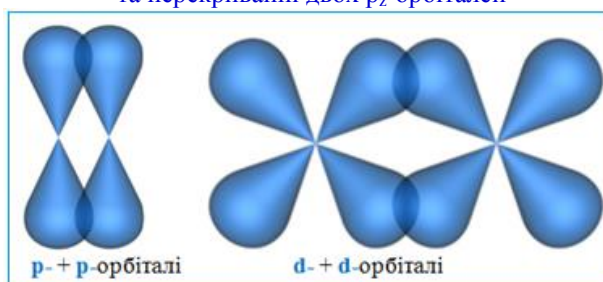


Рисунок 8.30 – Схема перекривання електронних орбіталей при утворенні π -зв'язку

Різне розміщення електронної густини при утворенні σ - і π -зв'язків визначає їх *характерні особливості*:

- π -зв'язок менш міцний порівняно з σ -зв'язком, оскільки осьове перекривання орбіталей і розміщення електронної густини σ -зв'язку в між'ядерному просторі є більш ефективним і енергетично вигідним;
- σ -зв'язок сприяє можливості внутрішньомолекулярного обертання атомів без розриву зв'язку, а π -зв'язок такого обертання не допускає (без розриву зв'язку);
- електрони при π -перекриванні, які знаходяться збоку від між'ядерного простору, мають більшу рухливість, ніж σ -електрони, тому π -зв'язок здатний сильно деформуватися під впливом зовнішнього силового поля, тобто виявляє значну схильність до *поляризації* (див. нижче), ніж σ -зв'язок.

В органічних сполуках, молекули яких містять фрагменти на основі циклопропану, інколи зустрічається ще один тип зв'язків – так звані «бананові» зв'язки, які утворюються при боковому перекриванні виключно sp^3 -гібридизованих орбіталей і позначаються грецькою буквою τ (рис. 8.31).

τ -зв'язок (τ -зв'язок) – це таке перекривання sp^3 -гібридизованих орбіталей, при якому максимальна електронна густина зосереджується не на осі зв'язку, а з одного боку ззовні неї.

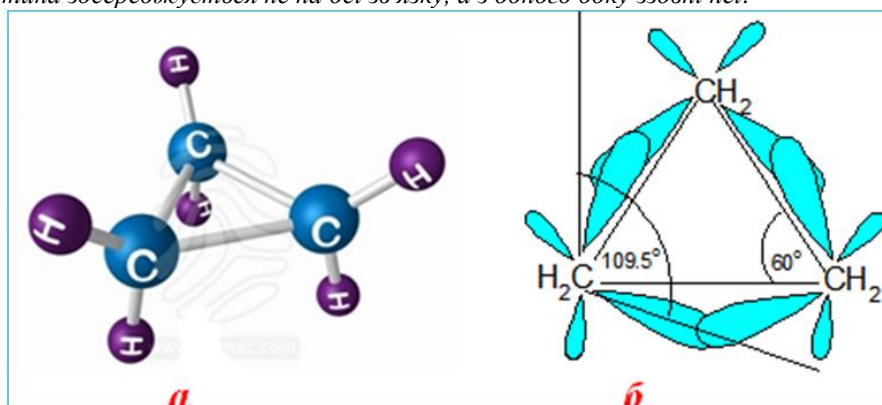


Рисунок 8.31 – Циклопропан C_3H_6 : а) модель молекули; б) утворення τ -зв'язків

2) **Кратність** – ще одна властивість ковалентного зв'язку.

Кратність ковалентного зв'язку – це характеристика, яка визначається числом спільних електронних пар, що сполучають атоми.

Ковалентний зв'язок за кратністю може бути одинарним (простим), подвійним і потрійним (рис. 8.32).

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається **одинарний зв'язок** (простий), двох електронних пар – **подвійний зв'язок**, трьох електронних пар – **потрійний зв'язок**.

Так, у молекулі етану C_2H_6 атоми карбону сполучені одинарним зв'язком (C–C), в етилені C_2H_4 – подвійним (C=C), в ацетилені C_2H_2 – потрійним (C≡C).

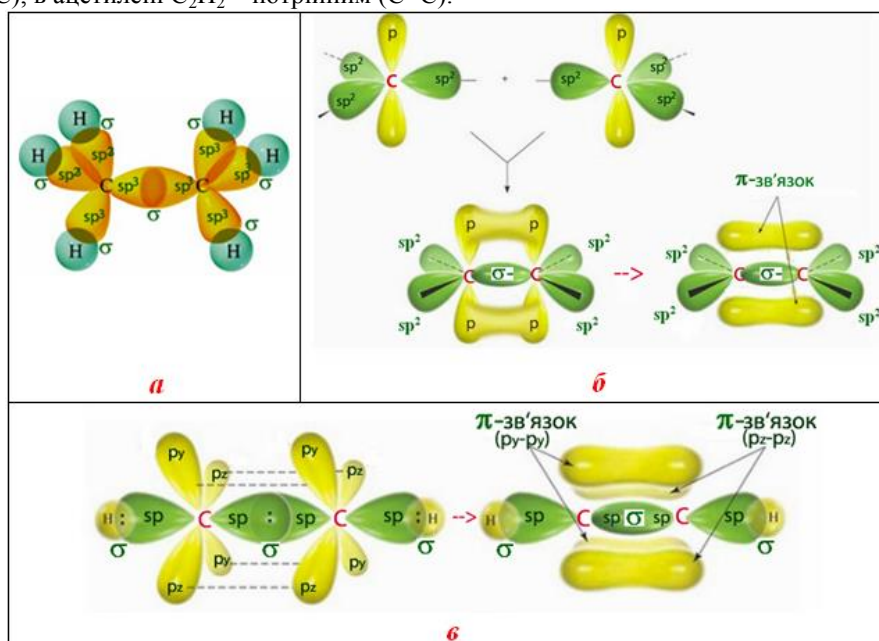


Рисунок 8.32 – Кратність зв'язку між атомами карбону:

- а) одинарний σ -зв'язок C–C в етані H_3C-CH_3 ; б) подвійний $\sigma+\pi$ -зв'язок C=C в етилені $H_2C=CH_2$; в) потрійний $\sigma+\pi+\pi$ -зв'язок C≡C в ацетилені $HC\equiv CH$

Кратність зв'язку не завжди виражається цілими числами, як це було в наведених прикладах (рис. 8.32). Досить часто кратність набуває дробових значень, особливо часто це зустрічається в молекулах ароматичних і гетероциклічних сполук. Наприклад, в бензені кратність зв'язку дорівнює 1,67 (рис. 8.33).

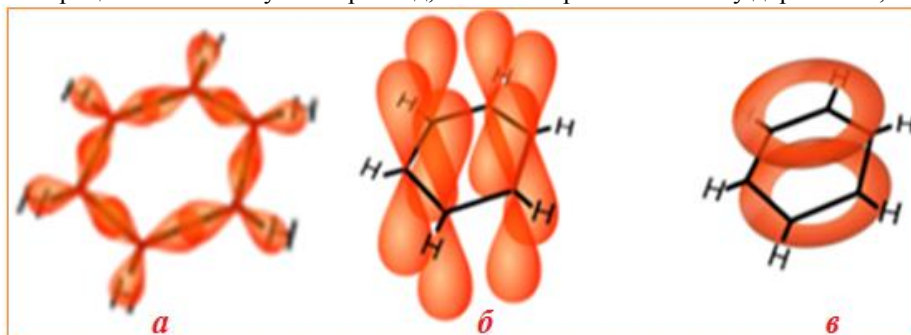


Рисунок 8.33 – Будова молекули бензену: а) σ -скелет молекули, утворений σ -зв'язками C–C і C–H, осі симетрії яких знаходяться на одній площині; б) розміщення негібризованих p_z -орбіталей перпендикулярно до площини σ -зв'язків; в) утворення суцільного шестиелектронного π -зв'язку (так званого колового спряження)

Кратність зв'язку впливає на його енергію: з підвищенням кратності зростає міцність зв'язку. Підвищення кратності приводить до зменшення між'ядерної відстані (довжини зв'язку) і збільшення енергії зв'язку.

3) **Полярність** – це властивість ковалентного зв'язку, яка характеризує відносну відстань області найщільнішої електронної густини від ядер обох сполучених атомів. Залежно від неї розрізняють **полярний** і **неполярний** ковалентні зв'язки (рис. 8.34).

Неполярний зв'язок (або **гомеополярний зв'язок**) – це зв'язок, при якому область перекривання електронних орбіталей розміщується симетрично відносно ядер сполучених атомів і однаковою мірою належить обома атомам.

Полярний зв'язок (або **гетерополярний зв'язок**) – це зв'язок, при якому область перекривання електронних орбіталей несиметрична і зміщена до одного з атомів.

Поляризація може спричиняти не тільки поляризованість зв'язку, але й його розрив, при якому відбувається перехід зв'язувальної електронної пари до одного з атомів і утворюються негативно і позитивно заряджені іони.

8.8 ВИСНОВКИ

Згідно з сучасною теорією будови органічних сполук атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей і розташовується не хаотично, а в певній послідовності; властивості органічних сполук залежать не тільки від якісного і кількісного складу, але і від хімічної будови їх молекул; у молекулах існує взаємний вплив атомів – як тих, що сполучені хімічними зв'язками безпосередньо один із одним, так і тих, що розділені проміжними атомами чи атомними групами; хімічна будова речовини встановлюється при вивченні її хімічних перетворень і, навпаки, на основі хімічної будови сполуки можна визначити її властивості. Теорія будови органічних сполук Бутлерова не тільки пояснила вже відомі факти, але і дозволила прогнозувати існування нових органічних речовин.

Атом – це складна електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно зарядженої електронної оболонки. Кількість електронів у електронній оболонці чисельно дорівнює кількості протонів у ядрі, яка зумовлює його заряд і одночасно відповідає порядковому номеру елемента.

Електрон в атомі характеризується двоїстою корпускулярно-хвильовою природою: він являє собою матеріальну частинку з власною масою спокою і в той самий час виявляє хвильові властивості. Заповнення електронами енергетичних рівнів, підрівнів і орбіталей відбувається згідно з певними законами: принципом Паулі, принципом мінімуму енергії, правилом Гунда.

Чотиривалентний атом карбону може піддаватися гібридизації різних типів, які зумовлюють валентний кут і просторову конфігурацію молекул.

Під хімічним зв'язком розуміють різні види взаємодії частинок, які забезпечують стійке існування двох- чи багатоатомних систем: молекул, йонів, кристалічних речовин.

Будь-який хімічний зв'язок має електричну природу, оскільки утворюється внаслідок взаємодії між позитивно зарядженими ядрами і негативно зарядженими електронами, а також електронів один із одним.

У результаті утворення хімічного зв'язку відбувається зменшення загальної енергії системи порівняно з сумою енергій ізольованих атомів, з яких ця система утворилася. При цьому електронна густина в області хімічного зв'язку розподіляється таким чином, що досягається максимальний енергетичний вигравш. Перерозподіл електронної густини є відмінним від того, яким він міг би бути при простому накладенні густин хімічно несполучених атомів, зближених на відстань довжини зв'язку.

Між атомами карбону в молекулах органічних речовин здійснюється ковалентний зв'язок, якому притаманні певні характеристики: довжина і енергія зв'язку, напрямленість, кратність, поляризованість і поляризованість.

Згідно з сучасною теорією будови органічних сполук атоми в молекулах сполучені один із одним хімічними зв'язками відповідно до їх валентностей і розміщується не хаотично, а в певній послідовності; властивості органічних сполук залежать не тільки від якісного і кількісного складу, але і від хімічної будови їх молекул; в молекулах існує взаємний вплив атомів – як тих, що сполучені хімічними зв'язками безпосередньо один із одним, так і тих, що розділені проміжними атомами чи атомними групами; хімічна будова речовини встановлюється при вивченні її хімічних перетворень і, навпаки, на основі хімічної будови сполуки можна визначити її властивості. Теорія будови органічних сполук Бутлерова не тільки пояснила вже відомі факти, але і дозволила прогнозувати існування нових органічних речовин.

8.9 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. Що називається хімічною будовою? Викладіть основні положення теорії будови органічних сполук.
2. Охарактеризуйте модель будови атома, запропоновану Резерфордом.
3. Сформулюйте закон Мозлі. Яке значення він мав у історії розвитку хімічної науки?
4. На яких принципах ґрунтується квантова механіка?
5. Охарактеризуйте основні положення теорії Планка.
6. Які висновки випливають з рівняння де Бройля?
7. У чому суть принципу невизначеності Гейзенберга?
8. Що таке хвильова функція? У чому фізичний зміст квадрату хвильової функції?
9. Поясніть з огляду на квантовомеханічні уявлення такі поняття «енергетичний рівень», «енергетичний підрівень».

10. Охарактеризуйте поняття «орбіталь», «електронна хмара».
11. Які форми мають s-, p-, d- і f-орбіталі? Як графічно позначаються енергетичні підрівні?
12. Який стан атома називається основним, а який – збудженим?
13. Які електрони називаються електронами з паралельними спінами, а які – з антипаралельними?
14. Який принцип дозволяє визначити максимальну кількість електронів на одній орбіталі і як він формулюється?
15. Як визначити максимальну можливу кількість електронів на енергетичному рівні, підрівні?
16. Що таке шкала енергії? Як її можна вивести за допомогою правил Клечковського?
17. За яким правилом розподіляються електрони у межах одного підрівня?
18. Охарактеризуйте поняття «ковалентність».
19. Поясніть, чому атом карбону, який в основному стані має тільки два неспарених електрони, утворює в органічних сполуках чотири зв'язки і виявляє валентність IV.
20. Яку форму і орієнтацію у просторі мають валентні орбіталі атома карбону в збудженому стані?
21. Що називається валентним кутом?
22. Що називається гібридизацією? Яка кількість гібридизованих орбіталей утворюється, якими є валентні кути і геометричні конфігурації молекул залежно від типу гібридизації?
23. Перелічіть типи гібридизації, яким може піддаватися атом карбону в органічних сполуках.
24. Наведіть приклади сполук, в яких атоми карбону піддаються: а) sp-, б) sp²-, в) sp³-гібридизації.
25. Охарактеризуйте природу хімічного зв'язку. Що є рушійною силою утворення хімічних зв'язків?
26. Сформулюйте правило октету. На підставі правила октету складіть схеми Льюїса для молекул F₂, CO₂, H₂O, CH₄.
27. Як за допомогою потенціальних кривих показати утворення хімічного зв'язку при зближенні двох атомів? Якого вигляду набувають потенціальні криві при зближенні атомів із валентними електронами, що мають паралельні та антипаралельні спіни?
28. Що таке енергія зв'язку, довжина зв'язку? В яких одиницях вони вимірюються?
29. Як впливає довжина зв'язку на енергію зв'язку і міцність молекули?
30. Чим пояснити, що довжина зв'язку завжди менше суми радіусів двох атомів, що утворюють цей зв'язок?
31. Викладіть основні положення методу ВЗ (валентних зв'язків).
32. Розгляньте обмінний механізм утворення ковалентного зв'язку на прикладі молекули NH₃.
33. Який зв'язок називається донорно-акцепторним? Яка частинка відіграє роль донора, а яка – акцептора при утворенні ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом?
34. Розгляньте донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку на прикладі іона NH₃⁺.
35. Що називається напрямленістю хімічного зв'язку, віссю зв'язку? На які види поділяється зв'язок залежно від напрямленості?
36. При перекриванні яких орбіталей можуть утворюватися σ- і π- зв'язки? У чому полягають характерні особливості кожного з них?
37. Охарактеризуйте «банонові» τ-зв'язки на прикладі молекули циклопропану.
38. Що називається кратністю хімічного зв'язку? На які типи він поділяється залежно від кратності? Відповідь проілюструйте на прикладі утворення зв'язків у молекулах етану C₂H₆, етилену C₂H₄, ацетилену C₂H₂, бензену C₆H₆.
39. Що називається полярністю хімічного зв'язку? На які типи він поділяється залежно від полярності? Наведіть приклади гомеоплярних і гетерополярних зв'язків.
40. Виходячи з розміщення елемента на шкалі електронегативності визначте, в який бік зміщується електронна густина таких зв'язків: C–H, C–C, C–O, C–N, C–Br.
41. Що називається поляризованістю зв'язку, індукованим (наведеним) диполем?

Тема 9. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВУГЛЕВОДНІВ

1. Класифікація вуглеводнів.
2. Насичені вуглеводні.
 - 2.1 Аліфатичні насичені вуглеводні.
 - 2.2 Аліциклічні насичені вуглеводні.
3. Ненасичені аліфатичні вуглеводні.
 - 3.1 Етиленові вуглеводні.
 - 3.2 Дієнові вуглеводні.
 - 3.3 Ацетиленові вуглеводні.
4. Ароматичні вуглеводні.
5. Вплив замісників на реакційну здатність ароматичних сполук.
6. Висновки.
7. Питання для самоперевірки.

9.1 КЛАСИФІКАЦІЯ ВУГЛЕВОДНІВ

Раніше вже наголошувалося, що органічна хімія охоплює в своїх дослідженнях майже 20 млн сполук, переважна більшість яких має дуже складну будову. Тому розібратися в такому величезному масиві можна тільки, по-перше, на основі чіткої класифікації і, по-друге, на знайомстві з характерними і родовими ознаками окремих груп сполук залежно від особливостей їх будови і складу.

Будь-яку органічну сполуку можна розглядати як похідне відповідного вуглеводню, в якому один чи декілька атомів гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами чи функціональними групами. Саме тому класифікація і номенклатура переважної більшості органічних сполук базується на основі класифікації та номенклатури вуглеводнів.

Вуглеводні – це органічні сполуки, молекули яких складаються з атомів двох елементів – карбону і гідрогену.

Кожний тип вуглеводнів утворює свій **гомологічний ряд** – послідовність подібних за будовою і властивостями сполук, склад якої відображається спільною загальною формулою.

За будовою карбонового ланцюгу вуглеводні поділяються на такі ряди (рис. 9.1):

- **аліфатичні вуглеводні** (інша назва – **ациклічні вуглеводні**), які мають незамкнуту структуру – нормальну чи розгалужену;
- **циклічні вуглеводні**, в основі будови яких лежить замкнутий ланцюг. У свою чергу, циклічні вуглеводні включають:
 - ✓ **карбоциклічні вуглеводні**, замкнутий ланцюг яких може бути насиченим чи ненасиченим;
 - ✓ **ароматичні вуглеводні**, в основі будови яких лежить бензенове кільце складу C_6H_6 .

Залежно від характеру хімічних зв'язків між атомами карбону вуглеводні можуть бути такими (рис. 9.1):

- **насичені вуглеводні**, в яких атоми карбону сполучені одинарними σ -зв'язками;
- **ненасичені вуглеводні**, що містять кратні зв'язки – подвійні (один σ - і один π -), потрійні (один σ - і два π -зв'язки) чи їх комбінацію.

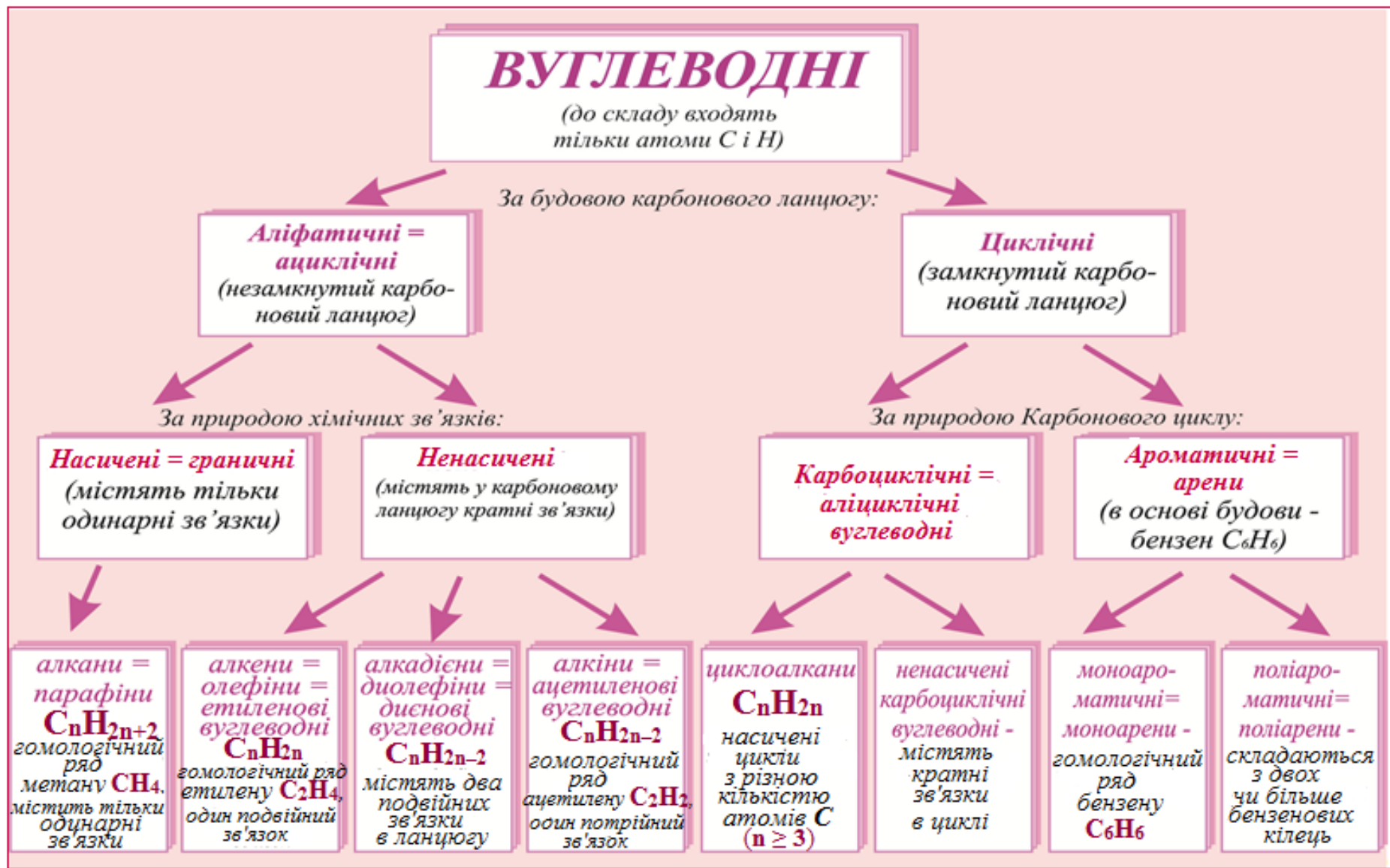


Рисунок 9.1 – Класифікація вуглеводнів за будовою карбонового ланцюгу і характером зв'язків між атомами карбону

Генетичною основою гомологічних рядів аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів є гомологічний ряд насичених незамкнутих вуглеводнів – алканів (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Гомологічний ряд алканів

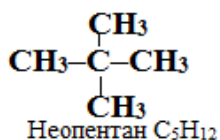
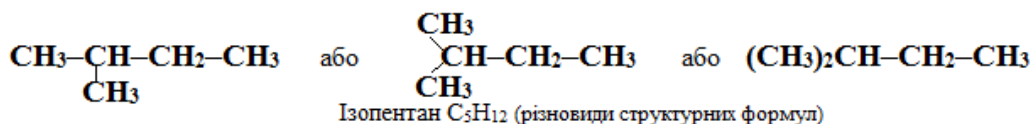
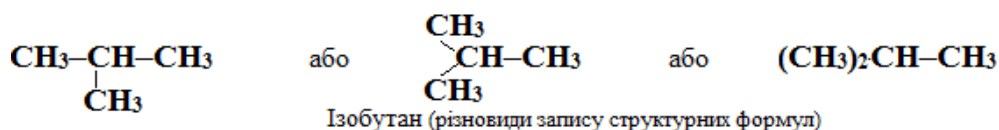
Склад (брутто-формула)	Раціональна структурна формула	Назва
CH ₄	CH ₄	Метан
C ₂ H ₆	CH ₃ -CH ₃	Етан
C ₃ H ₈	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	Пропан
C ₄ H ₁₀	CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH ₃	Бутан
C ₅ H ₁₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃	Пентан
C ₆ H ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	Гексан
C ₇ H ₁₆	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -CH ₃	Гептан
C ₈ H ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	Октан
C ₉ H ₂₀	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	Нонан
C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	Декаан

9.2 НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

9.2.1 АЛІФАТИЧНІ НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Насичені аліфатичні вуглеводні утворюють гомологічний ряд **алканів** з загальною формулою C_nH_{2n+2} (табл. 9.1). Інша назва алканів – *парафіни* (від грецького *para affinis*, тобто позбавлені хімічної спорідненості, малоактивні) – свідчить про їх невисоку реакційну здатність.

Номенклатура алканів. Згідно із замісничковою номенклатурою IUPAC для перших чотирьох членів гомологічного ряду алканів офіційно затверджені тривіальні назви: метан CH₄, етан C₂H₆, пропан C₃H₈, бутан C₄H₁₀, а також для розгалужених алканів – ізобутану, ізопентану і неопентану:

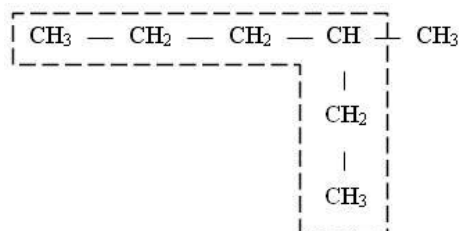


Назви решти алканів з нормальним (нерозгалуженим) ланцюгом складаються із кореня грецького чи латинського числівника, який означає кількість атомів С в головному ланцюгу, із додаванням суфікса *-ан*. Іноді перед назвою алкану нормальної будови додають букву «*n*», щоб підкреслити його нерозгалужену структуру: наприклад, *n*-пентан CH₃-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

Алкани з розгалуженим ланцюгом вважаються похідними алкану нормальної будови, в яких один (чи декілька) атомів гідрогену заміщені вуглеводневим радикалом.

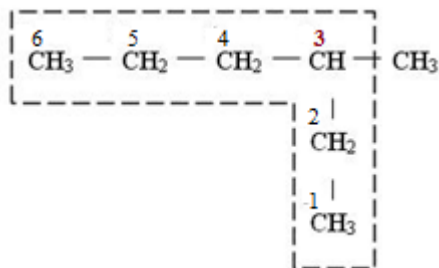
Назви алканів складають на підставі такого алгоритму:

- 1) вибирають найдовший карбоновий ланцюг – незалежно від геометричного розміщення структурної формули, наприклад:

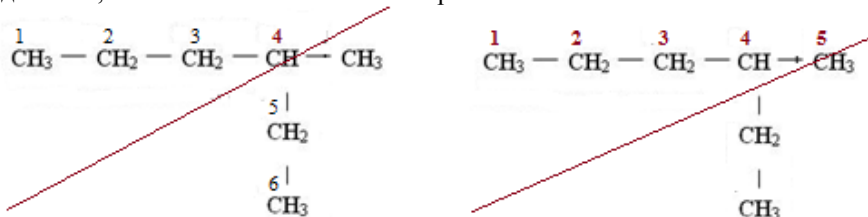


Якщо молекула містить два ланцюги однакової довжини, то головним вважають найбільш розгалужений.

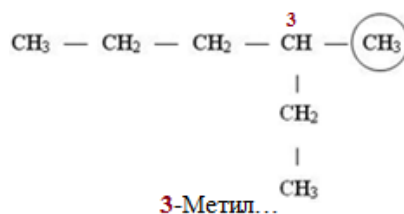
- 2) нумерують арабськими цифрами атоми С головного ланцюгу, починаючи з того краю, до якого найближче знаходиться вуглеводневий радикал. Правильна нумерація ланцюгу для прикладу, що розглядається:



Інші варіанти нумерації не годяться, оскільки або ланцюг не буде найдовшим, або атом С, сполучений з замісником-радикалом, не матиме найменшого номера:



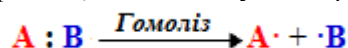
- 3) за допомогою цифри-локанту вказують положення радикалу в головному ланцюгу і називають радикал (табл. 9.2):



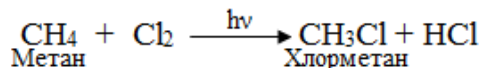
Таблиця 9.2 – Номенклатура одновалентних вуглеводневих радикалів

<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>	<i>Вихідний вуглеводень</i>	<i>Радикал, утворений з вуглеводню</i>
CH ₄ Метан	CH ₃ – Метил	CH ₂ =CH ₂ Етен (Етилен)	CH ₂ =CH– Етеніл (Вініл)
C ₂ H ₆ Етан	C ₂ H ₅ – Етил	CH≡CH Етин (ацетилен)	CH≡CH– Етиніл
C ₃ H ₈ Пропан	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ – Пропіл	CH ₃ –CH=CH ₂ Пропен	CH ₃ –CH=CH– Пропеніл
	 ізо-Пропіл		CH ₂ =CH–CH ₂ – Аліл
	CH ₃ –(CH ₂) ₂ –CH– н-Бутил	 Бензен C ₆ H ₆	 Ізопропеніл
	CH ₃ –CH ₂ –CH– CH ₃ втор-Бутил		 Феніл C ₆ H ₅ –

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

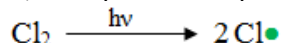


Як приклад механізму радикального заміщення S_R можна навести **реакцію галогенування** алканів, у результаті яких утворюються галогенопохідні, наприклад, хлорування метану при опромінуванні розсіяним світлом (hv):



Механізм реакції S_R складається з трьох стадій.

Перша стадія – **ініціювання ланцюгу**, під час якої завдяки опромінуванню відбувається гомолітичне розщеплення галогену на два вільні радикали, неспарений електрон яких зображується точкою:



Друга стадія – **зростання ланцюгу**. Радикал $\text{Cl}\cdot$ атакує молекулу алкану і вириває з неї атом гідрогену. Це призводить до гомолітичного розриву зв'язку C–H у метані, виникнення нового радикалу ($\cdot\text{CH}_3$) і утворення нейтральної молекули хлороводню:



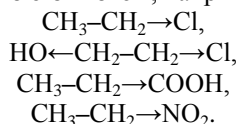
У метильному радикалі $\cdot\text{CH}_3$ атом карбону переходить у стан sp^2 -гібридизації. Три гібридизовані орбіталі перекриваються з s-орбіталями трьох атомів H, а на негібридизованій p-орбіталі знаходиться неспарений електрон. Велика реакційна здатність радикалу $\cdot\text{CH}_3$ пояснюється прагненням неспареного електрона до утворення ковалентного σ -зв'язку (оскільки це дає вигоду в енергії і стабілізує всю систему в цілому) та доступністю негібридизованої p-орбіталі для атаки.

Далі метильний радикал атакує молекулу хлору Cl_2 , в якій відбувається гомолітичний розрив зв'язку. Утворюється молекула хлорметану та новий радикал хлору:

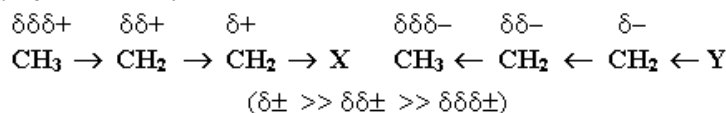


При вивченні процесів галогенування алканів з'ясувалося, що найскладніше відбувається одержання хлорметану CH_3Cl , а утворення ди-, три- і тетрагалогенопохідних (CH_2Cl_2 , CHCl_3 і CCl_4) проходить дуже швидко і супроводжується виділенням теплоти. Це пояснюється дією негативного індуктивного ефекту атома хлору.

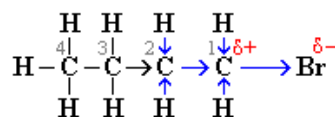
Індуктивний ефект I – це зміщення електронної густини по ланцюжку σ -зв'язків, що зумовлюється різницею електронегативності хімічно сполучених атомів. Напрямок індуктивного ефекту **I** позначають стрілкою, яка збігається із σ -зв'язком, наприклад:



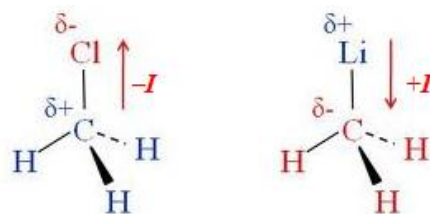
Наявність у молекулі полярного ковалентного σ -зв'язку спричиняє поляризацію найближчих двох-трьох σ -зв'язків, внаслідок чого виникають **часткові заряди** на сусідніх атомах, які позначаються грецькою буквою *дельта* з відповідним знаком: δ^+ (позитивний) і δ^- (негативний). Індуктивний ефект передається системою σ -зв'язків із затуханням, а напрямок зміщення електронної густини σ -зв'язків залежить від природи замісників X і Y:



Атом більш електронегативного елемента – **електроноакцептор** – відтягує електронну густину на себе і набуває часткового негативного заряду (δ^-). Його партнер за σ -зв'язком має рівний за величиною дефіцит електронної густини, тобто **частковий позитивний заряд** (δ^+), і називається **електронодонор**. Наприклад, в 1-бромбутані атом бром є електроноакцептором, а сполучений з ним атом карбону – електронодонором:

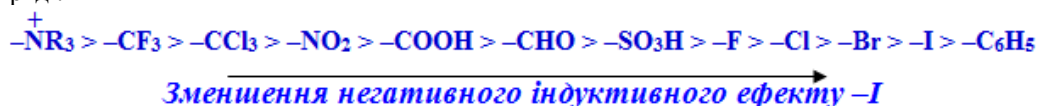


Залежно від напрямку зміщення електронної густини σ -зв'язку індуктивний ефект може бути позитивним ($+I$) і негативним ($-I$), наприклад:



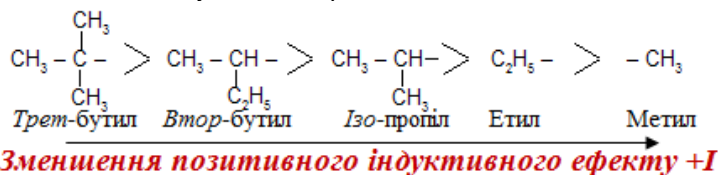
Негативний індуктивний ефект ($-I$) приписують тим атомам і групам, які зміщують електронну густину σ -зв'язку в свій бік, а **позитивний індуктивний ефект** ($+I$) – тим, від яких зміщується електронна густина σ -зв'язку.

Негативний індуктивний ефект ($-I$) виявляють електроноакцепторні атоми і атомні групи – тобто такі, що здатні притягувати електронну густину зв'язку сильніше, ніж атоми H . До них належать: галогени (Hal : F , Cl , Br , I), $=O$, $-OH$, $-NO_2$, $-NH_2$ (або заміщені аміногрупи: $-NHR$, $-NR_2$), $-COOH$, $-CH=O$, $-COOR$, $-CN$, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-CF_3$ тощо. Сила негативного індуктивного ефекту $-I$ зменшується у ряді:

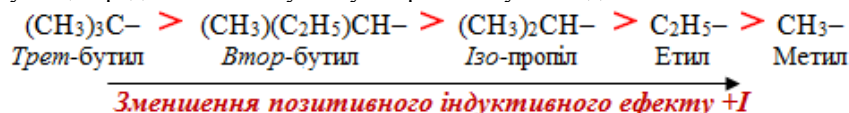


Для простих замісників (індивідуальних атомів) негативний індуктивний ефект зменшується в періоді справа наліво ($F > O > N$), а в групі періодичної системи – зверху вниз ($F > Cl > Br > I$). У випадку замісників, які мають не частковий, а повний позитивний заряд, $-I$ зростає зі збільшенням електронегативності атома, сполученого з атомом карбону ($O^+ \gg N^+$), або електронегативності самого атома карбону, яка залежить від типу гібридизації його орбіталей і змінюються у напрямку $sp^3 < sp^2 < sp$.

Позитивний індуктивний ефект ($+I$) виявляють електронодонори – атоми і атомні групи, що притягують електронні пари зв'язку слабше, ніж атоми H ; $+I$ -ефект характерний для атомів металів Me і насичених алкільних радикалів $-C_nH_{2n+1}$; причому, чим більш розгалужену будову має радикал, тим більший за величиною його позитивний індуктивний ефект:

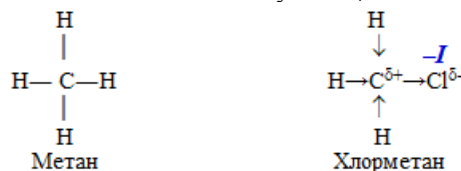


Інколи формули цих радикалів записують у скороченому вигляді:



Загальний висновок щодо індуктивного ефекту: 1) виявляється тільки при наявності в молекулі полярних σ -зв'язків і атомів із різною електронегативністю; 2) поширюється лише в одному напрямку через σ -зв'язки; 3) швидко затухає за ланцюгом σ -зв'язків; максимальна відстань впливу індуктивного ефекту – чотири σ -зв'язки.

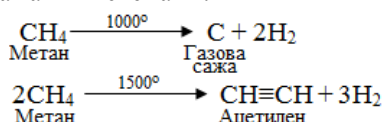
Отже, завдяки дії негативного індуктивного ефекту ($-I$) атома хлору в молекулі CH_3Cl відбувається поляризація σ -зв'язків $C-H$ порівняно з σ -зв'язками в молекулі CH_4 :



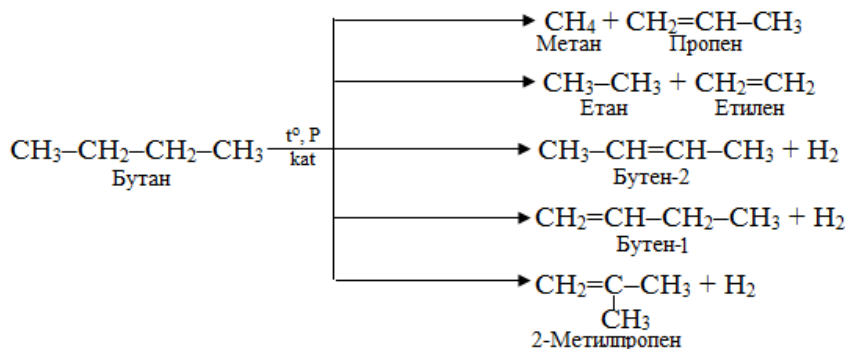
Це значно полегшує розрив σ -зв'язків $C-H$ і подальше заміщення атомів гідрогену в хлорметані CH_3Cl атомами хлору Радикал хлору $Cl\bullet$ знов атакує молекулу CH_4 і повторюються всі перелічені процеси. У міру накопичення в реакційній суміші першого продукту реакції – хлорметану CH_3Cl , він стає об'єктом атаки вільним радикалом $Cl\bullet$, тому поступово утворюються не тільки монохлоропохідні, а і ди-, три-, тетрахлоропохідні:



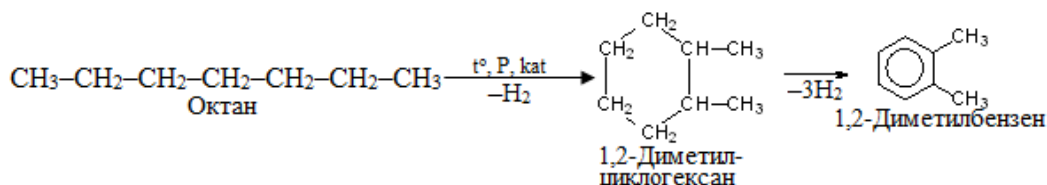
відбувається розрив зв'язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів карбону в молекулі, кратні зв'язки чи розгалужений ланцюг. Для метану найчастіше проводять **піроліз** – розклад при температурах вище 900° за такими схемами:



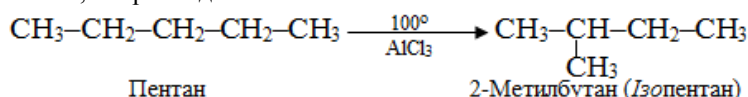
Продуктами крекінгу алканів з довгим ланцюгом є суміш вуглеводнів різної довжини карбонового скелету і різної насиченості, а також водень. Наприклад, найбільш імовірні процеси під час крекінгу бутану протікають за схемами:



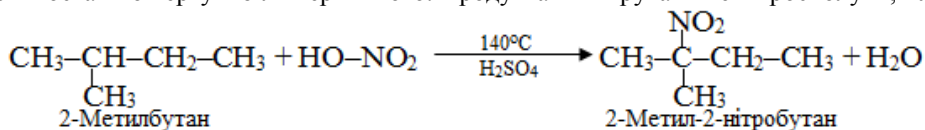
Алкани, що містять 6–9 атомів карбону, одночасно із дегідруванням піддаються **циклізації** та **ароматизації**, при якій утворюються бензин чи його гомологи з боковими ланцюгами, наприклад:



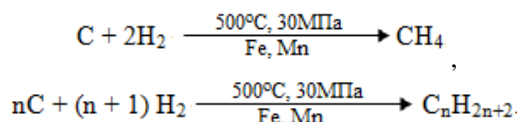
Ще одна характерна для алканів реакція – **ізомеризація**, що супроводжується змінням структури карбонового ланцюгу при збереженні вихідного складу вуглеводню. Шляхом ізомеризації одержують із алканів нормальної будови розгалужені ізомери, що містять метильний радикал $-\text{CH}_3$, сполучений з другим від краю основного ланцюгу атомом С, наприклад:



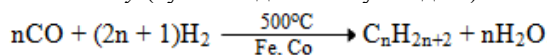
Важливим є процес **нітрування алканів** за **реакцією Коновалова**, яка протікає при дії на них розведеною нітратною кислотою (10 – 15 %) при $110 - 140^{\circ}\text{C}$ під невеликим тиском. Нітрування переважно відбувається **селективно**: легше на нітрогрупу заміщується атом гідрогену біля третинного атома С, потім – біля вторинного і в останню чергу – біля первинного. Продуктами нітрування є нітросполуки, наприклад:



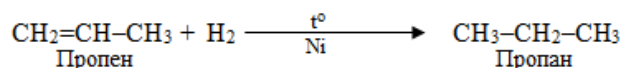
Добування алканів. Сировиною для одержання алканів є природні джерела: нафта, попутні нафтові та природні газы, вугілля, деревина, торф. Серед синтетичних методів одержання алканів необхідно відмітити **гідрогенізацію вугілля** чи графіту; у такий спосіб найчастіше добувають метан та синтетичні бензини:



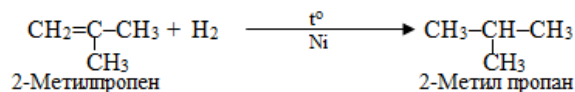
Застосовується також **конверсія синтез-газу** (суміш чадного газу і водню):



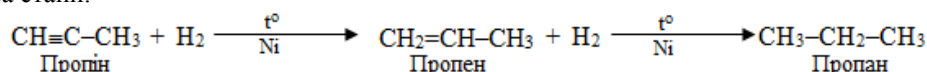
Важливим методом одержання алканів є **гідрювання** ненасичених аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів – приєднання атомів Н, наприклад:



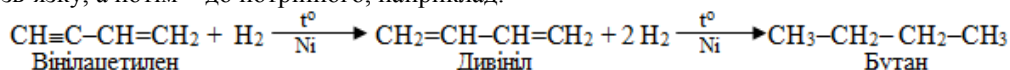
Щоб оцінити здатність алкенів різної будови до приєднання H_2 , корисно брати до уваги **правило Лебедева**: алкени гідруються тим легше, чим менше замісників міститься біля подвійного зв'язку. Відповідно до цього правила можна прогнозувати, що пропен нормальної структури легше приєднує H_2 порівняно з розгалуженим 2-метилпропеном:



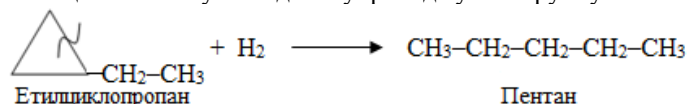
Алкїни, незважаючи на більшу ненасиченість, гідруються дещо важче, ніж алкени, причому реакція проходить у два етапи:



Якщо вуглеводень містить одночасно подвійні та потрійні зв'язки, де водень спочатку приєднується до подвійного зв'язку, а потім – до потрійного, наприклад:



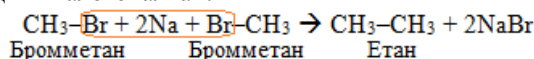
Гідрування насичених циклічних вуглеводнів супроводжується руйнуванням циклу:



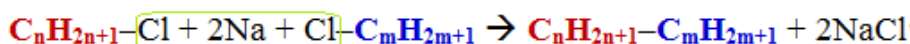
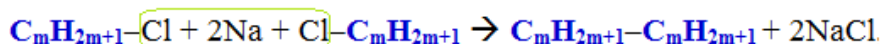
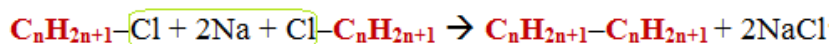
Серед лабораторних методів найпростішим є **гідроліз карбіду алюмінію**



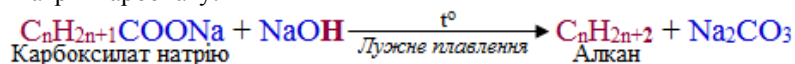
Алкани з невеликою кількістю атомів С в ланцюгу отримують при хімічному перетворенні галогенопохідних, солей чи кислот. Часто використовують метод **дегалогенування** – відщеплення атомів галогенів (Hal) від насичених галогенопохідних, наприклад, за **реакцією Вюрца** при взаємодії галогенопохідного з металічним натрієм при незначному нагріванні, внаслідок чого утворюється алкан, що має вдвічі довший ланцюг, ніж вихідний галогеналкан:



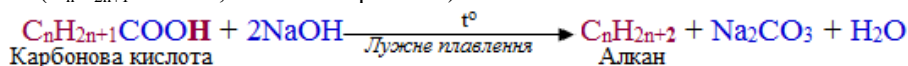
Однак необхідно брати до уваги, що при дії натрієм на суміш *двох різних* галогенопохідних реакція одночасно перебігає за трьома різними схемами з утворенням суміші трьох алканів:



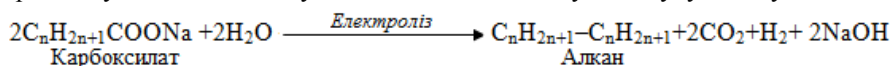
Ще одним поширеним методом отримання алканів є **декарбоксілювання солей** (або, точніше, **карбоксилатів**) лужних металів – відщеплення карбоксильної групи (COOH чи COOMe) за **реакцією Дюма**, або **реакція лужного плавлення**, що проходить відповідно до загальної схеми, на якій для наочності виділено склад побічного продукту – натрій карбонату:

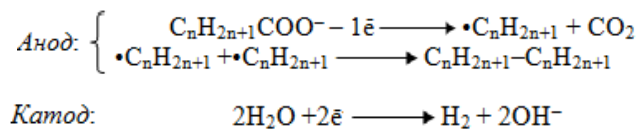


Декарбоксілюванню за реакцією Дюма піддають не тільки солі ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOMe}$), але і нерозчинні карбонові кислоти ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{COOH}$, особливо при $n \geq 6$):



Декарбоксілювання солей шляхом інколи проводять при електролізі водних розчинів солей (карбоксилатів) лужних металів – **реакція Кольбе**. При цьому на аноді внаслідок окиснення кислотного залишку утворюються алкільні радикали ($\bullet\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$), які мають підвищену реакційну здатність завдяки наявності неспареного електрона і дуже швидко сполучаються один з одним у молекулу алкану з більш довгим ланцюгом:

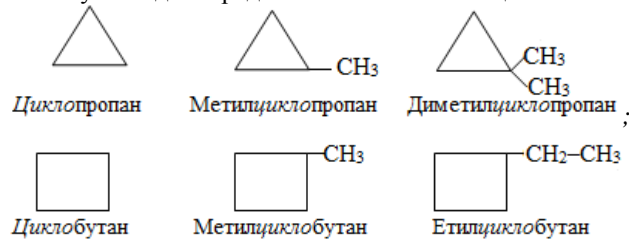




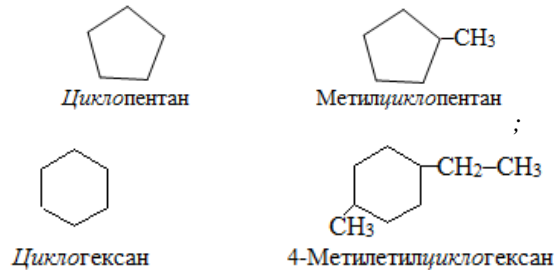
9.2.2 АЛІЦИКЛІЧНІ НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Спільна назва *насичених аліциклічних вуглеводнів* – **циклоалкани**, вони утворюють гомологічний ряд з загальною формулою C_nH_{2n} , де $n \geq 3$. Залежно від розміру циклу циклоалкани поділяються на групи:

- малі цикли**, головний ланцюг яких складається з трьох чи чотирьох атомів карбону – їх називають відповідно *три-* та *чотиричленними циклами*; до цієї групи належать циклопропан C_3H_6 і циклобутан C_4H_8 та їх похідні, що містять вуглеводневі радикали в бокових ланцюгах:



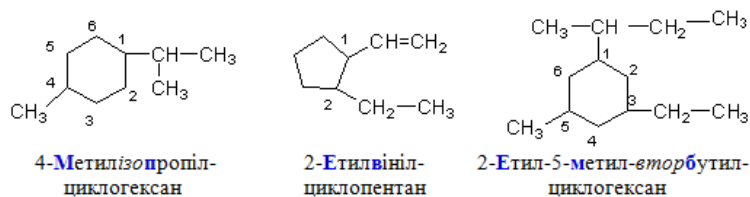
- нафтені** – загальна назва *п'яти-* і *шестичленних циклів* – циклопентану C_5H_{10} і циклогексану C_6H_{12} та їх похідних з вуглеводневими радикалами в бокових ланцюгах:



- великі цикли** – замкнуті насичені вуглеводні, цикли яких утворені із 7 та більше атомів карбону, наприклад, циклогептан C_7H_{14} і циклооктан C_8H_{16} та їх похідні:

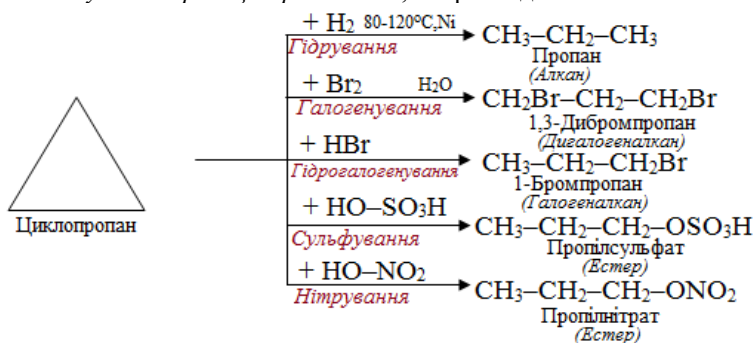


Номенклатура циклоалканів. Назви циклоалканів формуються на основі назв відповідних алканів із додаванням префіксу *цикло-*. При наявності замісників нумерацію починають від радикала з більшою кількістю атомів С чи від більш розгалуженого радикала і перелічують їх в алфавітному порядку (не зважаючи на додаткові префікси *ди-*, *три-*, *ізо-*, *втор-* тощо). У назві циклоалкану, як правило, не записують цифру 1, яка вказує на атом С, сполучений з радикалом, від якого починається нумерація атомів карбону в циклі. Більш того, у назві циклоалкану цей радикал прийнято наводити останнім, навіть якщо це суперечить вимогам алфавітної послідовності, наприклад: **2-етил-5-метил-вторбутилциклогексан** замість **1-вторбутил-2-етил-5-метилциклогексан**:

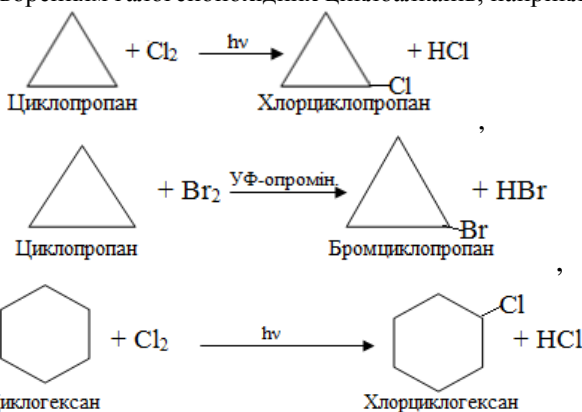


Хімічні властивості. Для *малих циклів* притаманна підвищена реакційна активність порівняно із нафтенами і великими циклами. Як вже зазначалося (див. лекцію 8), у малих циклах атоми карбону сполучені нестійкими τ -зв'язками, при яких відбувається бокове перекривання валентних орбіталей. Під дією деяких

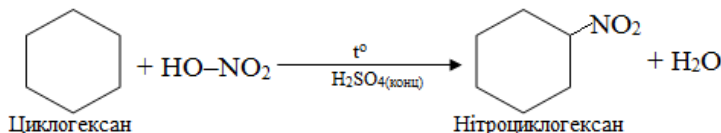
реагентів нестійкі τ -зв'язки можуть руйнуватися, що супроводжується розривом циклу. Тому на відміну від алканів *малі цикли здатні вступати в реакції приєднання*, наприклад:



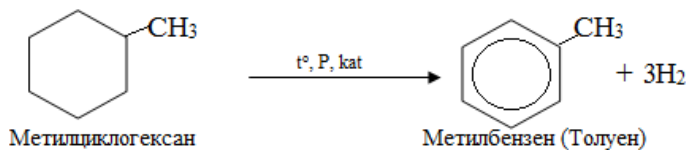
У той самий час, подібно до алканів циклоалкани завдяки насиченості хімічних зв'язків можуть у відповідних умовах вступати в *реакції заміщення*. Так, при взаємодії з галогенами у відповідних умовах проходить заміщення атомів Н з утворенням галогенопохідних циклоалканів, наприклад:



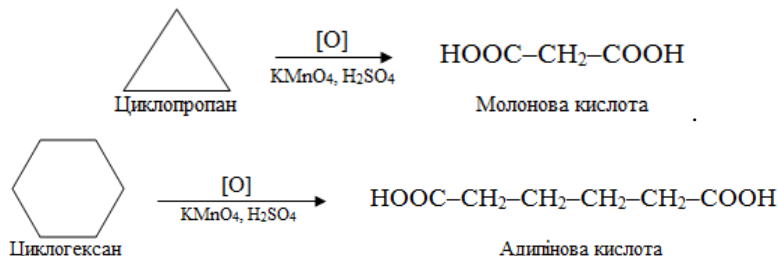
Для нафтенів найважливішою є *реакція нітрування*, яку застосовують на перших стадіях при виробництві капрону і синтетичних волокон:



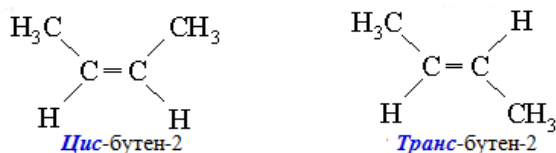
Циклоалкани, що містять 6–9 атомів карбону, за жорстких умов (t° , P, каталізатор) піддаються *ароматизації*, наприклад



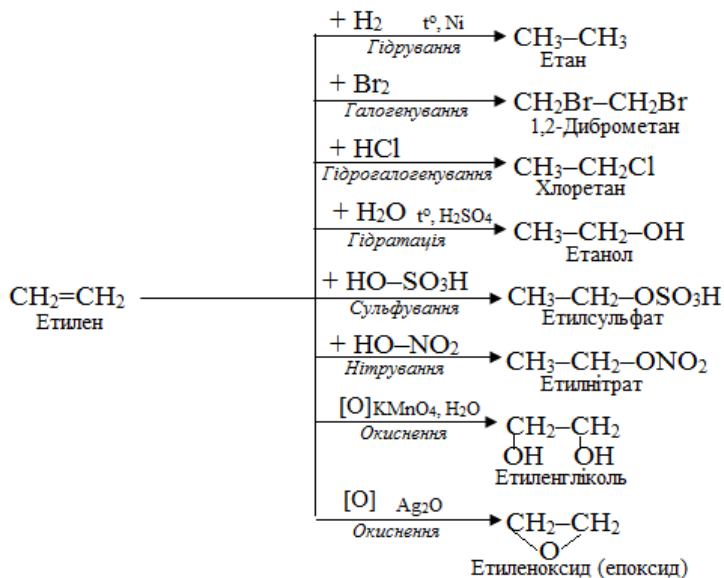
При дії сильних окисників циклоалкани здатні окислюватися з розривом циклу і утворенням дикарбонових кислот:



Добування циклоалканів. Одержують циклоалкани при дегідратації алканів, як вже розглядалося раніше. З лабораторних способів частіше застосовують *дегалогенування* (відщеплення атомів Hal) *ізольованих дигалогеналканів*, в яких атоми С, сполучені з галогеном, відділені один від одного однією чи декількома метиленовими групами CH_2 , наприклад:

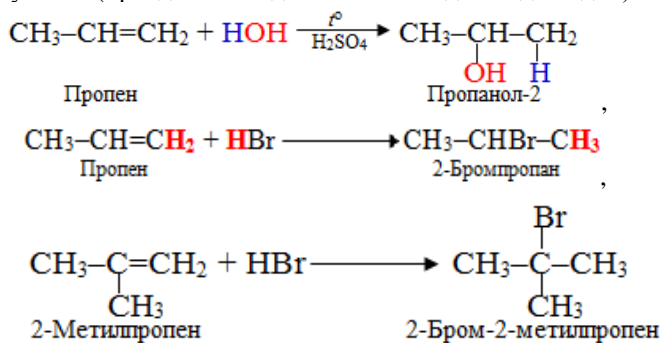


Хімічні властивості алкенів визначаються у першу чергу їх ненасиченістю. Для алкенів характерні реакції приєднання реагентів до подвійного зв'язку, наприклад:

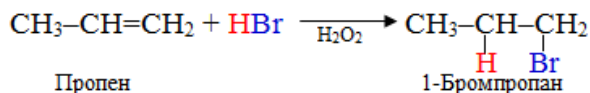


Необхідно зазначити, що взаємодія алкенів із бромом або з бромною водою – це **якісна реакція на кратний зв'язок** (як подвійний, так і потрійний), оскільки внаслідок неї відбувається знебарвлення Br_2 .

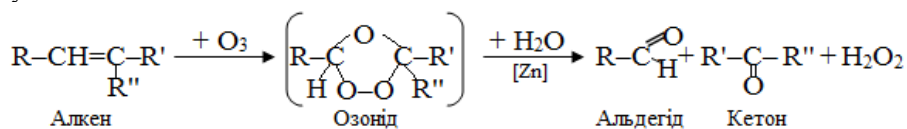
Напрямок приєднання реагентів до алкенів за місцем подвійного зв'язку визначається відповідно до **правила Марковникова**: При взаємодії несиметричних алкенів із полярними молекулами типу HX атом гідрогену приєднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону (тобто сполученого із більшою кількістю атомів H), який утворює подвійний зв'язок. Наприклад, згідно з правилом Марковникова проходять реакції гідратації та гідробромування (приєднання води і галогеноводню відповідно) несиметричних алкенів:



Виключенням із правила Марковникова є взаємодія алкенів із HBr у присутності пероксидних сполук (H_2O_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOOH}$, Na_2O_2), які викликають **пероксидний ефект Харрша**: атом H приєднується до менш гідрогенізованого атома карбону, а атом Hal – до більш гідрогенізованого атома C *всупереч* правилу Марковникова, наприклад:

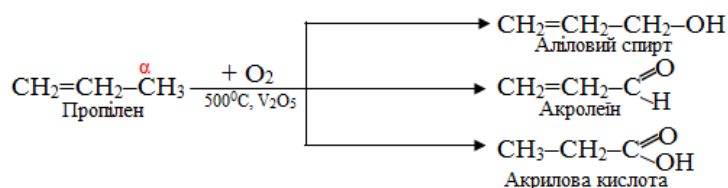


Важливою серед реакцій приєднання є взаємодія алкенів з озоном – **реакція Гарісса**, яку використовують для ідентифікації положення подвійного зв'язку. Приєднання O_3 на початковому етапі приводить до нестійких вибухових продуктів – **озонідів**, при подальшому гідролізі яких утворюються карбонільні сполуки:

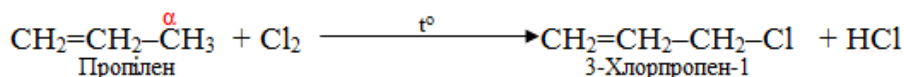


Залежно від складу одержаних альдегідів чи кетонів встановлюють положення подвійного зв'язку у вихідному алкени.

Для алкенів із довгим ланцюгом можуть проходити реакції *заміщення* атомів гідрогену в α -положенні відносно подвійного зв'язку. Як правило, це реакції окиснення при температурах 350 – 500 °С киснем у присутності каталізатора V_2O_5 , причому залежно від тривалості зіткнення вихідних речовин утворюються різні продукти:



Часто замість кисню за окисник застосовують хлор:

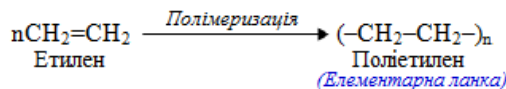


Для етиленових вуглеводнів важливою є реакція **полімеризації** – процес послідовного приєднання молекул ненасиченої сполуки (**мономеру**) одна до одної за рахунок розриву π -зв'язків і утворення нових σ -зв'язків між окремими елементарними ланками в макромолекулі високомолекулярної сполуки (**полімеру**), яка при цьому одержується. **Елементарна ланка** – фрагмент структури, що багаторазово повторюється в макромолекулі полімеру. Кількість елементарних ланок дорівнює кількості молекул мономеру, які взяли участь у реакції полімеризації, і називається **ступінь полімеризації n**.

Внаслідок полімеризації одна макромолекула високомолекулярної сполуки (скорочено – ВМС) може утворюватися з різної кількості молекул мономера (n), тому полімер, як правило, складається з макромолекул різної довжини і різної молекулярної маси. **Молекулярна маса полімеру** – це середня величина, яку розраховують як добуток молярної маси мономера на ступінь полімеризації за формулою

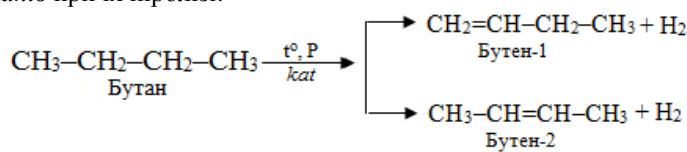
$$M_{\text{ВМС}} = n \cdot M_{\text{мономера}}$$

Схематично процес полімеризації записують так:

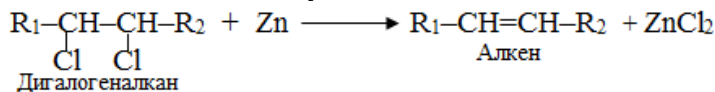


Добування етиленових вуглеводнів у промисловості – це, по-перше, *перегонка нафти* (розділення газуватої частини продуктів крекінга нафти на фракції під тиском чи при зниженій температурі). Таким чином виділяють з нафти олефіни складу $C_6H_{12}-C_{13}H_{26}$. По-друге, вже розглянутий раніше *піроліз алканів*. Крім того, для одержання етиленових вуглеводнів розроблено багато реакцій **елімінування**, при яких відбувається відщеплення двох атомів, чи групи атомів від сусідніх атомів карбону, внаслідок чого між ними виникає π -зв'язок. Наприклад:

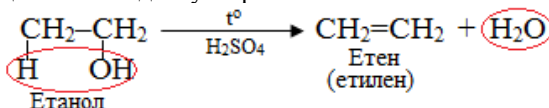
- дегідрування** алканів при їх піролізі:



- дегалогенування** віцінальних дигалогенопохідних, в яких атоми галогену сполучені з двома сусідніми атомами С, за допомогою магнію чи цинку:



- дегідратація** спиртів – відщеплення води з утворенням алкенів:



Спирти несиметричної будови піддаються елімінуванню відповідно до **правила Зайцева**: При відщепленні молекул типу HX від спиртів чи галогенопохідних найбільш легко відривається атом гідрогену від найменш гідрогенізованого атома карбону (тобто такого, що сполучений із більшою кількістю атомів Н). Наприклад:

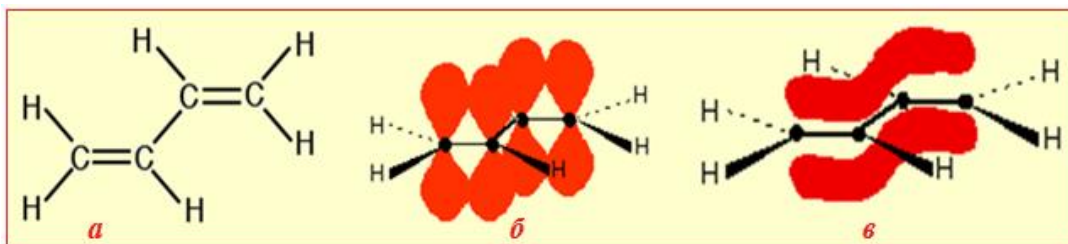
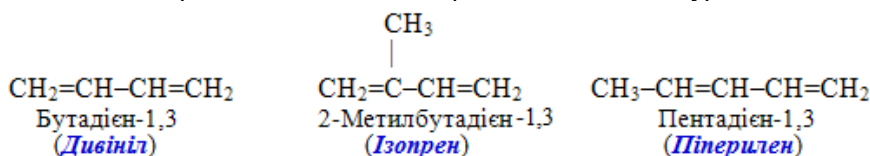


Рисунок 9.2 – Будова бутадієну-1,3: а) структура, що відображає плоский σ -скелет молекули; б) компланарне розміщення p_z -електронних негібризованих орбіталей чотирьох атомів С; в) утворення спряженої системи – єдиної π -електронної хмари над і під площиною σ -скелета молекули

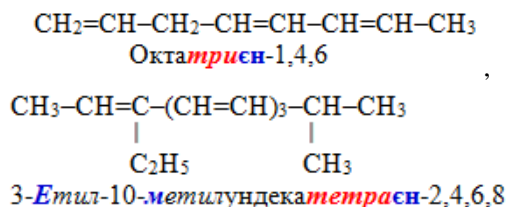
Спряжені системи характеризуються підвищеною термодинамічною стійкістю, оскільки спряження є енергетично вигідним процесом. **Делокалізація** π -електронної густини (тобто її більш менш рівномірний розподіл за всією спряженою системою, за всіма зв'язками і атомами) супроводжується виділенням енергії. Енергія, що вивільняється за рахунок спряження, називається **енергія делокалізації**, або **енергія спряження**. Для бутадієну-1,3 енергія делокалізації становить 15 кДж/моль.

Номенклатура алкадієнів. Назви алкадієнів утворюються як похідні від назв відповідних алканів при заміщенні суфікса *-n* закінченням *-дієн*, після якого через дефіс зазначаються локанти – номери атомів карбону, з яких починаються подвійні зв'язки. При цьому головний ланцюг нумерують таким чином, щоб до нього входили обидва подвійних зв'язки, а атоми карбону, сполучені подвійними зв'язками, одержали найменші номери.

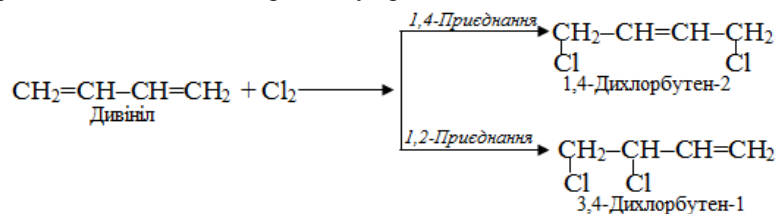
Для деяких алкадієнів переважно вважається *тривіальною* номенклатура:



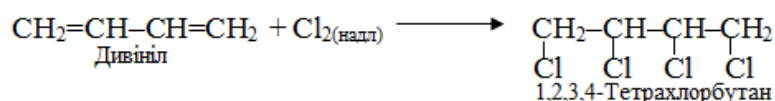
Доречно згадати і про номенклатуру вуглеводнів, головний ланцюг яких містить три чи більше подвійних зв'язків – так звані **полієнові вуглеводні**. Їх назви утворюються за тими ж принципами, що і назви алкадієнів, наприклад:



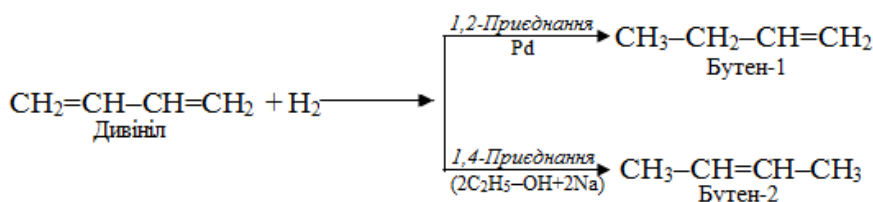
Хімічні властивості спряжених алкадієнів. Найважливішими для діолефінів є реакції приєднання, однак на відміну від алкенів наявність спряженої системи зумовлює деякі особливості: утворення двох ізомерних продуктів. Один із них отримується за рахунок приєднання за місцем будь-якого подвійного зв'язку – такий шлях реакції позначають терміном *1,2-приєднання*. А інший продукт утворюється внаслідок приєднання до крайніх атомів С, що складають спряжену систему, – так зване *1,4-приєднання*. Наприклад, реакція галогенування дивінілу при обмеженій кількості реагенту проходить одночасно двома шляхами:



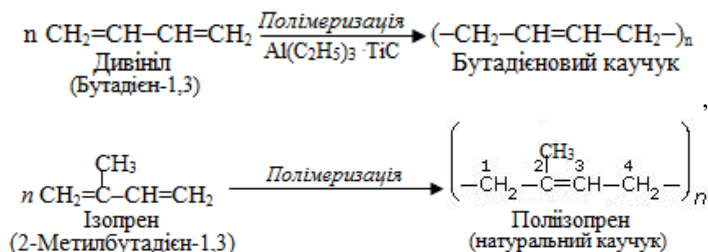
При надлишку хлору реакція проходить за обома подвійними зв'язками:



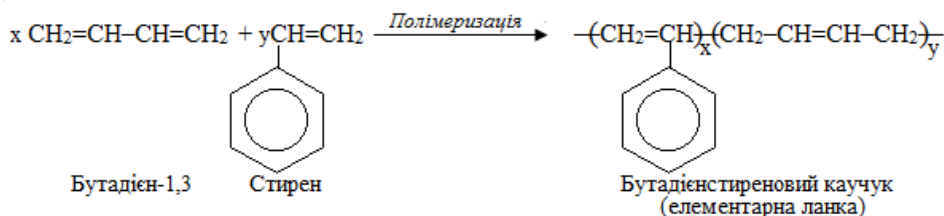
У загальному випадку переважний напрямок перебігу реакцій приєднання залежить від умов проведення та природи реагентів, як це показано на прикладі гідратування дивінілу:



Спряжені алкадієни, а також їх галогенопохідні достатньо легко піддаються **полімеризації** з утворенням каучукоподібних полімерів:

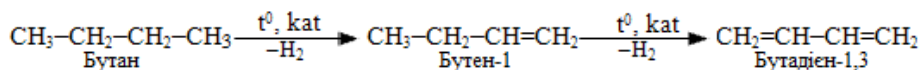


Іноді проводять полімеризацію суміші різних мономерів – такий різновид сумісної полімеризації називають **сополімеризація**, а одержану при цьому високомолекулярну сполуку – **сополімером**. Наприклад, продуктом сополімеризації бутадієну-1,3 і стирену є сополімер – бутадієнстиреновий каучук, який завдяки великій міцності та стійкості до зношування використовується для виробництва автомобільних шин. Схема сополімеризації:

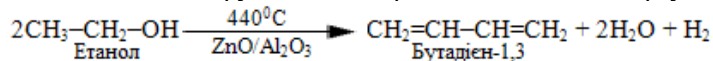


Добування алкадієнів. Із урахуванням великого промислового значення алкадієнів розроблено багато способів їх добування:

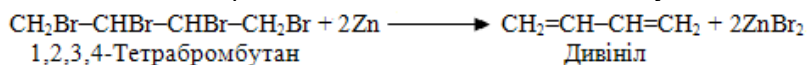
- ступеневе дегідування бутану та ізопентану над змішаним каталізатором – оксидом хрому (III) на оксиді алюмінію



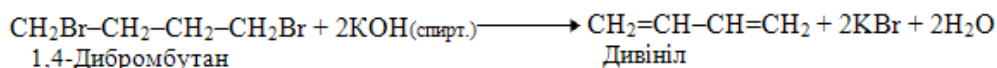
- реакція Лебедева** – одночасне дегідування і дегідратація етилового спирту



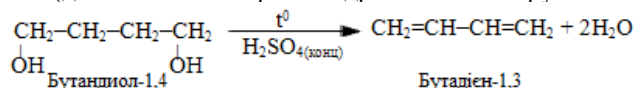
- дегалогенування віцінальних тетрагалогеналканів за допомогою цинку чи магнію



- дегідрогалогенування 1,4-дигалогеналканів спиртовим розчином лугу



- дегідратація γ -гліколів (двохатомних спиртів з гідроксильними групами в 1,4-положеннях)

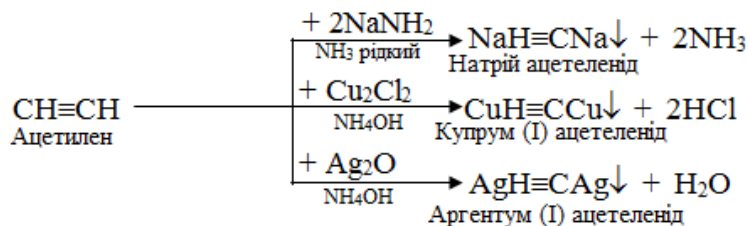


9.3.3 АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

Ненасичені алифатичні вуглеводні з одним потрійним зв'язком у головному ланцюгу утворюють гомологічний ряд **алкінів** з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, де $n \geq 2$. Інші назви алкінів – **ацетиленові вуглеводні**.

Номенклатура алкінів. Відповідно до вимог IUPAC назви алкінів утворюють шляхом замінення суфіксів *-ан* у назвах алканів на *-ін* (чи *-ин*) із зазначенням номера атома карбону, з якого починається потрійний зв'язок. Деякі алкіни частіше називають за **тривіальною номенклатурою**, наприклад:

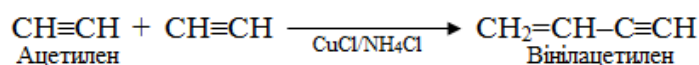
часткового негативного заряду на атомі карбону завдяки підвищеній електронній густині потрійного зв'язку, а по-друге, – sp-гібридизованим станом атома С, що збільшує його відносну електронегативність (порівняно із sp²- і sp³-гібридизованими атомами карбону). Названі чинники сприяють заміщенню атома Н при потрійному зв'язку на метал при дії відповідних реагентів, наприклад:



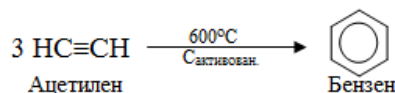
Реакції утворення алкінідів купруму (I) і аргентуму (I) є *якісними* на наявність потрійного зв'язку в крайньому положенні, тому їх використовують для ідентифікації термінальних алкінів.

Важливою особливістю алкінів є схильність до **олігомеризації** – тобто сполучення двох чи декількох молекул алкіну (мономера), внаслідок чого утворюється ненасичений **олігомер** – продукт нормальної чи циклічної будови, Наприклад:

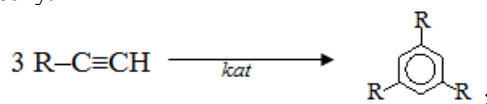
- *лінійна димеризація* – сполучення двох молекул алкіну. Наприклад, для ацетилену:



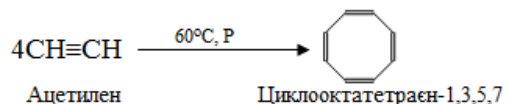
- *циклічна тримеризація* – **реакція Зелінського-Казанського**:



Гомологи ацетилену в присутності металоорганічних сполук хрому, нікелю і кобальту перетворюються в похідні бензену:

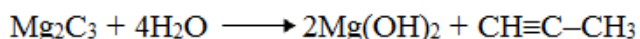
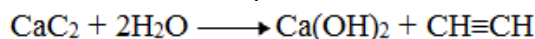


- *циклічна тетрамеризація*, яка дає можливість одержувати ненасичені циклічні вуглеводні, що містять чотири атоми карбону в ланцюгу:

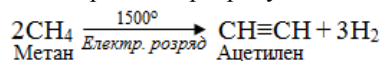


Добування алкінів. У зв'язку з великим промисловим значенням ацетиленових вуглеводнів розроблені численні способи добування C₂H₂ та його гомологів:

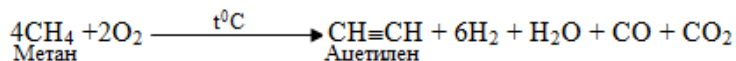
- *гідроліз карбідів* кальцію і магнію дає ацетилен і пропін відповідно



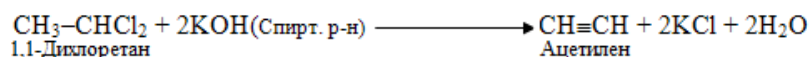
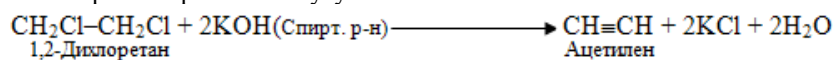
- *піроліз вуглеводнів.* Ацетилен одержують при швидкому пропусканні (тривалість реакції 0,01-0,1с) метану між електродами під час електричного розряду:



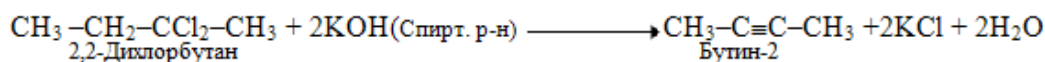
або через полум'я горілки у суміші з киснем (*окиснювальний піроліз*)



- *елімінування віцінальних дигалогенопохідних* (які містять атоми галогену біля двох сусідніх атомів карбону) чи *гемінальних дигалогенопохідних* (які містять атоми галогену біля одного атома карбону) – при дії на них спиртовим розчином лугу:



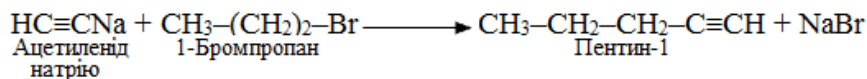
При елімінуванні несиметричних гемінальних дигалогенопохідних виконується **правило Зайцева**:



- дегалогенування віцинальних тетрагалогенопохідних цинковим пилом чи магнієм:



- із напівацетиленідів при їх взаємодії з галогеналканами отримують **термінальні алкіни** з кінцевим потрійним зв'язком:



Цим же способом можна одержувати алкіни, які містять потрійний зв'язок усередині ланцюгу:



9.4. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Ароматичні вуглеводні, або **арени** – це карбоциклічні вуглеводні, в основі будови яких лежить бензенове кільце.

Поняття **ароматичність** об'єднує сукупність певних ознак, які визначає **правило Хюккеля**: **Ароматичність** сполуки – це наявність замкнутої спряженої системи, що має плоский циклічний σ -скелет і $4n+2$ усупільнені π -електрони, де $n = 1, 2, 3 \dots$

Структура молекули бензену C_6H_6 ідеально відповідає правилу ароматичності Хюккеля. У ній всі шість атомів С перебувають у стані sp^2 -гібридизації, тому осі трьох sp^2 -гібридизованих орбіталей кожного атома С знаходяться на одній площині під валентним кутом 120° (рис. 9.3 а), а ось четвертої, негібридизованої p_z -орбіталі розміщується перпендикулярно до них (рис. 9.3 б). Отже, кожний атом карбону утворює за рахунок sp^2 -гібридизованих орбіталей три σ -зв'язки: два – із сусідніми атомами С, а третій – при перекриванні зі сферичною s -орбітальною атома Н. Оскільки осі всіх σ -зв'язків в молекулі C_6H_6 лежать на одній площині, шість атомів С без напруження замикаються через σ -зв'язки в правильний шестикутник, утворюючи **σ -скелет** молекули. Шість негібридизованих p_z -орбіталей з компланарними осями (рис. 23.4 б) взаємно перекриваються, внаслідок чого виникає єдина делокалізована π -електронна хмара – **колове спряження** (рис. 23.4 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. Колове спряження в молекулі бензену зумовлює велику енергією спряження (або **енергію делокалізації**), що дорівнює 150,7 кДж/моль.

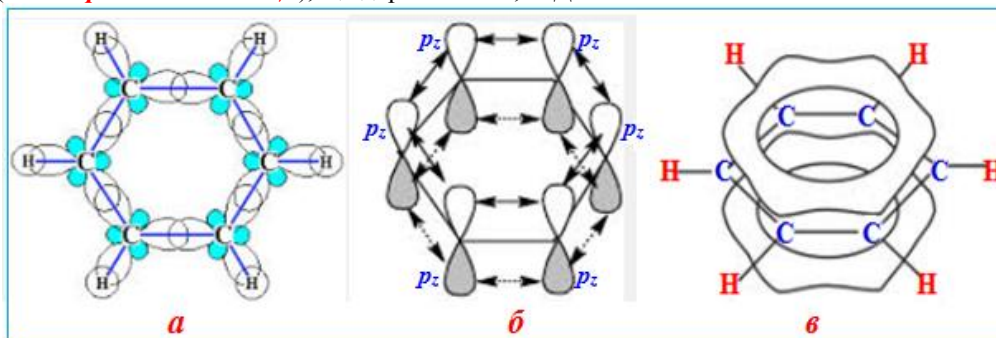


Рисунок 9.3 – Будова молекули бензену: а) σ -скелет молекули, утворений σ -зв'язками (шість С–С при взаємному перекриванні sp^2 -гібридизованих орбіталей сусідніх атомів карбону і шість С–Н при перекриванні sp^2 -гібридизованих орбіталей атомів карбону з s -орбітальями атомів Н); б) компланарне розміщення негібридизованих p_z -орбіталей перпендикулярно до площини σ -скелету; в) утворення колового спряження делокалізованої π -електронної хмари над і під площиною σ -скелету молекули

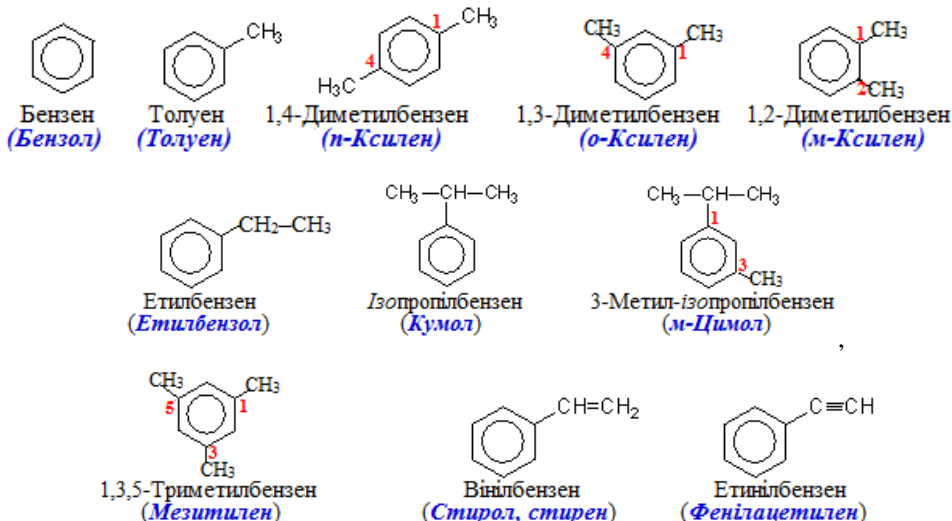
Класифікація і номенклатура ароматичних вуглеводнів. За кількістю бензенових кілець арени поділяються на дві групи.

1) **Моноядерні арени**, до них належить сам бензен C_6H_6 та його гомологи, в яких один чи декілька атомів гідрогену заміщені на бокові ланцюги (насичені чи ненасичені). Назви гомологів бензену утворюють від родопочаткової структури – **бензену** (стара назва, яка зустрічається досить часто, – **бензол**), перед якою наводять назви радикалів (табл. 9.2) у бокових ланцюгах та їх положення. Для багатьох моно ядерних аренів вживають **тривіальні назви**, які набули настільки широкого поширення, що їх було введено в правила номенклатури IUPAC. Якщо бензенове кільце містить два однакові радикали, то залежно від їх взаємного

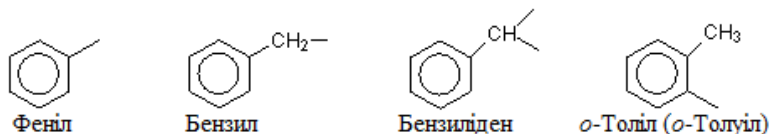
розміщення використовують додаткові префікси – *орто*- (2,6-положення відносно головного замісника Y), *мета*- (3,5-положення) і *пара*- (4-положення):



Приклади назв моноядерних аренів згідно з замісниковим методом номенклатури IUPAC (у дужках наведені більш поширені офіційні назви, які мають тривіальне походження):

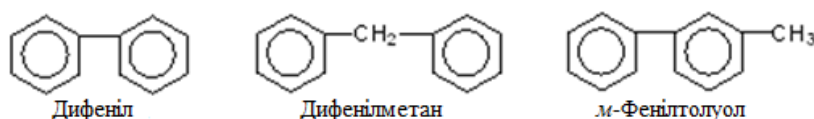


Дуже часто для називання складних сполук необхідно знати назви ароматичних радикалів – арилів. **Арили** позначають загальним символом *Ar* (табл. 9.2):

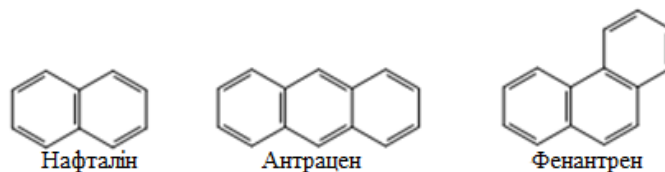


2) **Полядерні ариени** складаються з декількох бензенових ядер. Вони, у свою чергу, поділяються на *конденсовані*, в яких бензенові кільця мають спільні атоми карбону) і *неконденсовані*, або *ізолювані*, в молекулах яких бензенові цикли розділені σ -зв'язком чи метиленовою групою $-\text{CH}_2-$ (однією чи двома).

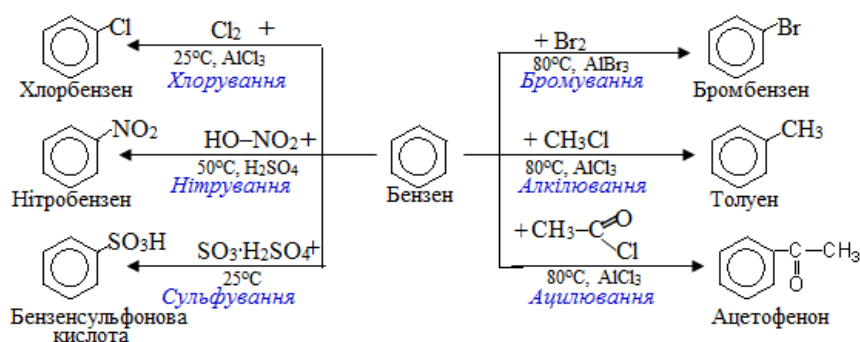
Назви *неконденсованих* (ізолюваних) *поліаренів* утворюються переважно за радикально-функціональним способом IUPAC:



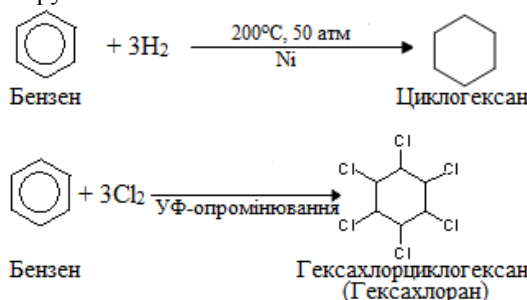
Для найпоширеніших *конденсованих поліаренів* вживаються такі назви:



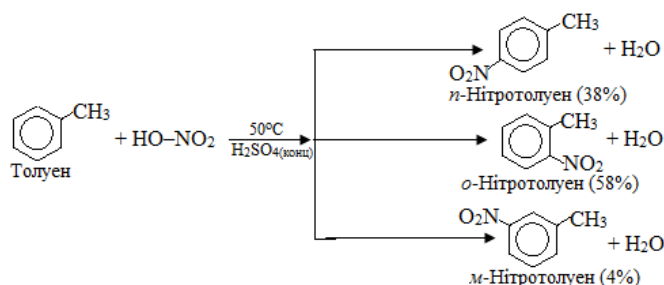
Хімічні властивості ароматичних вуглеводнів зумовлюються, в першу чергу, наявністю спряженої системи і високою енергією де локалізації. Тому для збереження енергетично вигідного стану бензен і його гомологи вступають переважно в реакції заміщення, оскільки при цьому не порушується їх ароматичність. Із цієї причини, не зважаючи на велику ненасиченість, ариени не дають якісних реакцій на кратний зв'язок (знебарвлення бромної води чи розчину KMnO_4). Однак за жорстких умов (при тривалому нагріванні в присутності сильних каталізаторів) бензен здатний вступати в різноманітні *реакції заміщення* з відповідними реагентами, як це показано на схемі:



Реакції *присднання* за звичайних умов для бензену не характерні, оскільки вони супроводжуються порушенням ароматичності і вимагають великої витрати енергії. Тому ці реакції проводяться в дуже жорстких умовах, наприклад, гідрювання і хлорування:

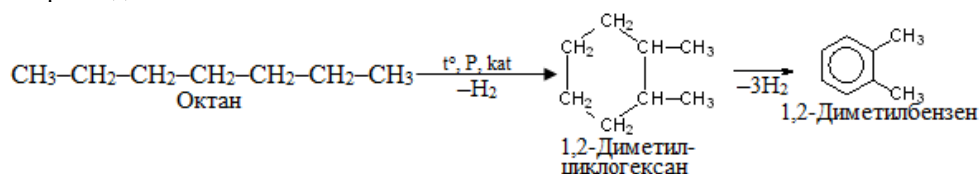


Гомологи бензену, що мають боковий радикал, вступають у реакції заміщення легше порівняно з бензену. Докладніше властивості гомологів бензену буде розглянуто пізніше (§ 9.5), а тут наведемо тільки загальну тенденцію: внаслідок таких реакцій одночасно утворюються три продукти: *o*-, *n*- і *m*-ізомери, але їх відносна кількість буде різною. Наприклад, при нітруванні толуену продукти утворюються у таких масових співвідношеннях (зазначені на схемі у дужках):

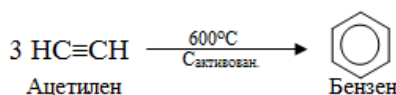


Добування ароматичних вуглеводнів. Більшість аренів мають важливе практичне значення, тому їх виробляють у великій кількості багатьма способами.

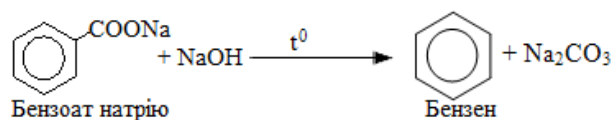
1. *Фракційне розділення кам'яновугільної смоли.* Із 1 т вугілля внаслідок коксування одержують близько 55 кг кам'яновугільної смоли, з якої виділяють приблизно 0,9 кг бензену, 2,3 кг нафталіну, 200 г толуену, 45 г ксилолів, а також невеликі кількості α - і β -метилнафталінів, антрацену, фенантрена, дифенілу. Оскільки коксування вугілля – це багатотоннажне виробництво, виділення аренів із смоли досягає великих об'ємів.
2. *Ароматизація насичених вуглеводнів нафти*, під час якої проходять процеси *циклізації, дегідрювання, ізомеризації*, наприклад:



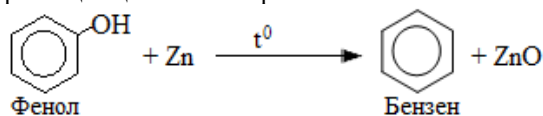
3. *Тримеризація алкінів* при пропусканні їх над активованим вугіллем при високій температурі – **реакція Зелінського-Казанського**:



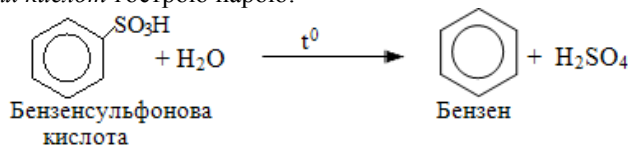
4. *Лужне плавлення солей* – **реакція Дюма**:



5. Відновлення фенолів при їх перегонці з цинковим порошком

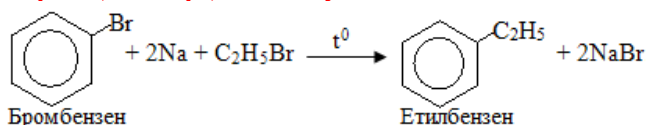


6. Гідроліз бензенсульфонової кислоти гострою парою:

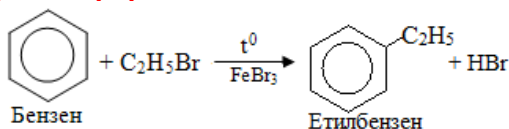


Одержання гомологів бензену включає і додаткові способи, крім перелічених:

- із галогенопохідних за **реакцією Вюрца-Фіттігу**:



- алкілювання за **реакцією Фріделя-Крафтса**:



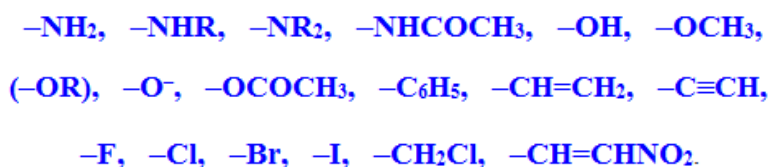
9.5 ВПЛИВ ЗАМІСНИКІВ НА РЕАКЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК

Реакції заміщення за участю гомологів бензену можуть приводи до одночасного утворення різних ізомерних продуктів. Для пояснення такої особливості необхідно розуміти, як і чому замісник впливає на напрямок реакцій. Зважаючи на важливість реакцій такого типу, необхідно розглянути особливості реакцій заміщення не тільки для гомологів бензену, що містять боковий вуглеводневий радикал, але і ароматичних сполук інших класів, до складу яких входять різні функціональні групи.

Найважливішим чинником, що визначає хімічні властивості речовин, є розподіл електронної густини в молекулах, який залежить від природи і взаємного впливу атомів і атомних груп. Якщо молекула містить тільки σ -зв'язки, взаємний вплив здійснюється через індуктивні ефекти, а в спряжених системах виявляється дія мезомерного ефекту. **Мезомерний ефект**, або **ефект спряження** – це зміщення електронів, які утворюють π -зв'язки спряженої системи, а також неподілені електронних пар атомів електронегативних елементів (O, S, N), що містяться в замісниках.

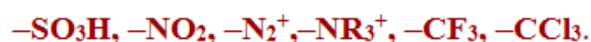
За направляючою дією замісника мезомерний ефект поділяється на позитивний (+M) і негативний (-M). Замісники виявляють +M, якщо зміщують π -електронну густину від себе, і -M, якщо зміщення електронної густини відбувається у напрямку замісника.

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



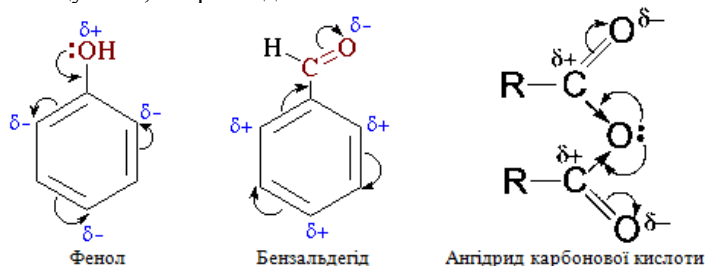
Негативний мезомерний ефект (-M-ефект) характерний для електроноакцепторних замісників, які знижують електронну густину в спряженій системі. Замісник з -M-ефектом може відтягувати спільну електронну густину спряженої системи у свій бік також за рахунок атомів з більшою електронегативністю. До замісників з негативним мезомерним ефектом належать такі атомні групи:





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 у 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:



Одна і та сама група атомів може виявляти одночасно два електронних ефекти: мезомерний і індуктивний, які можуть як збігатися, так і не збігатися за напрямком свого впливу. Наприклад, аміногрупа NH_2 виявляє негативний індуктивний ефект ($-I$), тобто зміщує електронну густину σ -зв'язку від себе, і в той самий час – позитивний мезомерний ($+M$), завдяки якому π -електронна густина спряженої системи зміщується у бік аміногрупи. Найчастіше вплив мезомерного ефекту набагато перебільшує дію індуктивного.

Розглянемо дію електронних ефектів на прикладі ароматичних сполук, які підлягають правилу Хюккеля. Молекула бензену – це спряжена система з рівномірним і симетричним розподілом шестиелектронної π -електронної хмари. Однак наявність у бензеновому кільці замісника **Y** призводить до певного перерозподілу електронної густини і, як наслідок, до зміння реакційної здатності сполуки. Тобто замісник **Y** виявляє *орієнтуючу дію* при введенні в кільце ще одного, нового, замісника **E**, який внаслідок реакції заміщення може займати *мета*-, *орто*- і *пара*-положення, утворюючи відповідні ізомерні продукти (рис. 9.4).

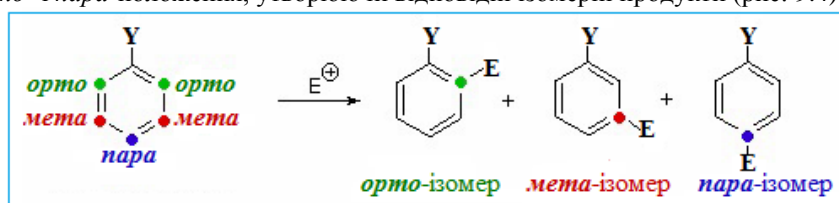


Рисунок 9.4 – Можливе розміщення другого замісника **E** в бензеновому кільці внаслідок реакції заміщення одного з атомів гідрогену

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

Електронодонорні замісники (або **замісники I роду**), які за рахунок позитивного мезомерного ($+M$) чи індуктивного ($+I$) ефекту підвищують електронну густину бензенового кільця, особливо в *о*- і *п*-положеннях. Завдяки загальному збільшенню електронної густини спряженої системи, утвореної π -електронною хмарою бензенового кільця і неподіленою електронною парою замісника, виявляється *прискорювальний ефект* на швидкість реакції 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 *п*-положеннях на атомах С. З цієї причини електронодонорні замісники часто називають **орто-орієнтанти** і **пара-орієнтанти** (рис. 9.5). За рахунок виникнення часткових негативних зарядів (δ^-) полярність зв'язків С-Н в *о*- і *п*-положеннях збільшується, тому зростає рухливість атомів Н, що і полегшує їх заміщення.

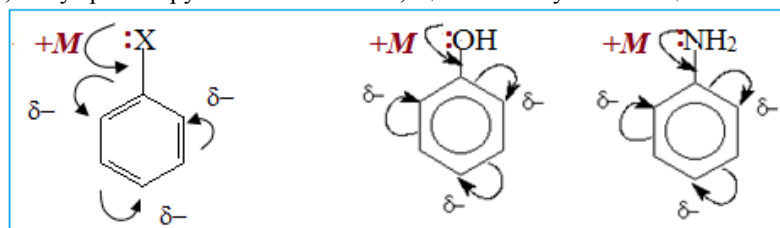


Рисунок 9.5 – Орієнтувальний вплив електронодонорних замісників I-го роду, які збільшують електронну густину на атомах карбону в *о*- і *п*-положеннях бензенового кільця, внаслідок чого на них виникають часткові негативні заряди (δ^-)

До електронодонорних замісників належать атоми і атомні групи з позитивним мезомерним (+M) чи індуктивним (+I) ефектом (табл. 9.3).

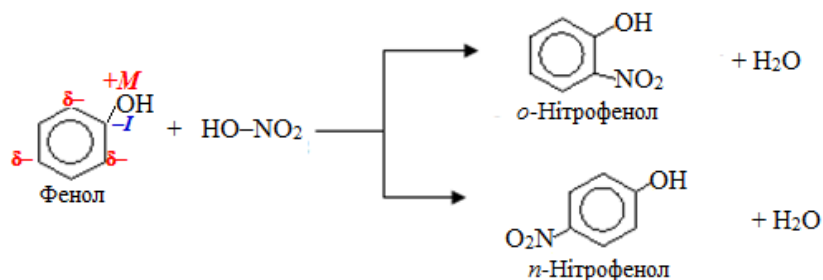
Таблиця 9.3 – Вплив замісників на реакційну здатність і напрямок реакцій електрофільного заміщення в ароматичному кільці

Замісники	Тип електронного ефекту	Вплив на реакційну здатність*	Переважна орієнтувальна дія
Електронодонорні замісники I роду			
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -OH	+M >> -I	+++	o-, n-
-O ⁻	+M, +I	+++	o-, n-
-NHCOCH ₃ , -OCOCH ₃ , -OCH ₃ , (-OR)	+M > -I	++	o-, n-
-CH ₃ , -C _n H _{2n+1}	+I	+	o-, n-
-C ₆ H ₅ , -CH=CH ₂ , -C≡CH	+M > -I	+	o-, n-
-F, -Cl, -Br, -I, -CH ₂ Cl, -CH=CHNO ₂	+M < -I	-	o-, n-
Електроноакцепторні замісники II роду			
-CN, -CH=O, -COR, -COOH, -COONH ₂ , -COOR, -SO ₃ H	-I, -M	---	m-
-NR ₃ ⁺ , -CF ₃ , -CCl ₃	-I	---	m-
-NO ₂ , -N ₂ ⁺	-I, -M	---	m-

* Активують сильно (+++), помірно (++) , слабо (+); дезактивують сильно (---), помірно (--), слабо (-)

Серед замісників I-го роду окреме місце займають галогени, які хоч і виявляють o- і n-орієнтувальну дію, але на відміну від інших електронодонорних замісників дещо ускладнюють вступ нового замісника і сповільнюють швидкість реакції S_E для заміщених аренів порівняно із швидкістю таких реакцій за участю чистого бензену. Ця особливість галогенів пояснюється тим, що їх негативний індуктивний ефект за абсолютною величиною перебільшує позитивний мезомерний ефект |-I| > |+M|.

Подвійний (o- і n-) орієнтувальний вплив електронодонорних замісників приводить до утворення суміші ізомерів, серед яких у переважній кількості знаходяться o- і n-продукти, наприклад:



Електроноакцепторні замісники (або **замісники II роду**) – це **мета-орієнтанти**, які знижують електронну густину бензенового кільця і зменшують швидкість реакцій електрофільного заміщення. Їх називають **дезактивуючими** замісниками (табл. 9.3), тому що вони відтягують у свій бік π-електронну хмару з бензенового кільця завдяки негативному мезомерному (-M) чи негативному індуктивному (-I) ефекту. 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. 9.6).

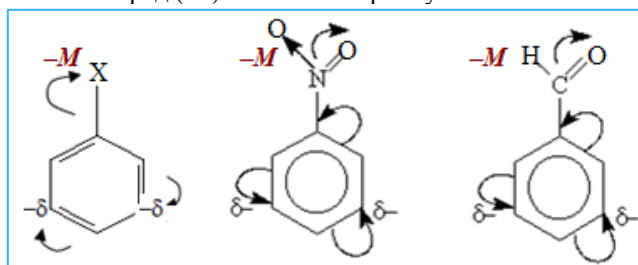
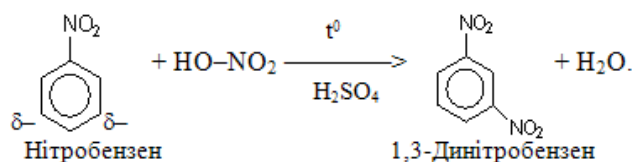


Рисунок 9.6 – Орієнтувальний вплив електроноакцепторних замісників II роду, які зменшують π-електронну густину бензенового кільця, лишаючи дуже незначний за величиною частковий негативний заряд (δ-) на атомах карбону в *мета*-положеннях

Замісники II роду зменшують реакційну здатність кільця в реакціях заміщення, однак направляють нові групи в *мета*-положення, при цьому реакції проходять дуже повільно. Наприклад, швидкість реакції нітрування нітробензену, який містить замісник II роду, в 10 000 разів менша, ніж швидкість нітрування самого бензену:



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

9.6 ВИСНОВКИ

Вуглеводні – це органічні сполуки, молекули яких складаються з атомів двох елементів – карбону і гідрогену. Кожний тип вуглеводнів утворює свій гомологічний ряд. За будовою карбонового ланцюгу вуглеводні поділяються на аліфатичні (або ациклічні) і циклічні, які можуть бути карбоциклічними чи ароматичними, а залежно від характеру хімічних зв'язків між атомами карбону розрізняють насичені та ненасичені вуглеводні.

Насичені аліфатичні вуглеводні утворюють гомологічний ряд алканів, особливості будови яких зумовлюють їх невелику хімічну активність, нездатність до реакцій приєднання і можливість перебігу реакцій заміщення, крекінгу, ізомеризації тільки за жорстких умов. Насичені аліциклічні вуглеводні представлені гомологічним рядом циклоalkanів, які завдяки відмінностям будови (і, як наслідок, – властивостей) поділяються на малі цикли, нафтени і великі цикли. Називають алкани згідно з правилами замісничової номенклатури IUPAC.

До ненасичених аліфатичних вуглеводнів належать: алкени, що містять один подвійний зв'язок у карбоновому ланцюгу; алкадієни – з двома і полієни – з багатьма подвійними зв'язками; алкіни, в головному ланцюгу яких є потрійний зв'язок. Крім того, існують змішані аліфатичні вуглеводні, в яких одночасно є подвійні та потрійні зв'язки. Хімічні властивості ненасичених аліфатичних вуглеводнів визначаються у першу чергу наявністю кратних зв'язків, що сприяють перебігу реакцій приєднання. Однак наявність у молекулах ненасичених аліфатичних вуглеводнів sp^3 -гібридизованих атомів карбону зумовлює і можливість реакцій заміщення.

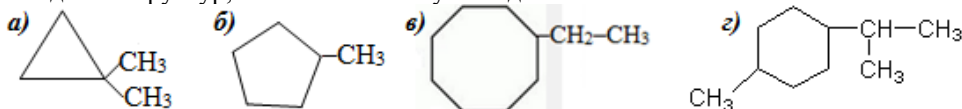
Назви аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів утворюються згідно з правилами замісничової номенклатури IUPAC на основі назв алканів, а назви ароматичних вуглеводнів – на основі бензену та деяких інших сполук.

Ароматичні вуглеводні мають в основі своєї будови бензенове кільце. За кількістю бензенових кілець вони поділяються на конденсовані та неконденсовані ацени. У хімічному відношенні для ароматичних вуглеводнів характерні реакції заміщення.

Мезомерним ефектом називають зміщення електронної густини в спряженій системі, що містить замісники, які мають неподілені електронні пари чи вакантні орбіталі. Позитивний мезомерний ефект характерний для електронодонорних замісників, які зміщують π -електронну густину від себе за рахунок атомів із неподіленою електронною парою або з повним негативним зарядом, а негативний – для електроноакцепторних замісників, які знижують електронну густину в спряженій системі.

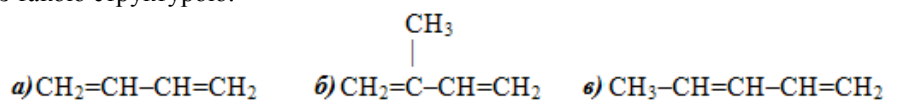
9.7 ПИТАННЯ ДЛЯ САМОПЕРЕВІРКИ

1. На які типи поділяються вуглеводні залежно від будови карбонового ланцюгу; від природи хімічних зв'язків між атомами карбону в головному ланцюгу (одинарні чи кратні зв'язки)?
2. Дайте стисло характеристику гомологічних рядів аліфатичних насичених і ненасичених вуглеводнів за такою схемою: назва гомологічного ряду і загальна формула; родовий суфікс у назвах сполук і назва першого члену гомологічного ряду за тривіальною і систематичною номенклатурою.
3. Викладіть основні положення алгоритму при утворенні назв алканів і циклоalkanів розгалуженої будови, наведіть приклади.
4. На які групи поділяються циклоalkanи залежно від розмірів циклу? Відповідь проілюструйте на прикладі наведених структур, назвіть кожний вуглеводень:

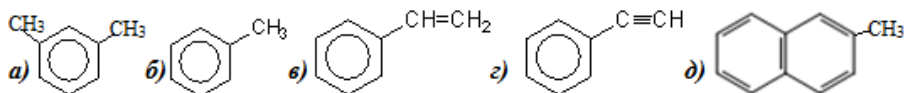


5. Охарактеризуйте хімічні властивості алканів. В які реакції та за яких умов вступають алкани? Охарактеризуйте поняття «гомоліз» і «вільний радикал».

6. Що називається індуктивним ефектом, якими бувають індуктивні ефекти залежно від природи замісника?
7. Розгляньте за стадіями ланцюгові реакції радикального заміщення при галогенуванні алканів.
8. Чим пояснюється селективність реакції бромовання розгалужених алканів?
9. Як алкани реагують на дію окисників?
10. Що таке крекінг? Як проходить крекінг окремих алканів залежно від їх будови і умов проведення процесу?
11. Складіть схему реакції Коновалова для 2,4-диметилгексану. Які продукти найімовірніше будуть утворюватися внаслідок цієї реакції?
12. Перелічте основні способи добування алканів. Відповідь підтвердіть складанням схем відповідних реакцій.
13. Порівняйте швидкість реакцій гідрування алканів нормальної та розгалуженої будови. У чому полягає правило Лебедєва?
14. Складіть схеми реакцій а) Вюрца для суміші бромтану і 2-бромпропану; б) Дюма для 3-метилбутаноату натрію; в) Кольбе для пропанонату натрію.
15. Дайте стислу характеристику хімічних властивостей циклоалканів окремо для малих циклів і нафтенів.
16. Як добувають циклоалкани?
17. Викладіть основні правила для утворення назв ненасичених аліфатичних вуглеводнів з одним подвійним зв'язком у головному ланцюгу, що має нормальну чи розгалужену будову.
18. Які префікси додають до назви алкену, якщо необхідно підкреслити, що він належить до просторових (геометричних) ізомерів? Для відповіді складіть структурні формули просторових ізомерів 4-метилгексену-2 і назвіть їх.
19. Охарактеризуйте хімічні властивості алкенів. У які реакції та за яких умов вступають алкени?
20. Чим пояснити різницю в реакційній здатності насичених і ненасичених аліфатичних вуглеводнів?
21. Складіть схеми таких реакцій за участю пропілену: а) гідрування; б) галогенування; в) гідробромовання (в тому числі і в присутності пероксидних сполук); г) гідратації; д) сульфування; е) нітрування; ж) окиснення калій перманганатом і аргентум (I) оксидом; з) Гарієса; і) полімеризації. Зазначте умов їх перебігу, назвіть продукти.
22. Сформулюйте правило Марковникова, наведіть приклади.
23. Дайте визначення поняттям: полімеризація, полімер, мономер, елементарна ланка, ступінь полімеризації, молекулярна маса полімеру.
24. Охарактеризуйте основні способи добування етилену і його гомологів, складіть відповідні схеми реакцій.
25. Сформулюйте правило Зайцева. Підтвердіть його дію на прикладі реакцій дегідратації 3-метилгексанолу-2 і дегідрогалогенування 2, 5-дибромгептану.
26. На які групи поділяються ненасичені аліфатичні вуглеводні з двома подвійними зв'язками в головному ланцюгу? За якими правилами формуються їх назви? Як називають ненасичені вуглеводні, в будові яких міститься декілька подвійних зв'язків (> 2)? Наведіть систематичні і тривіальні назви дієнових вуглеводнів з такою структурою:



27. Що називається спряженням, енергією делокалізації? Відповідь дайте, спираючись на будову бутадієну-1,3.
28. Охарактеризуйте особливості хімічної активності спряжених алкадієнів.
29. Як проходять реакції полімеризації дієнових вуглеводнів. Що називається сополімеризацією? Наведіть приклади.
30. Наведіть схеми реакцій добування дивінілу різними способами.
31. Які властивості та чому характерні для ацетиленових вуглеводнів?
32. Складіть схему реакції Кучерова для алкінів: ацетилену; 4-метилгексину-1. В якому випадку на першій стадії утворюється первинний енол, а в якому випадку – вторинний?
33. Що називається олігомеризацією? Складіть схему реакції лінійної димерації, циклічної три- і тетрамеризації пропіну, зазначте умови, назвіть продукти.
34. У чому полягають кислотні властивості термінальних алкінів? Складіть рівняння реакцій пропіну з такими реагентами: NaNH_2 ; Cu_2Cl_2 ; Ag_2O .
35. Охарактеризуйте способи добування алкінів. Відповідь підтвердіть відповідними рівняннями реакцій.
36. Які вуглеводні називаються ароматичними, на які групи вони поділяються, які хімічні властивості для них притаманні?
37. Сформулюйте правило ароматичності Хюккеля. Розберіть будову молекули бензену.
38. Що називається коловим спряженням, енергією делокалізації?
39. Як складають назви моно- і поліядерних арєнів? Наведіть систематичні і тривіальні назви ароматичних вуглеводнів з такою структурою:



40. Охарактеризуйте хімічні властивості бензену, наведіть необхідні рівняння реакцій.
41. У чому полягають особливості реакцій заміщення у гомологів бензену?
42. Охарактеризуйте поняття: мезомерний ефект. Наведіть приклади замісників з позитивним мезомерним ефектом і негативним мезомерним ефектом. Як графічно позначається мезомерний ефект? Покажіть на прикладі бензальдегіду, фенолу, карбонової кислоти та її ангідриду.
43. Як впливають електронодонорні та електроноакцепторні замісники на напрямок і швидкість реакцій заміщення за участю гомологів бензену?
44. Як змінюється розподіл електронної густини в бензеновому кільці при наявності замісників? На які типи поділяються замісники залежно від характеру зміщення електронної густини? Який орієнтувальний вплив виявляють замісники кожного типу на напрямок реакцій заміщення у бензеновому кільці?

Тема 10 ОСНОВНІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

1. Найважливіші класи органічних сполук.
2. Галогеновуглеводні .
3. Спирти і феноли.
4. Карбонільні сполуки.
5. Карбонові кислоти .
 - 5.1. Заміщені карбонові кислоти.
 - 5.2. Функціональні похідні карбонових кислот.
 - 5.3. Генетичний зв'язок між карбовими кислотами та їх функціональними похідними.
6. Нітрогенмісні сполуки.

10.1 НАЙВАЖЛИВІШІ КЛАСИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Кожна органічна речовина, молекули якої містять не тільки атоми С і Н, а й функціональні групи, належить до певного класу сполук. Родовою ознакою кожного класу органічних сполук є природа функціональної групи (табл. 10.1). Наприклад, етиловий спирт і етиленгліколь завдяки наявності гідроксильних груп ОН належать до класу *спиртів*:

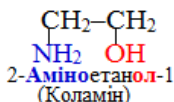


А якщо з такими ж самими вуглеводневими ланцюгами зв'язані не гідроксильні (ОН), а аміногрупи NH₂, то сполуки вже представляють клас *аміносполук*:



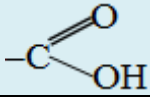
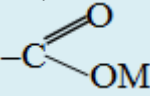
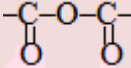
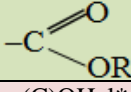
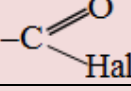
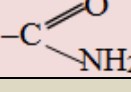
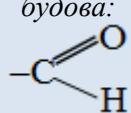


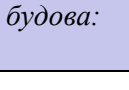
Необхідно до яких ми повернемося пізніше. А поки що з розглянутих прикладів випливає, що клас спиртів за кількістю функціональних груп поділяється на *одноатомні спирти* (до них належить монофункціональна сполука етанол з однією гідроксильною групою ОН) і *багатоатомні спирти* (поліфункціональна сполука етиленгліколь, що має дві такі групи). Аналогічно і клас аміносполук охоплює монофункціональний аміноетан і поліфункціональний діаміноетан.

Постає питання: до якого класу органічних сполук можна віднести *гетеро функціональну* сполуку коламін, яка містить одразу і гідроксильну ОН, і аміногрупу NH₂:



Затверджений правилами IUPAC перелік функціональних груп подається у порядку зменшення їх старшинства (табл. 10.1). Це означає, що віднесення гетерофункціональної сполуки, до складу якої входить декілька різних функціональних груп, до певного класу визначається тією групою, яка розміщується в переліку раніше інших. Тому коламін, в якому старшою є гідроксильна група ОН, належить до класу *спиртів*, а з урахуванням внутрішньородової класифікації – до *заміщених спиртів*.

Таблиця 10.1 – Функціональні групи (у порядку зменшення старшинства)

Функціональна група	Назва групи	Префікс (якщо група поступається старшістю)	Суфікс (якщо група є старшою)	Клас сполук, Загальна формула
$-(C)OON^*$ будова: 	Карбоксильна	–	-ова кислота, -карбонова кислота	Моно- і дикарбонові кислоти $R-COON$, $HOOC-R-COON$
$-COON$		Карбокси-	–	Полікарбонові кислоти $R(COON)_n$
$-SO_3H$	Сульфогрупа	–	-сульфонова кислота	Сульфові кислоти, сульфокислоти. $R-SO_3H$
		Сульфо-	–	Сульфопохідні інших класів органічних сполук
$-(C)OOM^*$ будова: 	Карбоксильна	–	-оат катіона M^+	Солі карбонових кислот $R-COOMe$, $R-COONH_4$
$-COOM$		Металкарбокси- (або амоній-карбокси-)	-карбоксилат катіона M^+	Карбоксилатні похідні
$-(C)O-O-O(C)-^*$ будова: 	Ангідридна	–	-овий ангідрид	Ангідриди кислот $R_1-C(=O)-O-C(=O)-R_2$
$-(C)OOR^*$ будова: 	Естерна	–	-оат**	Естери $R-C(=O)OR$
$-(C)ONal^*$ будова: 	Галоген-ангідридна	–	-оїлгалогенід	Галогенангідриди $R-C(=O)Hal$
$-(C)ONH_2^*$ будова: 	Амідна (карбамідна)	–	-оїламід	Аміди кислот $R-C(=O)NH_2$
$-(C)\equiv N^*$	Ціаногрупа	–	-нітрил	Нітрили $R-C\equiv N$
		Ціано-	–	Ціанопохідні інших класів органічних сполук
$-(C)H=O^*$ будова: 	Карбонільна (альдегідна)	–	-аль	Альдегіди $R-C(=O)H$
$-CH=O$ будова: 		Оксо-	–	Оксопохідні інших класів органічних сполук
$-CHO$ будова: 		Форміл-	-карбальдегід	
$>(C)=O^*$ будова: 	Карбонільна (кетонна)	–	-он	Кетони $R_1-C(=O)-R_2$

>C=O		Оксо-	–	Оксопохідні інших класів органічних сполук
–OH	Гідроксильна	–	-ол,	Спирти R–OH
		Гідрокси-	–	Гідроксипохідні інших класів орг. сполук
		Гідрокси-***	-фенол	Феноли Ar–OH
–SH	Тіольна	Меркапто-	-тіол	Тіоспирти (меркаптани) R–SH
–NH ₂	Аміногрупа	Аміно-	-амін	Аміносполуки R–NH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N
–NO ₂	Нітрогрупа	Нітро-	Суфікси не передбачені	Нітросполуки R–NO ₂
–OC _n H _{2n+1}	Алкоксильна	Алкокси-		Етери R–OC _n H _{2n+2}
–F, –Cl, –Br, –I (–Hal)	Галогени	Фтор-, хлор-, бром-, йод-		Галогенопохідні R–Hal

*Атом карбону в дужках входить до складу головного ланцюгу, саме з нього розпочинається нумерація.

**Перед коренем дається назва радикалу R.

*** Якщо гідроксильна група безпосередньо сполучена з ароматичним кільцем, така сполука належить до класу фенолів, у всіх інших випадках – до класу спиртів.

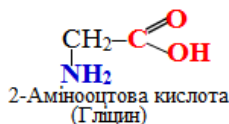
Виходячи з розглянутих прикладів можна зробити загальний висновок:

Для моно- і поліфункціональних сполук, що містять відповідно одну або більше однакових функціональних груп, належить до конкретного класу встановлюється за природою самої групи, а для гетерофункціональних сполук, до складу яких входять декілька різних функціональних груп, – за природою характеристичної групи.

Характеристична група – це старша функціональна група, яка визначає належність гетерофункціональної сполуки до певного класу і відображається у назві речовини.

Зрозуміло, що в моно- чи поліфункціональних сполуках функціональна група одночасно буде і характеристичною.

Характеристична група завжди безпосередньо пов'язана з родопчатковою структурою або навіть входить до її складу. Наприклад, амінокислота гліцин, яка одночасно містить дві функціональні групи – карбоксильну COOH і аміно NH₂:



Родопчатковою структурою для гліцину є оцтова кислота CH₃–COOH, з нею безпосередньо сполучена одна функціональна група (NH₂), а інша (COOH) – входить до її складу. Оскільки старшою є саме карбоксильна група (табл. 10.1), гліцин належить до класу заміщених карбонових кислот.

Наявність функціональної групи відображається у назві сполуки за допомогою префіксів чи суфіксів. Деякі групи позначаються тільки префіксами (галогени, нітро, алкокси), але для більшості передбачені як префікси, так і суфікси.

У гетерофункціональних сполуках лише одна група – старша – позначається суфіксом, а всі інші виносяться на початок назви у вигляді префіксів і перелічуються в алфавітному порядку.

10.2 ГАЛОГЕНОВУГЛЕВОДНІ

Галогеновуглеводні – це функціональні похідні вуглеводнів, в яких один чи декілька атомів водню заміщені атомами галогену.

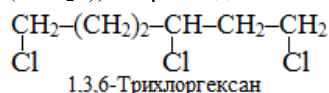
Номенклатура і класифікація. Згідно з замісничовою номенклатурою IUPAC назви галогенопохідних складаються в такій послідовності: спочатку через кому зазначають локанти (номери атомів карбону, з якими сполучені атоми галогену), далі через дефіс – назви галогенів в алфавітному порядку, а потім – родопчаткового вуглеводню. Нумерацію атомів карбону в ланцюгу починають з того боку, до якого ближче знаходиться галоген. Але якщо сполука містить одночасно кратний зв'язок і галоген на однаковій відстані від країв ланцюгу, то нумерувати необхідно так, щоб найменший номер одержав атом карбону при кратному зв'язку (подвійному чи потрійному), а не атом С, сполучений із Hal. Крім того, широко застосовують радикально-функціональні чи тривіальні назви, наприклад (у дужках):



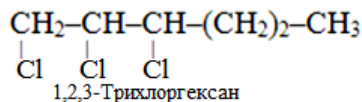
Для галогеноуглеводнів існує декілька класифікацій.

1. За природою галогену розглядають фторо-, хлоро-, бромо-, іодопохідні та змішані галогеноуглеводні.
2. За кількістю атомів галогену бувають моно-, ди-, три-, тетра- і полізаміщені галогенопохідні. При цьому галогеноводні, що містять два чи більше атомів галогену в молекулі бувають такими:

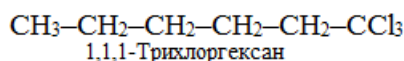
- **ізовані галогенопохідні**, в молекулах яких атоми C, які сполучені з атомами Hal, розділені однією чи декількома метиленовими групами ($-\text{CH}_2-$), наприклад:



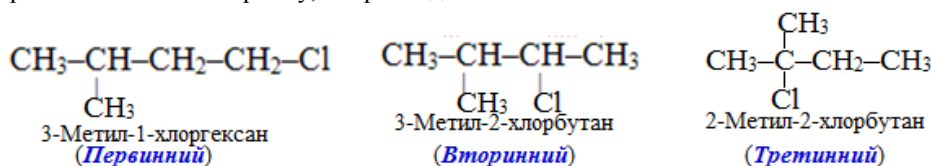
- **віціальні галогенопохідні**, в яких атоми галогенів сполучені з двома чи більше пов'язаними між собою атомами карбону:



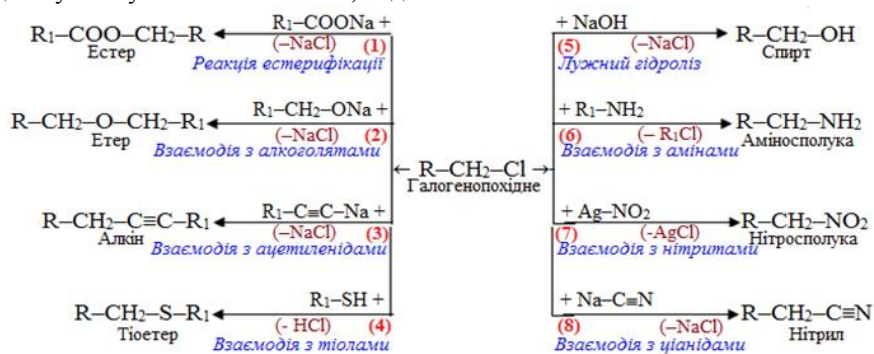
- **геміальні галогенопохідні**, в яких декілька атомів галогену (чи різних галогенів) сполучені тільки з одним атомом карбону:



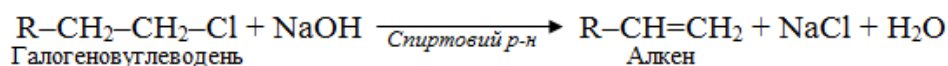
3. Залежно від кількості зв'язків C-C біля атома карбону, з яким сполучений атом галогену, галогеноводні поділяються на: первинні, вторинні і третинні, яких атом галогену сполучений відповідно з первинним, вторинним чи третинним атомом карбону, наприклад:



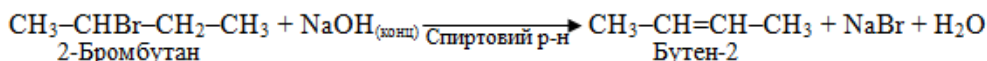
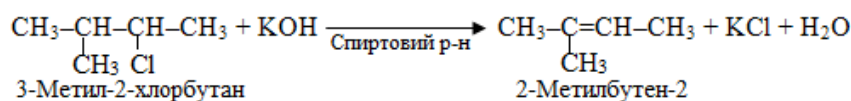
Хімічні властивості галогеноуглеводнів зумовлюються як функціональною групою (Hal), так і будовою вуглеводної частини. Зрозуміло, що кожний галогеноуглеводень залежно від структури карбонового ланцюгу має певні хімічні особливості, притаманні відповідному ряду вуглеводнів (аліфатичні чи ароматичні, насичені чи ненасичені). Проте тут ми зосередимося на стислому огляді властивостей, пов'язаних з функціональною групою. Найбільш характерними для галогенопохідних є реакції заміщення і елімінування – відщеплення атомів Hal. Найважливіші реакції заміщення, при яких відбувається перетворення галогенопохідних у сполуки багатьох класів, подані на схемі:



Процеси елімінування галогенопохідних – це **реакції дегідрогалогенування** (тобто відщеплення атомів Hal і H), які, по-перше, характерні тільки для окремих типів галогеноуглеводнів, а по-друге, можуть проходити різними шляхами залежно від багатьох чинників. На практиці частіше мають справу з реакцією відщеплення, перебіг якої відображається такою загальною схемою:



Необхідно згадати, що дегідрогалогенування моногалогенопохідних проводиться при дії на галогенопохідні *спиртовим розчином* лугу (див. лекцію 9.3.1). У випадку несиметричних галогеноуглеводнів відщеплення атомів Н і Hal від двох сусідніх атомів карбону відбувається згідно з **правилом Зайцева**, наприклад:

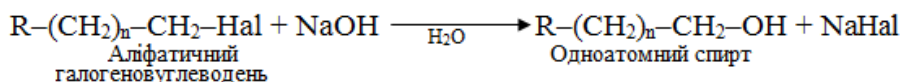


Як впливає з порівняння будови, галогеноуглеводні – це дуже неоднорідний клас органічних сполук, тому відношення різних представників цього класу до одного і того ж реагенту може виявлятися у зовсім несхожих перебігах реакцій. На хімічну активність галогенопохідних впливає багато чинників: природа галогену (F, Cl, Br чи I); розміщення атома Hal в карбоновому ланцюгу (первинний, вторинний чи третинний); кількість атомів Hal та їх взаємне розташування (ізольовані, віцінальні, гемінальні); склад реагенту, яким діють на вихідний галогеноуглеводень; умови проведення реакції (температура, середовище, розчинник).

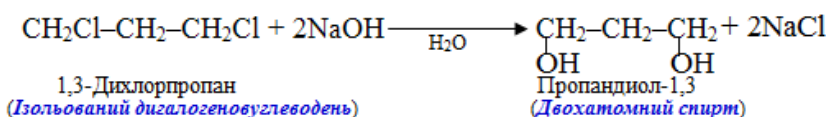
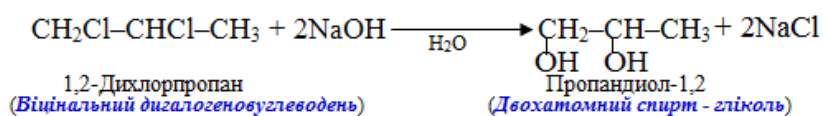
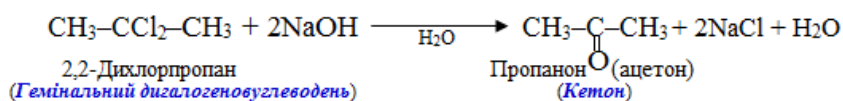
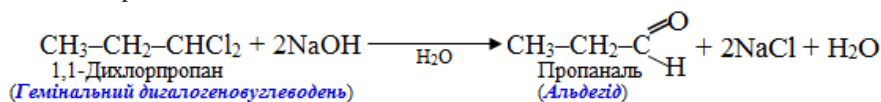
Розбіжність окремих типів галогеноуглеводнів у хімічних властивостях вимагає навести ще одну класифікацію. З точки зору хімічної активності, зумовленою типом гібридизації атома карбону, зв'язаного з галогеном (C-Hal), та будовою ланцюгу галогенопохідні умовно поділяють на певні групи:

I. Аліфатичні галогеноуглеводні складу R-(CH₂)_n-CH₂-Hal, в яких атом галогену безпосередньо сполучений із sp³-гібридизованим атомом С, а основний ланцюг може бути насиченим чи ненасиченим. Однак якщо молекула містить кратний зв'язок, то в галогенопохідному цієї групи він повинен розділятися з атомом Hal двома чи більше метиленовими групами (-CH₂)_n, де n ≥ 2.

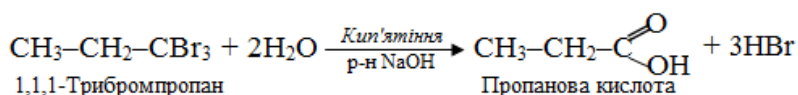
Для ілюстрації хімічних властивостей аліфатичних галогенопохідних розглянемо **реакції лужного гідролізу** (взаємодія з водним розчином лугу), які мають дуже важливе значення в органічному синтезі і залежно від будови аліфатичного галогеноуглеводню дають можливість одержувати сполуки різних класів. Монозаміщені галогенопохідні приводять до утворення одноатомних спиртів, що містять тільки одну групу OH:

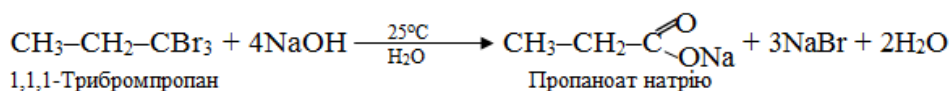


Цікаво поведуть себе в реакціях лужного гідролізу полігалогенопохідні з двома чи більше атомами галогену. Так, склад продуктів лужного гідролізу **дигалогеноуглеводнів** залежить від взаємного розміщення атомів Hal: **гемінальні** дигалогенопохідні дають карбонільні сполуки (альдегіди чи кетони), а **віцінальні та ізольовані** – двохатомні спирти:



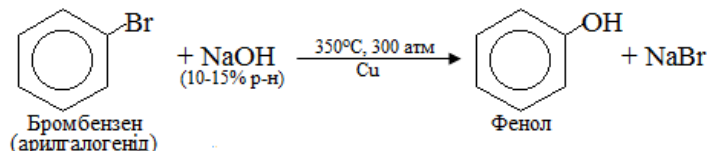
Гемінальні **тригалогеноуглеводні** при гідролізі можуть перетворюватися на відповідні карбонові кислоти чи їх солі:



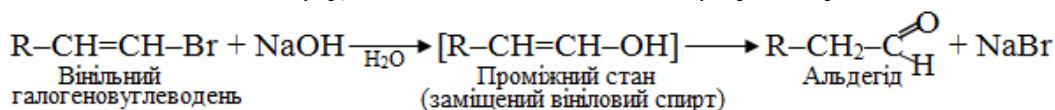


2. **Ароматичні галогеновуглеводні** (Ar-Hal, наприклад C₆H₅-Cl) і **вінільні галогеновуглеводні** (CH₂=CH-Hal або R-CH=CH-Hal), в яких атом галогену сполучений з sp²-гібридизованим атомом карбону, що входить до складу бензенового кільця в ароматичних галогеновуглеводнях чи аліфатичного ланцюгу в вінільних галогеновуглеводнях. Незважаючи на велику відмінність в будові молекул, вони об'єднані в одну групу, оскільки характеризуються подібною реакційною здатністю і за звичайних умов не вступають в реакції заміщення та елімінування, які легко проходять із галогенопохідними інших груп.

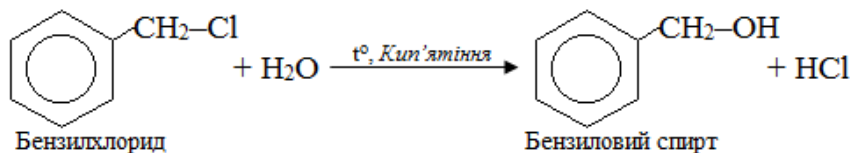
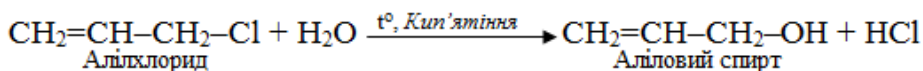
Арилгалогеніди навіть при тривалому кип'ятінні з водним розчином лугу не гідролізуються, однак за жорстких умов (підвищені температура, тиск і обов'язково – каталізатор) дають феноли:



Вінільні галогенопохідні важко піддаються лужному гідролізу, внаслідок якого на початковому етапі утворюються похідні вінілового спирту, які надзвичайно швидко ізомеризуються у відповідні альдегіди:



3. **Алільні галогеновуглеводні** (R-CH=CH-CH₂-Hal) і **бензильні галогеновуглеводні** (C₆H₅-CH₂-Hal), в яких атом Hal через одну метиленову групу (-CH₂-) сполучений з алільним (R-CH=CH-) чи фенільним (C₆H₅-) радикалом. Ці галогеновуглеводні розглядаються разом завдяки однаковій хімічній поведінці галогену в багатьох хімічних реакціях, незважаючи на відмінності будови вуглеводневих складових. У хімічному відношенні алільні та бензильні галогеновуглеводні надзвичайно легко вступають в реакції заміщення. Так, вони можуть гідролізуватися навіть у відсутності лугу – просто при кип'ятінні з водою, наприклад:



10.3 СПИРТИ І ФЕНОЛИ

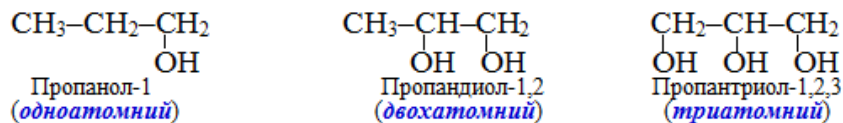
Спирти – це похідні аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів, в яких один чи декілька атомів гідрогену заміщені гідроксильними групами.

Особливо важливе значення серед спиртів мають **алканоли** – похідні алканів, аліфатичні насичені одноатомні спирти, що утворюють гомологічний ряд загального складу C_nH_{2n+1}OH.

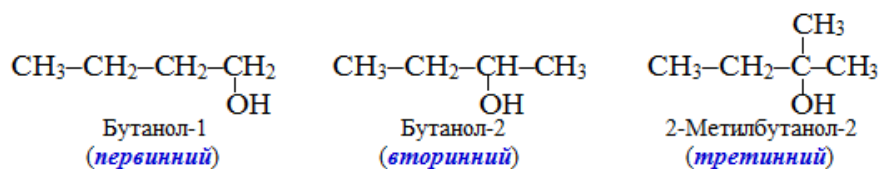
Сполуки, в яких гідроксил безпосередньо сполучений з бензеновим кільцем, належать до класу **фенолів**, а сполуки, в яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з sp²-гібридизованим атомом карбону при подвійному зв'язку, називаються **еноли**, хоча для них більш поширеною є назва **вінілові спирти**.

Класифікація і номенклатура спиртів. Спирти поділяють на окремі типи залежно від характерних ознак і структурних особливостей.

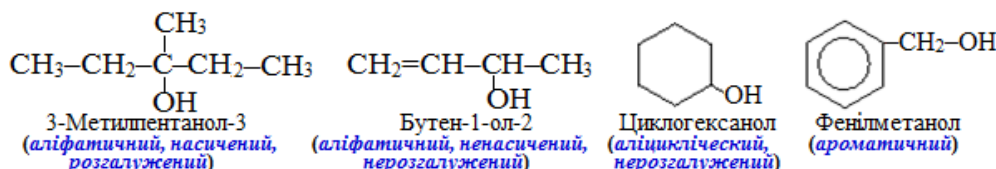
1. За кількістю гідроксильних груп спирти бувають: **одноатомними**, що містять одну гідроксильну групу, і **багатоатомними**, в яких гідроксильних груп може бути дві та більше, наприклад:



2. Залежно від природи атома карбону, з яким сполучена гідроксильна група, розглядають такі спирти: **первинні**, якщо гідроксил пов'язаний з первинним атомом карбону, **вторинні** та **третинні**, в яких група -OH сполучена відповідно з вторинним і третинним атомом карбону, наприклад:



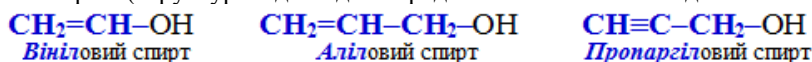
3. За будовою карбонового ланцюгу спирти поділяються на групи: *аліфатичні*, які можуть мати нормальну чи розгалужену будову, бути насиченими чи ненасиченими; *аліциклічні*, в яких гідроксильна група пов'язана безпосередньо з циклом; *ароматичні*, в яких гідроксил відділений від бензенового кільця однією чи двома метиленовими групами ($-\text{CH}_2-$), наприклад:



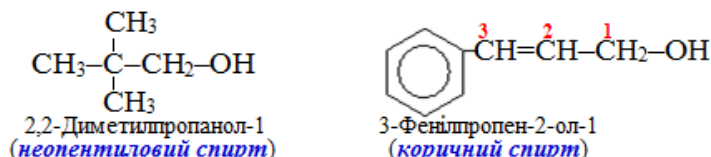
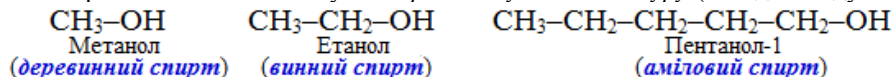
Згідно із *замісничовою номенклатурою IUPAC* назви спиртів складають із назви родопочаткового вуглеводню з додаванням суфікса *-ол*, після якого через дефіс зазначається номер атома карбону, пов'язаного з групою $-\text{OH}$. Нумерацію починають з того краю карбонового ланцюгу, до якого ближче знаходиться гідроксильна група, наприклад:



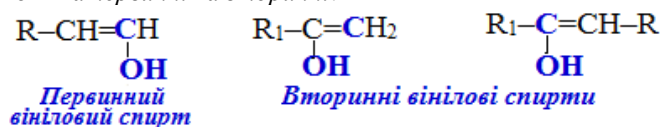
За *радикально-функціональною номенклатурою IUPAC* назви спиртів утворюють від назви відповідного радикалу, сполученого з гідроксильною групою, з додаванням слова *спирт*, як це показано на прикладі ненасичених спиртів (структура відповідного радикала і його назва виділені синім):



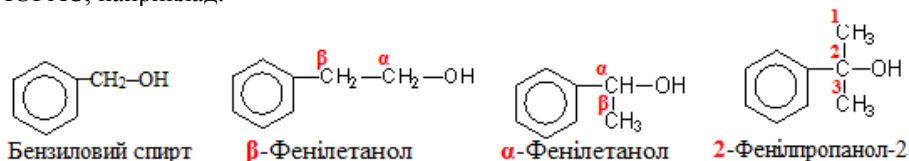
Для деяких спиртів частіше застосовують *тривіальну номенклатуру* (наведена в дужках):



Ненасичені одноатомні спирти містять у ланцюгу одночасно і гідроксильну групу, і кратний зв'язок – один чи декілька. Найважливішими з них є спирти етиленового ($\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$) і ацетиленового рядів ($\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{OH}$). Окреме місце займають **еноли**, або **вінілові спирти**, в яких sp^2 -гібридизований атом С при подвійному зв'язку сполучений із гідроксильною групою. Родопочатківцем гомологічного ряду енолів є *вініловий спирт* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OH}$. Еноли поділяють на *первинні* та *вторинні*:



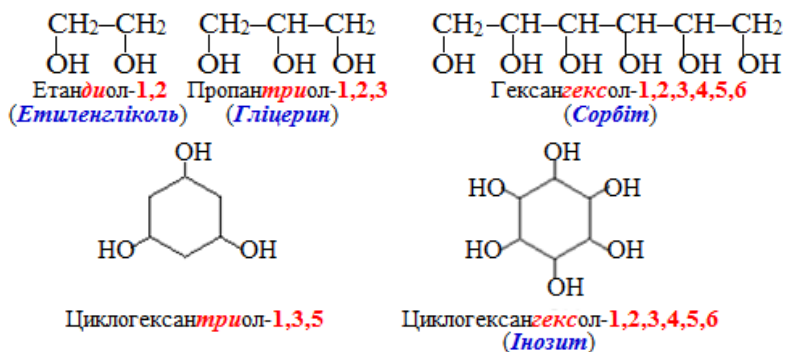
Ароматичні спирти, або **ареноли** – це похідні аліфатичних спиртів, в яких атом водню в α - чи β -положенні заміщений на бензенове кільце. Першим членом гомологічного ряду є бензиловий спирт ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$). Назви ароматичних спиртів утворюються згідно із замісничовою чи радикально-функціональною номенклатурою IUPAC, наприклад:



Як випливає із наведених прикладів, ароматичні спирти бувають *первинними* (бензиловий спирт, метилбензиловий і β -фенілетанол), *вторинними* (α -фенілетанол) і *третинними* (2-фенілпропанол-2).

Багатоатомні спирти містять декілька гідроксильних груп. Залежно від кількості гідроксилів багатоатомні спирти бувають ди-, три- і поліатомними, а за будовою карбонового скелета – аліфатичними і карбоциклічними.

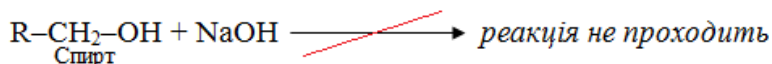
Номенклатура спиртів. Згідно із замісничовою номенклатурою IUPAC назви багатоатомних спиртів утворюються шляхом додавання до назви відповідного вуглеводню закінчення *-ол*, перед яким записують скорочений грецький числівник (*ди-, три-, тетр-, пент-, гекс-*), що вказує на кількість гідроксильних груп, а після нього через дефіс – номери атомів карбону, сполучених з групами OH. Більшість багатоатомних спиртів з чотирма і більше гідроксилами мають *тривіальні назви*, які найчастіше є похідними від назв вуглеводів, при відновленні яких вони утворилися, наприклад:



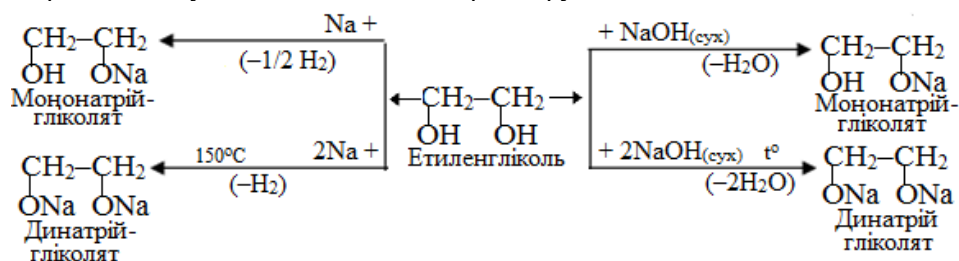
Хімічні властивості спиртів, як і представників будь-якого класу органічних сполук, пов'язані з їх будовою і взаємним впливом вуглеводневої частини і функціональної групи (однієї чи декількох). За рахунок структури карбонового ланцюгу спирти здатні вступати в реакції, характерні для відповідних вуглеводнів, а за рахунок гідроксильної підгрупи – в реакції заміщення та відщеплення. Схильність до таких реакцій пояснюється полярністю зв'язків C–O і O–H, яка забезпечує можливість їх розриву. Полярність зв'язку O–H зумовлює дуже слабкі кислотні властивості. Кислотні властивості одноатомних спиртів настільки незначні, що вони здатні реагувати тільки з активними металами (переважно лужними і лужноземельними) з утворенням твердих солеподібних речовин, які належать до класу **алкоголяти** (або **алкоксиди**):



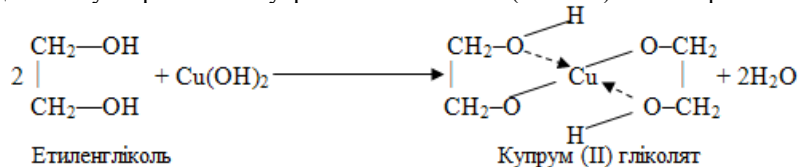
Але при цьому одноатомні спирти не взаємодіють ні з основними оксидами, ні з солями слабких кислот, ні навіть з лугами

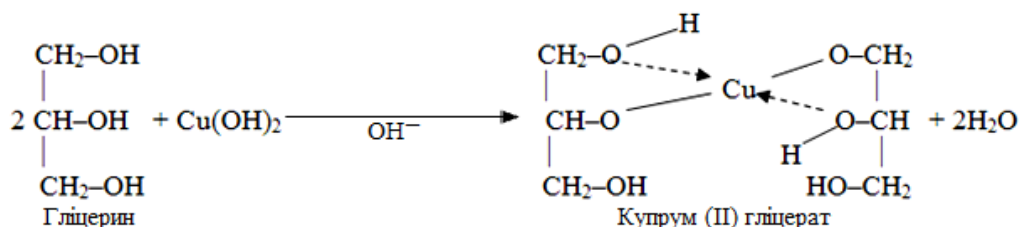


У багатоатомних спиртах на відміну від одноатомних завдяки взаємному впливу гідроксильних груп кислотні властивості виражені сильніше, тому вони можуть взаємодіяти не тільки з активними металами, але і з безводними лугами. При цьому залежно від типу і умов реакції, а також від природи і кількості реагенту взаємодія може проходити за участю однієї чи всіх гідроксогруп:

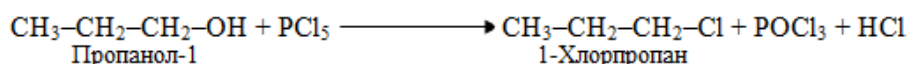
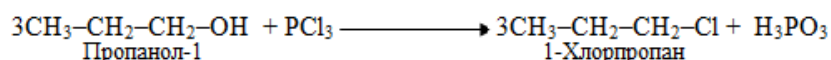
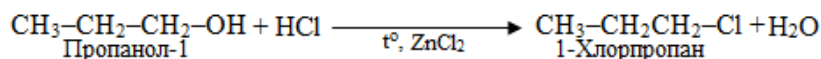


На кислотних властивостях базується **якісна реакція багатоатомних спиртів** з купрум (II) гідроксидом, внаслідок якої утворюється внутрішньокмплесні (хелатні) солі яскраво синього забарвлення:

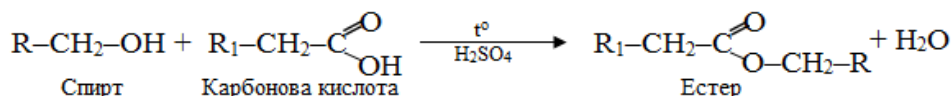




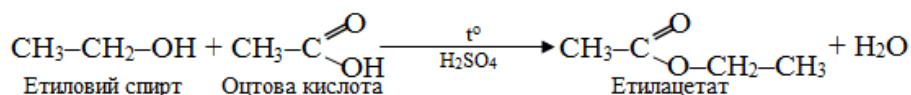
Серед реакцій заміщення необхідно відмітити перехід від спиртів до галогенопохідних, який інколи здійснюють при взаємодії з гідрогенгалогенідами HNaI, але частіше – з іншими реагентами (тіонілгалогенідами SOHal₂, галогенідами фосфору):



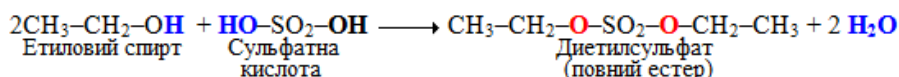
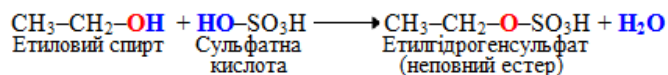
Ще одним важливим процесом заміщення є здатність вступати в **реакцію естерифікації** – так називається **взаємодія спиртів з мінеральними чи карбоновими кислотами** з утворенням нового класу сполук – **естери**, до складу яких входить вуглеводневий радикал спирту R–OH і кислотний залишок карбонової кислоти R–COOH чи мінеральної кислоти HAn. Залежно від цього склад естеру виражається відповідними загальними формулами R₁–COO–R і R–O–An. З карбоновими кислотами естерифікація проходить в підкислених розчинах, що містять H⁺, тобто при наявності каталітичної кількості сильної мінеральної кислоти (найчастіше сульфатної) згідно зі схемою:



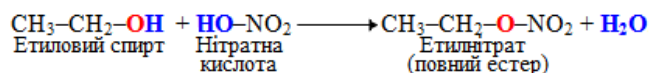
У широкому значенні **реакція естерифікації** (від грецького *aither* – естер і *facio* – виробляти) – це взаємодія не тільки між кислотою і спиртом, але і між їх похідними (наприклад, алкоголем і ангідридом карбонової кислоти), однак головною ознакою реакції естерифікації є обов'язкове утворення естеру, наприклад:



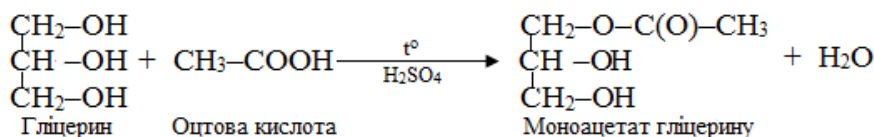
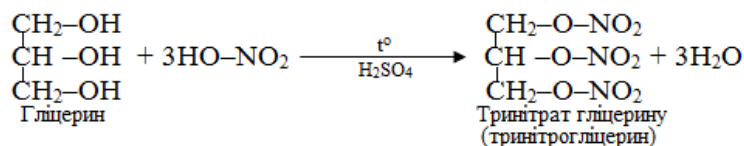
Естерифікація одноатомних спиртів з багатоосновними мінеральними кислотами приводить до утворення **неповних** або **повних естерів**, як показано на прикладі взаємодії етанолу з сульфатною кислотою (формулу H₂SO₄ у рівняннях органічних реакцій найчастіше записують у вигляді **HO–SO₃H** чи навіть так **HO–SO₂–OH**):



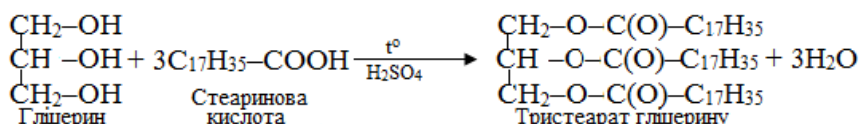
З одноосновними кислотами спирти одразу утворюють повні естери:



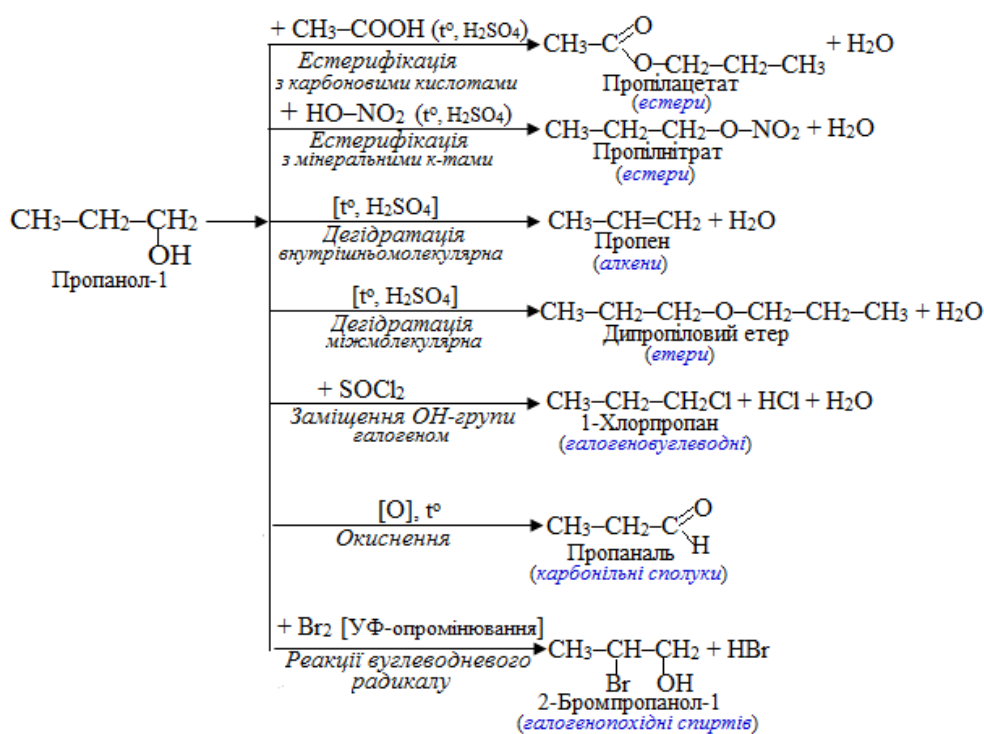
У реакцію естерифікації з мінеральними і карбоновими кислотами вступають і багатоатомні спирти, утворюючи повні та неповні естери, наприклад:



Естери, утворені триатомним спиртом гліцерином і вищими карбоновими кислотами, називаються **жири**, наприклад:



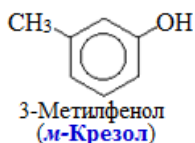
Узагальнюючи розглянуті властивості, можна звести найбільш характерні для спиртів реакції у вигляді схеми, де під структурними формулами продуктів зазначені класи сполук, в які перетворюються насичені одноатомні спирти внаслідок наведених реакцій:



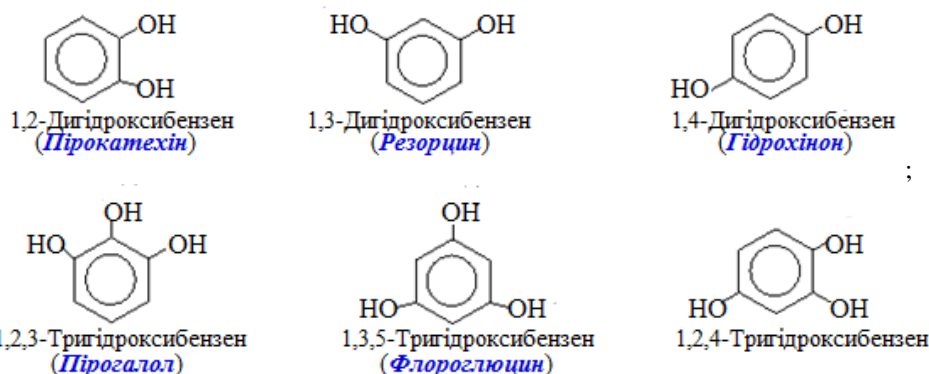
Феноли – це ароматичні киснегенвісні сполуки, в яких гідроксильна група безпосередньо сполучена з бензеновим кільцем.

Класифікація і номенклатура фенолів. Залежно від кількості гідроксильних груп феноли поділяються на **одноатомні** та **багатоатомні**, в яких може міститися від двох до шести груп OH, а за кількістю кілець – на **моноядерні**, які мають одне бензенове кільце, і **поліядерні** з декількома кільцями.

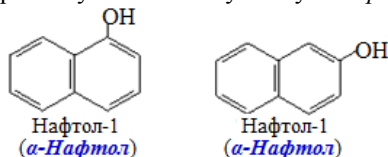
Назви одноатомних фенолів утворюються на основі родопочаткової структури – самого фенолу, однак для більшості з них використовуються тривіальні назви, затверджені правилами IUPAC, наприклад, фенол інакше називають **карболовою кислотою**. Наступний член гомологічного ряду фенолів має назву **крезол** і утворює три ізомери:



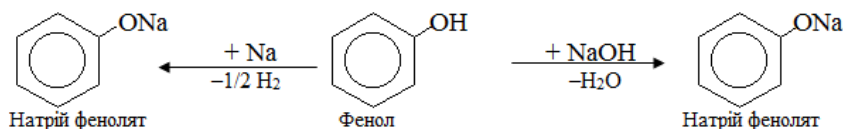
Двохатомні і триатомні феноли теж називають переважно за тривіальною номенклатурою, наприклад:



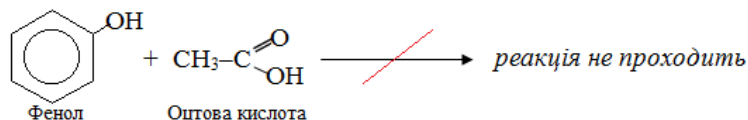
Для поліядерних фенолів використовують загальну назву – *нафтоли*, які утворюють два ізомери:



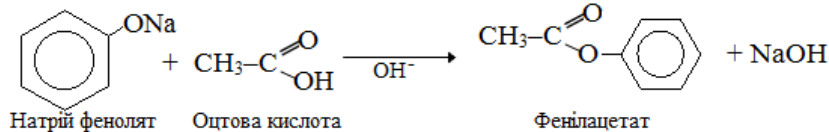
Хімічні властивості фенолів. Як впливає із будови, реакційними центрами у фенолах є гідроксильна група і ароматичне кільце, які виявляють взаємний вплив один на одного. Фенільний радикал ($-C_6H_5$) відтягує на себе електронну густину групи OH, тому зв'язок C–O стає міцнішим і коротшим порівняно з аналогічним зв'язком у спиртах, а зв'язок O–H, навпаки, – помітно поляризується. Внаслідок цього, з одного боку, для фенолів не характерні реакції, що супроводжуються розривом зв'язку C–O, а з іншого, – кислотні властивості виражені сильніше порівняно з спиртами, тому феноли взаємодіють *не тільки з активними металами, але і з лугами*, утворюючи новий клас сполук – **феноляти** (або **феноксиди**).



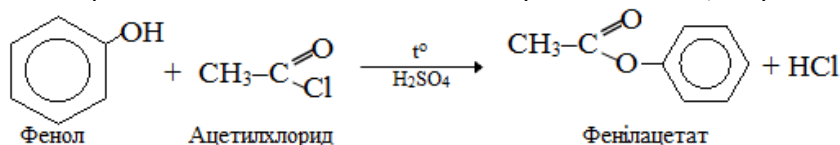
Зміцнення зв'язку O–H перешкоджає взаємодії фенолів безпосередньо з карбоновими кислотами:



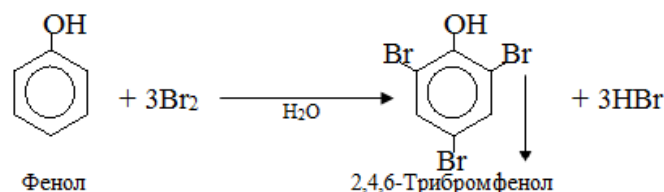
Але в сильно лужному середовищі, в якому феноли швидко перетворюються на феноляти ($C_6H_5-OH \rightarrow C_6H_5-ONa$), реакція естерифікації може відбуватися, наприклад:



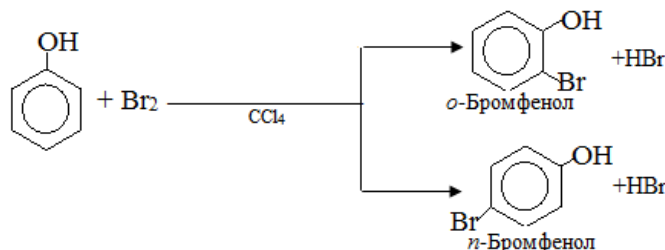
Однак на практиці естерифікацію фенолів проводять тільки з ангідридами чи галогенангідридами кислот в лужному середовищі чи при додаванні невеликої кількості мінеральної кислоти, наприклад:



Оскільки фенольна гідроксильна група є сильним активуючим електронодорним замісником I-го роду і виявляє позитивний мезомерний ефект $+M$, вона полегшує і прискорює реакції заміщення, які проходять по *орто*- і/чи *пара*-положенням. Так, на відміну від бензену галогенування фенолу відбувається виключно легко вже при кімнатній температурі. Реакція з бромною водою – це **якісна реакція на феноли**, ознакою якої є випадіння білого кристалічного осаду:



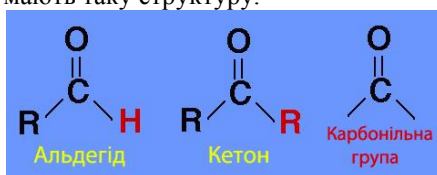
Однак необхідно знати, що в неполярних чи малополярних розчинниках галогенування дає суміш *o*- і *n*-ізомерних продуктів:



10.4 КАРБОНІЛЬНІ СПОЛУКИ

Карбонільні сполуки, або **оксосполуки** – це органічні речовини, що містять в молекулі характеристичну карбонільну групу (або оксогрупу) >C=O.

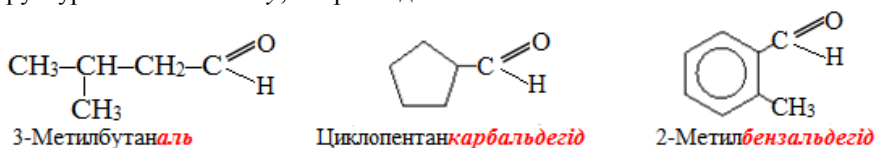
Залежно від розміщення карбонільної групи >C=O у карбонівому ланцюгу оксосполуки поділяються на два типи – альдегіди і кетони, що мають таку структуру:



Класифікація і номенклатура оксосполук. Залежно від будови вуглеводневого радикала карбонільні сполуки поділяються на гомологічні ряди: *аліфатичні*, які мають незамкнутий карбонівий ланцюг і бувають насиченими і ненасиченими, лінійними чи розгалуженими; *аліциклічні* – оксосполуки з замкнутим карбонівим ланцюгом; *ароматичні*, в якому атом карбону оксогрупи безпосередньо сполучений з бензеновим кільцем; *змішані ароматично-аліфатичні*.

Альдегіди – це сполуки, в яких карбонільна група сполучена з вуглеводневим радикалом і атомом гідрогену і знаходиться у крайньому положенні ланцюга.

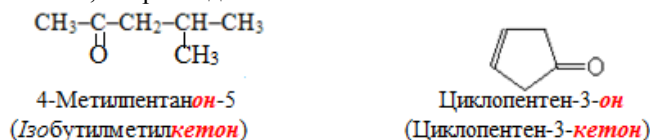
Назви аліфатичних і аліциклічних альдегідів згідно із замісничовою номенклатурою IUPAC утворюються шляхом додавання суфікса *-аль* чи *-карбальдегід* до назви вихідного вуглеводню, в якому атоми карбону нумерують, починаючи з карбонільної групи; назви ароматичних альдегідів походять від родопчаткової структури – *бензальдегід*, наприклад:



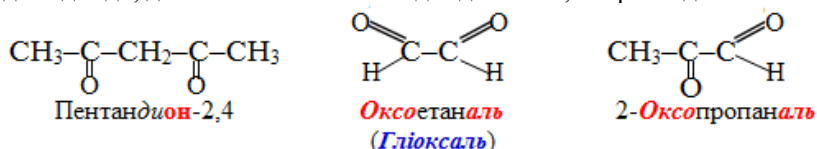
Однак для карбонільних сполук (в основному для альдегідів, але й для деяких кетонів) поширенішою є тривіальна номенклатура (табл. 10.2).

Кетони – це сполуки, в яких карбонільна група сполучена з двома вуглеводневими радикалами. Назви кетонів складаються за чи

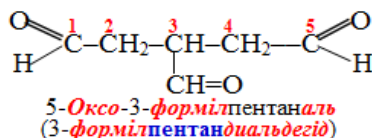
Відповідно до замісничової номенклатури IUPAC до назви головного карбонівого ланцюгу, до складу якого входить кетонна карбонільна група, додають суфікс *-он*; при цьому нумерація атомів С починається з того краю, до якого ближче карбонільна група. А при використанні радикально-функціонального методу номенклатури перелічують в алфавітному порядку вуглеводневі радикали, сполучені з карбонільною групою, після цього додають закінчення *-кетон*, наприклад:



Карбонільні сполуки можуть бути і *поліфункціональними*, тобто містити не одну, а дві чи більше карбонільних груп: діальдегіди, дікетони та змішані альдегідокетони, наприклад:



Якщо сполука містить альдегідну карбонільну групу ($-\text{CH}=\text{O}$), атом С якої не входить до складу карбонового ланцюгу, то для її позначення використовують префікс *форміл-* (табл. 10.2), наприклад:

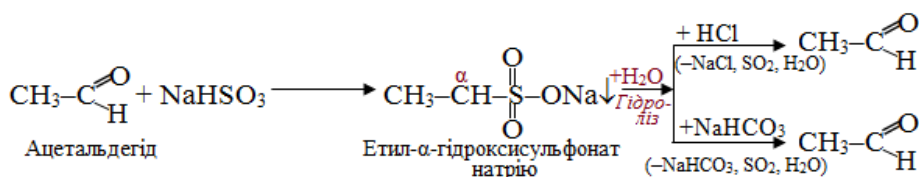


Таблиця 10.2 – Номенклатура карбонільних сполук

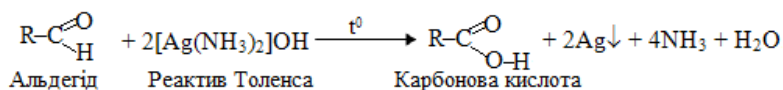
СТРУКТУРА	Номенклатура	
	Замісникова IUPAC	ТРИВІАЛЬНА
Альдегіди		
$\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{O}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	Метаналь. Етаналь. Пропаналь. Бутаналь. 2-Метилбутаналь. Пентаналь. Гексаналь. Пропеналь. 2-Метилпропеналь. Буген-2-аль. Бензальдегід. 2-Феніленаталь. 3-Фенілпропеналь.	Формальдегід, мурашиний. Оцетальдегід. Пропіоновий. Масляний. Ізомаляний. Валеріановий. Капроновий. Акролеїн, акриловий. Метакриловий. Кротоновий. Бензойний. Фенілоцтовий. Коричний.
КЕТОНИ		
$\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	Пропанон. Бутанон. Бензофенон. Ацетофенон.	Ацетон, диметилкетон. Етилметилкетон. Дифенілкетон. Метилфенілкетон.

Хімічні властивості карбонільних сполук. Реакції, пов'язані з особливостями будови карбонового ланцюга, певною мірою повторюють реакції відповідних вуглеводнів. А серед реакцій, зумовлених функціональною групою ($>\text{C}=\text{O}$), більш характерними є реакції приєднання, окиснення, перегрупування тощо.

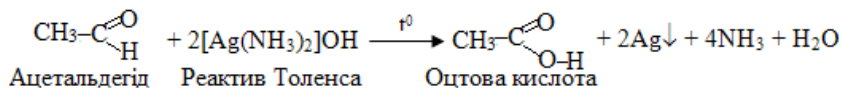
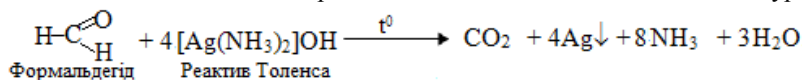
1. *Якісні реакції на оксогрупу*, найважливішою з яких є взаємодія карбонільних сполук із насиченим розчином натрій гідросульфїту NaHSO_3 . Внаслідок реакції утворюються білі кристалічні осадки – *гідросульфїтні похідні* оксополук, або α -гідроксисульфонати натрію, які легко гідролізуються водою в підкислених чи слабколужних розчинах, наприклад:



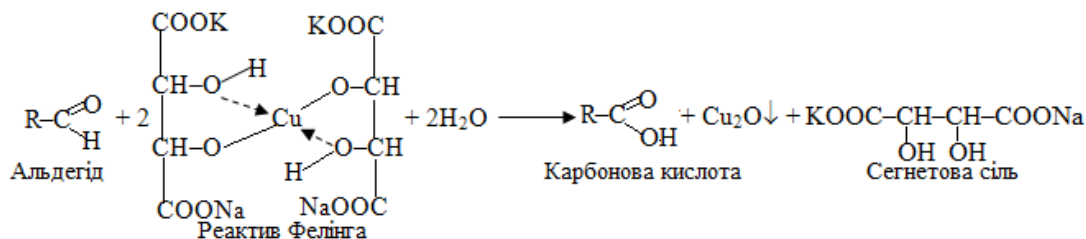
Серед інших якісних реакцій слід назвати якісну реакцію на *альдегідну* оксогрупу, що базується на її відновлювальній здатності. Існує декілька відомих якісних реакцій, в яких застосовуються різні реагенти, наприклад, взаємодія альдегідів з *реактивом Толенса* (так називають амоніачний розчин аргентум (I) оксид у вигляді аміачного комплексу) дає яскраву **реакцію срібного дзеркала**:



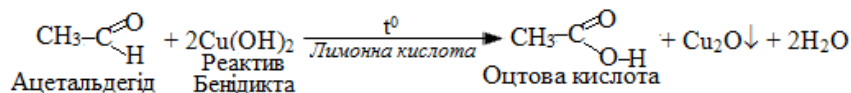
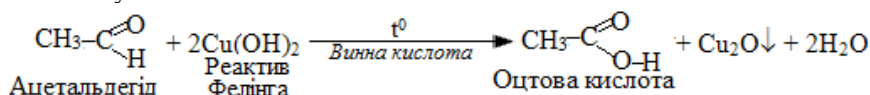
Внаслідок реакції поверхня розчину і стінки посудини покриваються дзеркальною срібною плівкою – ось чому взаємодія альдегіду з амоніачним розчином аргентум (I) оксиду одержала назву **реакції срібного дзеркала**, при якій альдегіди окислюються до карбонових кислот. Єдиним винятком є мурашиний альдегід:



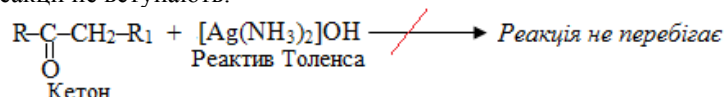
Відомими також є якісні реакції на альдегідну оксогрупу з *реактивом Фелінга* (комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$ із сегнетовою сіллю – змішаною калієво-натрієвою сіллю винної кислоти) і *реактивом Бенедикта* (цитратний комплекс $\text{Cu}(\text{OH})_2$ з лимонною кислотою). Внаслідок обох реакцій утворюється червоний осад Cu_2O , тому їх називають **реакції мідного дзеркала**. Наприклад, загальна схема реакції Фелінга:



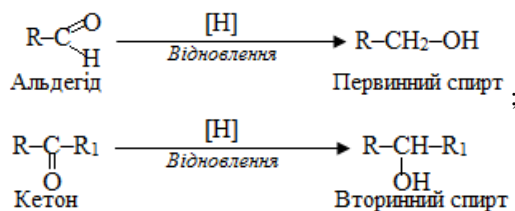
Для спрощення запису схеми реакції мідного дзеркала при взаємодії альдегідів із реактивом Фелінга і реактивом Бенедикта записують так:



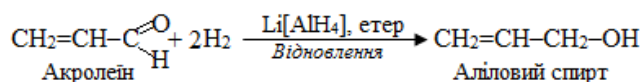
Кетони в такі реакції не вступають:



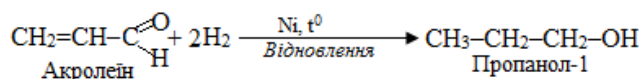
2. *Реакції приєднання*, серед яких типовими реакціями є відновлення воднем (каталітичне *гідрування*) чи іншими відновниками, в результаті яких альдегіди перетворюються в первинні спирти, а кетони – у вторинні:



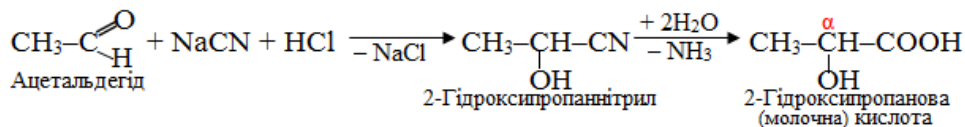
Каталітичне *гідрування* проводиться за жорстких умов (t^0 , P, kat), тому у випадку ненасичених оксисполук відновлюється не тільки карбонільна група $>\text{C}=\text{O}$, але і кратні зв'язки ($>\text{C}=\text{C}<$ і $-\text{C}\equiv\text{C}-$), а у випадку гетерофункціональних сполук – деякі функціональні групи (наприклад, ціаногрупа $-\text{CN}$, нітрогрупа $-\text{NO}_2$, карбоксильна група $-\text{COOR}$). При необхідності селективного відновлення виключно карбонільної групи як відновник використовують алюмогідрид літію $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ чи борогідрид натрію $\text{Na}[\text{BH}_4]$ у неполярних розчинниках. Для спрощення в рівнянні реакції реагентом записують H_2 замість формули відновника $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, наприклад:



Для порівняння наведемо реакцію каталітичного гідрування воднем цієї самої вихідної сполуки:

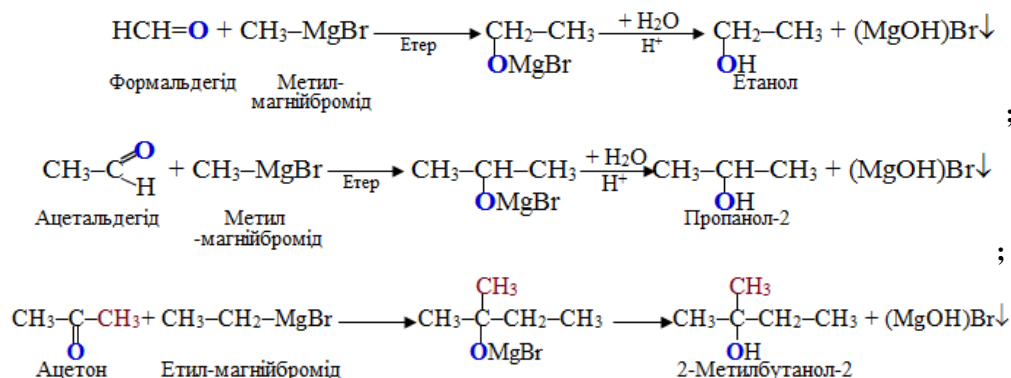


Приєднання ціаногрупи $-\text{CN}$ при взаємодії з ціанідами (солями синільної кислоти HCN) закінчується утворенням гідроксинітрилів і дозволяє збільшити довжину карбонового ланцюгу на один додатковий атом C ; при цьому одержані гідроксинітрили, здатні гідролізуватися в кислому середовищі до α -гідроксикарбонових кислот:

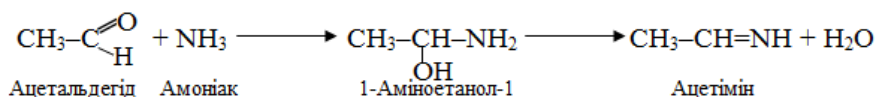


Особливого значення має взаємодія оксосполук з магнійорганічними сполуками (так звані **реактиви Гриньяра**). Такі реакції є універсальним способом синтезу спиртів. При цьому із формальдегіду одержують первинні спирти, з інших альдегідів – вторинні, а з кетонів - третинні:

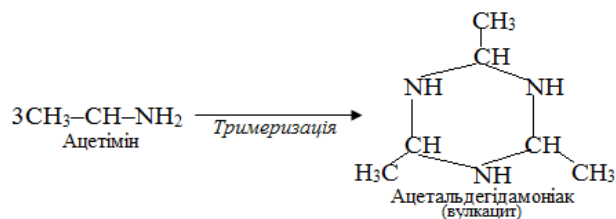
наприклад:



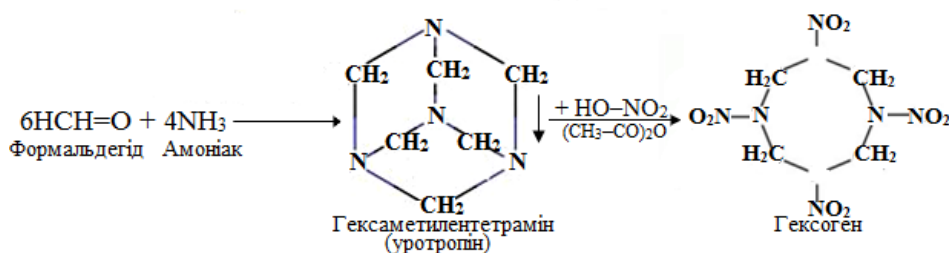
3. Реакції приєднання-відщеплення. Як приклад розглянемо взаємодію з амоніаком, при якій на першій стадії відбувається приєднання NH_3 і утворення гемінального аміноспирту, а на другій – відщеплення води і утворення сполуки класу **імін**, або **основа Шиффа**, що містить у головному ланцюгу іміногрупу $>\text{C}=\text{NH}$, наприклад:



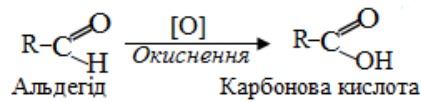
До речі, ця група реакцій має велике практичне значення завдяки схильності утворених амінів до надзвичайно легкої **тримеризації** – сполучення трьох молекул в один шестичленний цикл. Так, внаслідок тримеризації ацетіміну одержують вулканіт, який широко застосовується при вулканізації каучуків у гумовій промисловості:



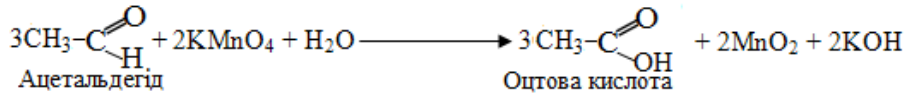
А кінцевий продукт взаємодії формальдегіду з NH_3 дає уротропін – кристалічну сполуку, що за своєю будовою нагадує структуру алмаза. Уротропін використовують як антисептичний засіб, а також як основу для одержання сильної вибухівки – гексогену. Сумарно процес зображують схемою:



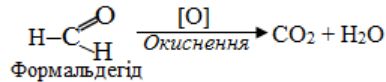
4. Реакції окиснення частково вже згадувалися при розгляді якісних реакцій альдегідів. При окисненні альдегідів утворюються карбонові кислоти з тією самою кількістю атомів C у ланцюгу,



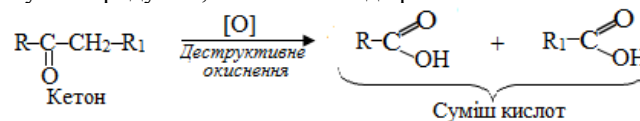
Наприклад, оцтовий альдегід внаслідок окиснення перетворюється в оцтову кислоту:



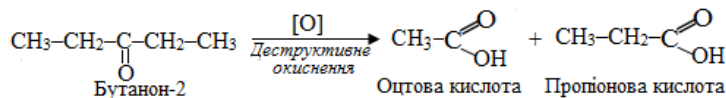
Із загальної закономірності вибивається мурашиний альдегід, який при окисненні як правило, перетворюється не у карбонову кислоту, а в карбон (IV) оксид.



Кетони на відміну від альдегідів важко піддаються окисненню, для якого необхідно створювати досить жорсткі умови. Причому окиснення кетонів проходить деструктивно, супроводжується розривом зв'язків у карбоновому ланцюгу і дає суміш продуктів, які належать до різних класів:

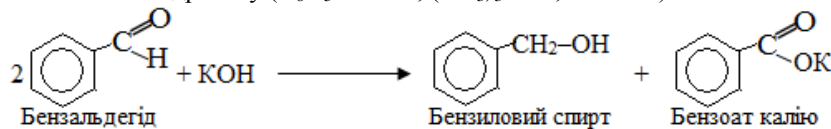


Наприклад:

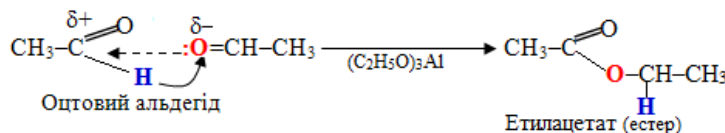


5. *Диспропорціонування альдегідів.* За певних умов окремі альдегіди здатні диспропорціонувати, внаслідок чого частина молекул окислюється, а інша – відновлюється.

- **Реакція Канніцаро** проходить у сильно лужному середовищі з альдегідами, які в α -положенні не мають рухливого атома гідрогену ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{O}$, $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{O}$, $\text{HCHO}=\text{O}$):

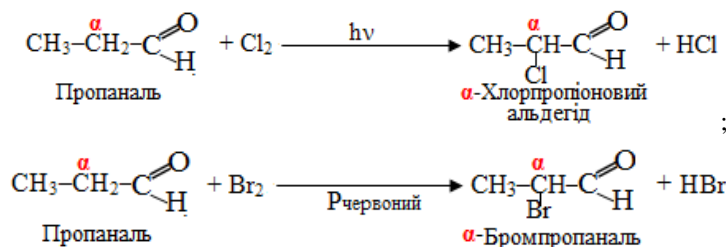


- **Реакція Тіщенко** (або *естерна конденсація альдегідів*) каталізується алкоголямию алюмінію (наприклад, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}$) у неводному середовищі:

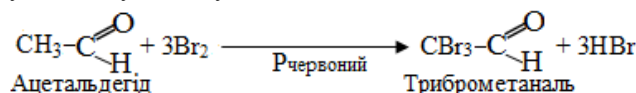


6. *Реакція вуглеводневого радикала.* Характер реакцій, що проходять у радикалі, залежить від природи хімічних зв'язків між атомами С і будови карбонового скелету.

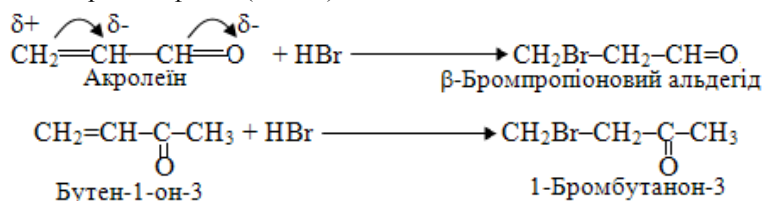
Насичені карбонільні сполуки вступають у реакції радикального заміщення атомів Н при sp^3 -гібризованому карбоні, причому ці реакції найчастіше відбуваються в α -положенні відносно карбонільної групи. Наприклад, при галогенуванні, що відбувається за різних умов, утворюються α -галогенопохідні оксисполук:



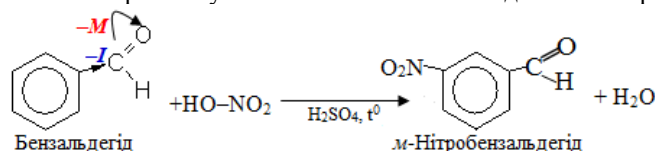
При надлишку галогену можуть заміщуватися усі атоми Н в α -положенні:



Ненасичені карбонільні сполуки виявляють здатність до реакцій приєднання за місцем кратного зв'язку в карбонівому ланцюгу. Необхідно пам'ятати, що приєднання несиметричних полярних молекул типу Н-Х до α, β -подвійного зв'язку ненасичених оксосполук проходить *проти правила Марковнікова*, оскільки карбонільна група виявляє негативні електронні ефекти ($-I, -M$):



Ароматичні карбонільні сполуки, в яких оксогрупа виявляє негативний мезомерний і негативний індуктивний ефекти ($-I, -M$) і знижує електронну густину на бензеновому кільці, важко вступають у реакції заміщення, яке проходить тільки в жорстких умовах із невеликим виходом *мета*-продуктів, наприклад:

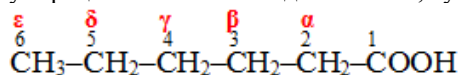


10.5 КАРБОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ

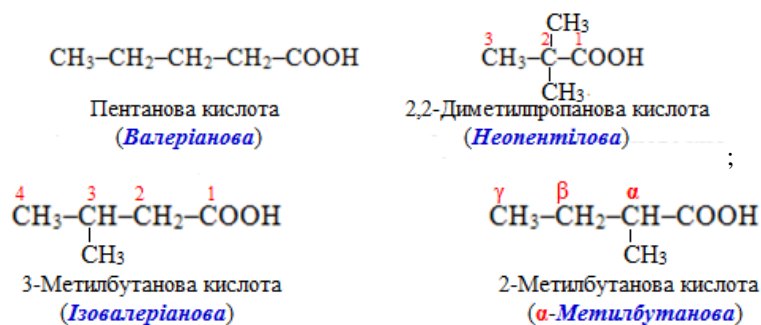
Карбонові кислоти – це органічні сполуки, що містять у молекулі одну чи декілька функціональних карбоксильних груп $-\text{COOH}$.

Класифікація і номенклатура карбонівих кислот. За кількістю карбоксильних груп карбонові кислоти поділяються на *моно-, ди-, три- і полікарбонові*, а залежно від будови вуглеводневого радикала – на *аліфатичні* (так звані **жирні кислоти**), які можуть бути насиченими чи ненасиченими; *аліциклічні, ароматичні та гетероциклічні* (табл. 10.3).

Згідно із *замісниковим способом номенклатури IUPAC* нумерацію карбонівому ланцюгу починають від атома С карбоксильної групи. Поряд із цим часто звертаються до позначення атомів карбону буквами грецького алфавіту α, β, γ та ін. У цьому випадку нумерація починається від атома α -С, сусіднього з карбоксильним:



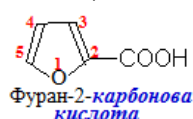
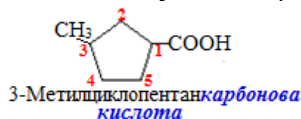
Відповідно до *замісnikової номенклатури* за основу назви монокарбонівих кислоти беруть назву родопочаткового вуглеводню, до якої додають закінчення *-ова кислота*, а у випадку дикарбонівих кислот – закінчення *-диова кислота*. Проте для багатьох представників насичених моно- і дикарбонівих кислот правилами IUPAC рекомендується використання тривіальних назв (табл. 10.3). Для прикладу розглянемо варіанти назв ізомерів пентанівих кислоти складу $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ згідно з *замісnikовою і тривіальною номенклатурами*:



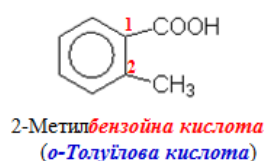
Ненасичені аліфатичні кислоти називають відповідно до прийнятого загального алгоритму *замісnikової номенклатури IUPAC*. Крім того, для кислот із подвійними зв'язками у головному ланцюгу, здатних утворювати геометричні ізомери, додають у разі необхідності префікси *цис-* і *транс-* (табл. 10.3). Наприклад, кислота складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$ може перебувати у вигляді двох геометричних ізомерів, будову яких відображають такі структури:



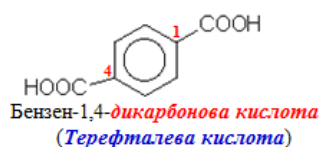
Аліциклічні кислоти, гетероциклічні кислоти. Для утворення назв цієї групи кислот користуються переважно радикально-функціональним способом номенклатури IUPAC, тобто карбонову кислоту розглядають як продукт заміщення карбоксильною групою атому Н у відповідному вуглеводні. При цьому атом карбону в складі карбоксильної групи –COOH не входить до нумерації ланцюга, а назва кислоти складається із назв заміщеного вуглеводню з додаванням словосполучення *-карбонова кислота* (табл. 10.3), наприклад:



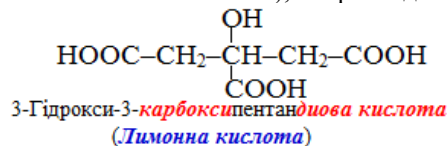
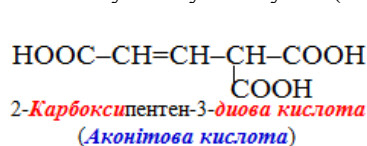
Ароматичні кислоти. Для монокарбонових кислот, що містять бензенове кільце, родопчатковою структурою вважається бензойна кислота C₆H₅-COOH, тому заміщені ароматичні кислоти називають, виходячи з її назви (табл. 10.3):



Дикарбонові кислоти. У назвах дикарбонових кислот застосовують закінчення з множувальною часткою: *-диова кислота*, або *-дикарбонова кислота*, яка вказує на наявність двох карбоксильних груп –COOH, наприклад:



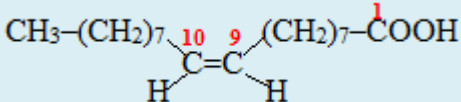
Полікарбонові кислоти, до складу яких входить три чи більше карбоксильних груп, містять у своїх назвах додатковий префікс *карбоксі-*, після якого наводять назву вуглеводної родопчаткової структури, а перед закінченням – множувальну частку *ди-* (тобто *карбоксі-...-диова кислота*), наприклад:

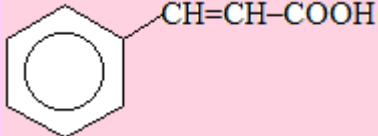
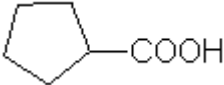
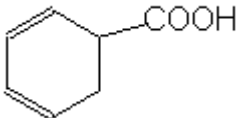
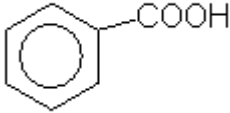
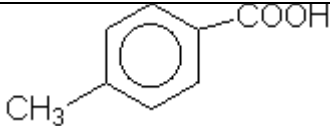
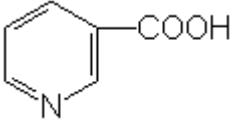
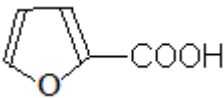


Поряд із розглянутим способом утворення назв полікарбонових кислот у рамках методів IUPAC користуються й іншим підходом. Із цих позицій атоми С усіх трьох карбоксильних груп до нумерації родопчаткової структури не включаються, а вважаються замісниками атомів Н у відповідному вуглеводні – у випадку лимонної кислоти таким вуглеводнем є пропан. Для кращого розуміння структурну формулу лимонної кислоти зручніше зобразити іншим чином. Тоді з урахуванням замісників повна назва лимонної кислоти буде такою:



Таблиця 10.3 – Номенклатура карбонових кислот

СТРУКТУРА	Назва	
	Згідно з IUPAC	Тривіальна
МОНОКАРБОНОВІ КИСЛОТИ		
<i>Насичені аліфатичні кислоти</i>		
HCOOH	Метанова	Мурашина
CH ₃ -COOH	Етанова	Оцтова
CH ₃ -CH ₂ -COOH	Пропанова	Пропіонова
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -COOH	Бутанова	Масляна
CH ₃ -CH(CH ₃)-COOH	2-Метилпропанова	Ізомасляна
CH ₃ -(CH ₂) ₃ -COOH	Пентанова	Валеріанова
CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -COOH	3-Метилбутанова	Ізовалеріанова
CH ₃ -(CH ₂) ₄ -COOH	Гексанова	Капронова
CH ₃ -(CH ₂) ₅ -COOH	Гептанова	Енантова
CH ₃ -(CH ₂) ₆ -COOH	Октанова	Каприлова
CH ₃ -(CH ₂) ₇ -COOH	Нонанова	Пеларгонова
CH ₃ -(CH ₂) ₈ -COOH	Деканова	Капринова
CH ₃ -(CH ₂) ₉ -COOH	Ундеканова	Ундецилова
C ₁₁ H ₂₃ COOH	Додеканова	Лауринова
C ₁₂ H ₂₅ COOH	Тридеканова	Тридеканова
C ₁₃ H ₂₇ COOH	Тетрадеканова	Міристинова
C ₁₄ H ₂₉ COOH	Пентадеканова	Пентадеканова
C ₁₅ H ₃₁ COOH	Гексадеканова	Пальмітинова
C ₁₆ H ₃₃ COOH	Гептадеканова	Маргаринова
C ₁₇ H ₃₅ COOH	Октадеканова	Стеаринова
C ₁₉ H ₃₉ COOH	Ейкозанова	Арахінова
C ₂₅ H ₅₁ COOH	Гексакозанова	Церотинова
<i>Ненасичені аліфатичні кислоти</i>		
CH ₂ =CH-COOH	Пропенова	Акрилова
CH ₃ -CH=CH-COOH	Транс-бутен-2-ова	Кротонова
CH ₃ -(CH=CH) ₂ -COOH	Гексадієн-2,4-ова	Сорбінова
Склад: C ₁₇ H ₃₃ COOH 	Цис-9-октадеценова	Олейнова
Склад: C ₁₇ H ₃₃ COOH 	Транс-9-октадеценова	Елаїдинова
CH ₃ (CH ₂) ₃ -(CH ₂ -CH=CH) ₂ -(CH ₂) ₇ -COOH (C ₁₇ H ₃₁ COOH)	Цис-9-цис-12-октадекадієнова	Лінолева

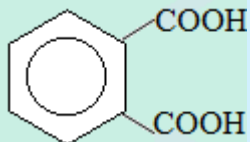
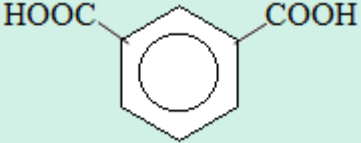
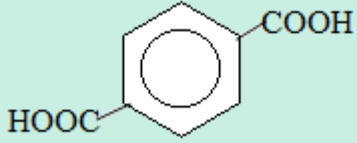
$C_2H_5-(CH=CH-CH_2)_3-(CH_2)_6-COOH$ ($C_{17}H_{29}COOH$)	Цис-9-цис-12-цис-15-октадекатрієнова	Ліноленова
<i>Змішані аліфатично-ароматичні кислоти</i>		
	3-Фенілпропенова	Корична
АЛІЦИКЛІЧНІ КИСЛОТИ		
<i>Структура</i>	<i>Назва згідно з радикально-функціональним методом IUPAC</i>	
	Циклопентанкарбонова	
	Циклогексадієн-2,4-карбонова	
АРОМАТИЧНІ КИСЛОТИ		
СТРУКТУРА	Назва	
	<i>згідно з IUPAC</i>	<i>тривіальна</i>
	Бензойна	Бензойна
	4-Метилбензойна	<i>n</i> -Толуїлова
ГЕТЕРОЦИКЛІЧНІ КИСЛОТИ		
<i>Структура</i>	Назва	
	<i>за радикально-функціональним методом IUPAC</i>	<i>тривіальна</i>
	3-Піридинкарбонова	Нікотинова
	2-Фуранкарбонова	Фурфурилова

ДИКАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Аліфатичні насичені та ненасичені дикарбоніві кислоти

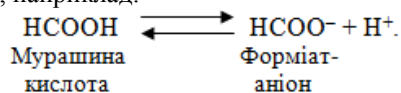
Структура	Назва	
	згідно з IUPAC	тривіальна
HOOC-COOH	Етандиова	Щавлева
HOOC-CH ₂ -COOH	Пропандиова	Молонова
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	Бутандиова	Янтарна
HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH	Пентандиова	Глутарова
HOOC-(CH ₂) ₄ -COOH	Гександиова	Адипінова
HOOC-CH=CH-COOH	Транс-бутендиова	Фумарова
HOOC-CH=CH-COOH	Цис-бутендиова	Малеїнова

Ароматичні дикарбоніві кислоти

	Бензен-1,2-дикарбонова	Фталева
	Бензен-1,3-дикарбонова	Ізофталева
	Бензен-1,4-дикарбонова	Терефталева

Хімічні властивості карбонових кислот зумовлюються властивістю карбоксильної групи і будовою вуглеводневого радикала.

1. Кислотні властивості. Карбонові кислоти загалом слабкіші, ніж мінеральні кислоти, однак їх кислотні властивості виявляються яскравіше, ніж у спиртів чи фенолів. Уводних розчинах розчинні карбонові кислоти піддаються частковій оборотній дисоціації, наприклад:



Сила карбонових кислот зумовлюється багатьма чинниками. Для прикладу порівняємо силу різних кислот залежно від будови радикалу, а також від природи і розміщення замісника, як показано на схемі (рис. 10.1).

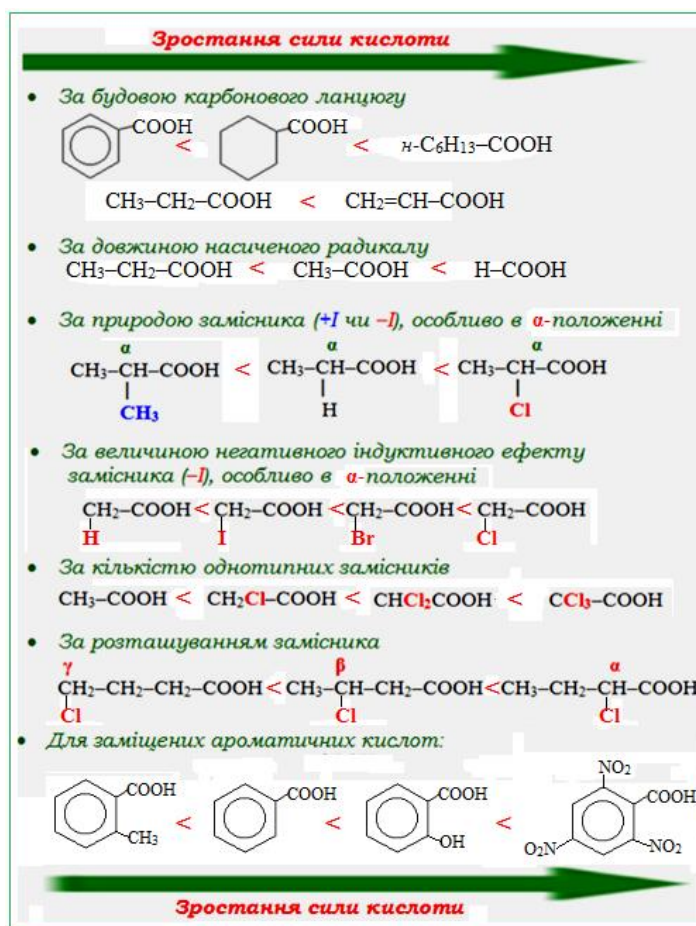
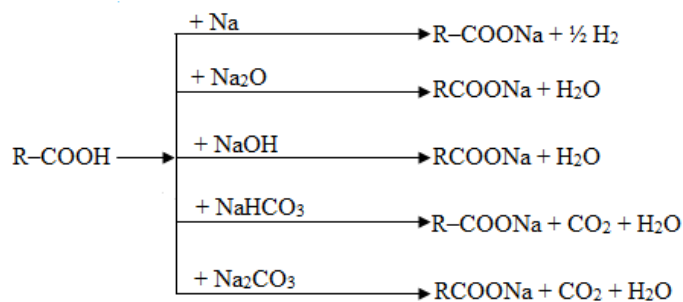
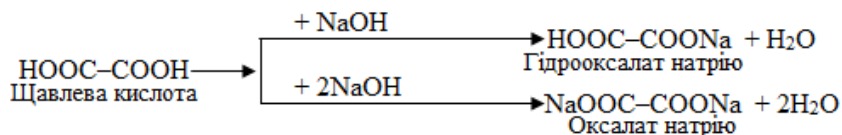


Рисунок 10.1 – Залежність сили кислоти від будови карбонового ланцюга

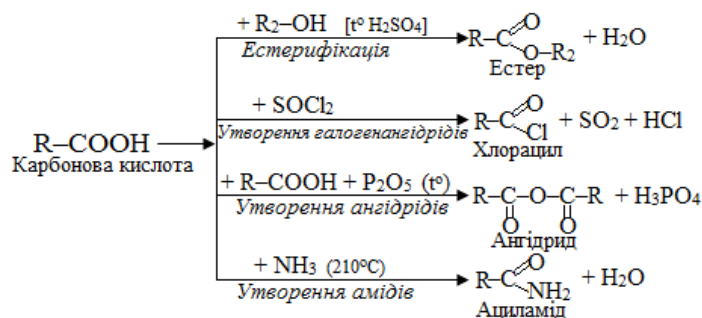
Кислотні властивості карбонових кислот виявляються у взаємодії з активними металами та їх оксидами, з лугами (реакція нейтралізації) та з солями більш слабких кислот, внаслідок чого утворюються солі карбонових кислот – карбоксилати:



Дикарбонові кислоти внаслідок взаємодії з лугом однієї чи двох карбоксильних груп здатні утворювати два ряди солей – кислі та середні, наприклад:

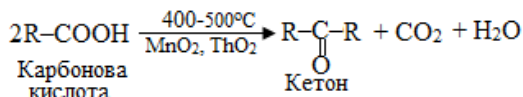


2. Реакції заміщення групи OH, що входить до складу карбоксильної групи COOH. За допомогою реакцій цього типу одержують функціональні похідні карбонових кислот – естери, ангідриди, галогенангідриди, амід:

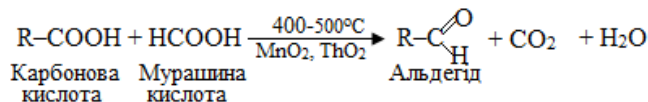


3. Декарбоксілювання – це відщеплення карбон (IV) оксиду від карбонових кислот чи їх похідних, внаслідок чого утворюються сполуки різних класів. Характер продуктів декарбоксілювання залежить від будови вихідної карбонової кислоти і умов проведення реакції.

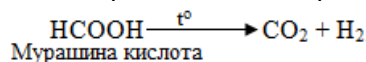
Аліфатичні монокарбонові насичені кислоти внаслідок декарбоксілювання перетворюються на кетони:



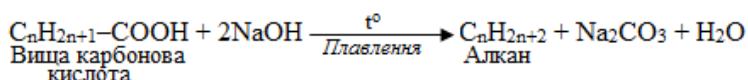
Якщо декарбоксілюванню піддавати карбонову кислоту в суміші з мурашиною, то утворюється альдегід:



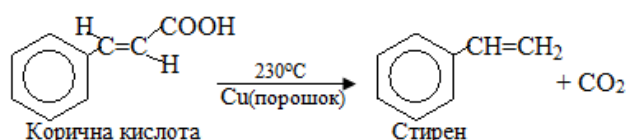
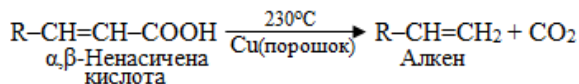
Сама мурашина кислота піддається декарбоксілюванню при нагріванні:



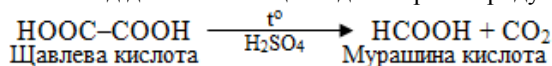
Декарбоксілювання твердих монокарбонових насичених кислот ($n \geq 10$) можна проводити і за **реакцією Дюма** при їх сплавленні з надлишком лугу:



α, β -Ненасичені кислоти, в яких кратний зв'язок сполучає атоми карбону C_2 і C_3 , при декарбоксілюванні дають ненасичені вуглеводні з меншою довжиною ланцюга:

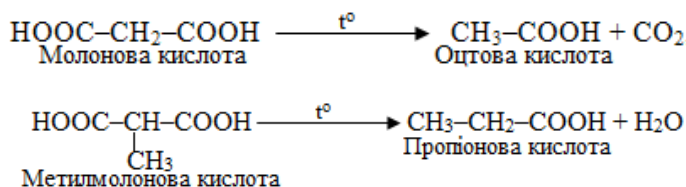


Дикарбонові кислоти залежно від довжини ланцюга дають різні продукти:

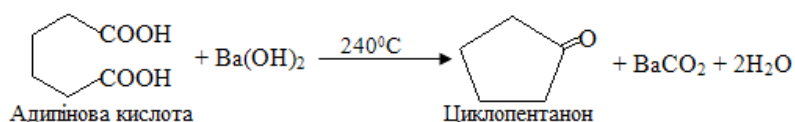


Однак проводити цю реакцію необхідно надзвичайно обережно, оскільки мурашина кислота, що утворюється на першому етапі, сама може піддаватися наступному декарбоксілюванню ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) або у присутності H_2SO_4 – навіть дегідратації ($\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$).

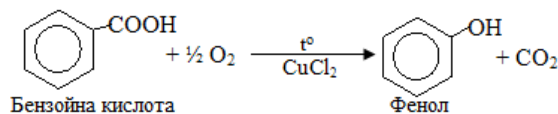
Дикарбонові кислоти, головний ланцюг яких складається з трьох атомів карбону, при декарбоксілюванні переходять у насичені монокарбонові кислоти, наприклад:



Дикарбонові кислоти з більшою довжиною ланцюга при декарбоксілюванні дають циклічні кетони. Найкращий вихід мають реакції, внаслідок яких утворюються п'яти- і шестичленні цикли:



Ароматичні кислоти в присутності каталізатора піддаються окислювальному декарбоксілюванню, утворюючи феноли:



10.5.1 ЗАМІЩЕНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Заміщені карбонові кислоти – це такі кислоти, в молекулах яких атомів гідрогену у вуглеводневому радикалі заміщений функціональною групою.

Недопустимо змішувати поняття «похідні карбонових кислот» і «заміщені карбонові кислоти», оскільки це стосується різних класів органічних сполук, як це бачимо з наведених структур, де буквою **Y** позначена функціональна група:



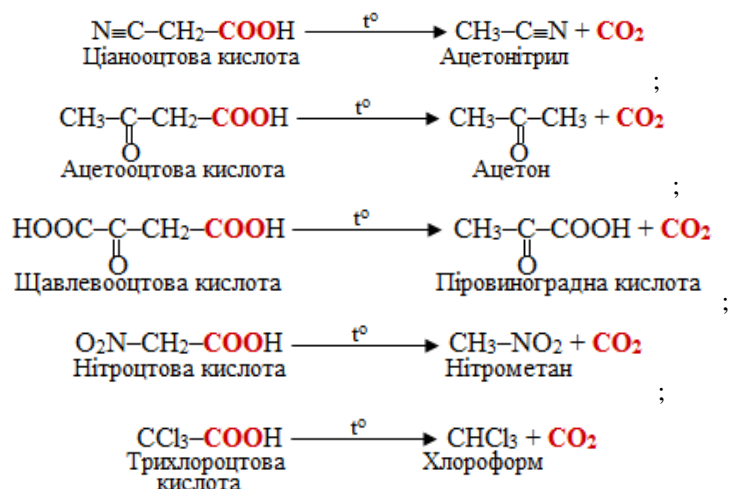
Залежно від природи функціональної групи заміщені кислоти поділяють на амінокислоти (**I**), гідроксикислоти (**II**), оксокислоти (**III**), меркаптокислоти (**IV**), нітрокислоти (**V**), галогенозаміщені кислоти (**VI** і **VII**) тощо, а за кількістю функціональних груп – на *монозаміщені* (**VI**) – (**V**) і *полізаміщені* (**VI**) – (**VIII**) карбонові кислоти, які можуть містити однакові (**VI**) чи різні (**VII** і **VIII**) функціональні групи. В назвах заміщених карбонових кислот прийнято віддавати перевагу тривіальній номенклатурі (табл. 10.4), вказуючи номер атома С, сполученого з замісником грецькою буквою (α , β , γ та ін.).

Таблиця 10.4 – Приклади утворення назв заміщених карбонових кислот (у дужках подані назви відповідно до замісничої номенклатури IUPAC)

$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 $ <p>(I) α-Амінокапронова кислота (6-Аміногексанова кислота)</p>	$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH} $ <p>(II) α-Гідроксикапронова кислота (2-Гідроксигексанова кислота)</p>
$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{COOH} $ <p>(III) β-Оксокапронова кислота (3-Оксогексанова кислота)</p>	$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2-\text{COOH} $ <p>(IV) β-Меркаптокапронова кислота (3-Меркаптогексанова кислота)</p>
$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} $ <p>(V) δ-Нітрокапронова кислота (5-Нітрогексанова кислота)</p>	$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_2(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH} $ <p>(VI) γ, ϵ-Дибромкапронова кислота (4,6-Дибромгексанова кислота)</p>
$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}(\text{Br})-\text{COOH} $ <p>(VII) α-Бром-β-хлоркапронова кислота (2-Бром-3-хлоргексанова кислота)</p>	$ \begin{array}{c} \epsilon \\ 6 \\ \delta \\ 5 \\ \gamma \\ 4 \\ \beta \\ 3 \\ \alpha \\ 2 \\ 1 \end{array} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH} $ <p>(VIII) α-Аміно-β-гідроксикапронова кислота (2-Аміно-3-гідроксигексанова кислота)</p>

Властивості заміщених кислот, в яких функціональна група достатньо віддалена від характеристичної (тобто карбоксильної COOH), зумовлюються, як правило, природою кожної групи. Однак α -заміщені кислоти, в α -положенні яких міститься певний замісник, виявляють специфічні особливості завдяки близькому

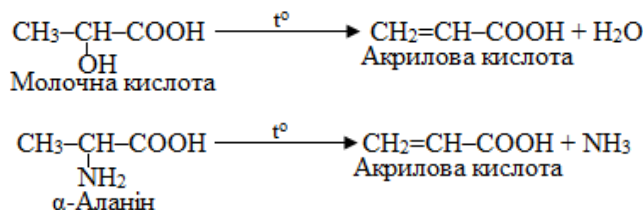
розміщенню різних груп та їх взаємному впливу. Найяскравіше такі особливості виявляються при нагріванні α -заміщених карбонових кислот. Якщо кислота в α -положенні містить електроноакцепторну групу з негативним індуктивним ефектом ($-I$), вона дуже легко піддається декарбоксілюванню і втрачає свій карбоксил, наприклад:



До речі, до α -заміщених карбонових кислот можна віднести і молонову кислоту, розглядаючи її як *оцтову* ($\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$), що містить в α -положенні замісник – карбоксильну групу:



Однак із цієї закономірності вибиваються α -гідрокси- та α -амінокислоти, які при нагріванні піддаються не декарбоксілюванню, а дегідратації та дезамінуванню, тобто відщепленню води і амоніаку відповідно:

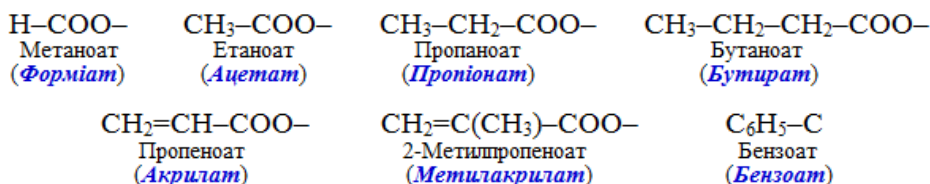


10.5.2 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОХІДНІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Серед органічних сполук дуже часто зустрічаються різноманітні похідні карбонових кислот, тому доцільно розглянути їх більш докладно, однак спочатку необхідно зупинитися на залишках карбонових кислот – карбоксилатів і ацилів.

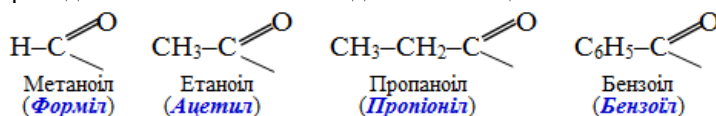
Карбоксилат ($\text{R}-\text{COO}-$) – залишок карбонової кислоти, що утворюється внаслідок відщеплення від карбоксильної групи атому гідрогену.

За номенклатурою IUPAC назви карбоксилатів походять від назв відповідних вуглеводнів, до яких додають закінчення *-оат*. Крім того, широко поширені й *тривіальні назви*, особливо для перших членів гомологічних рядів, наприклад (у дужках наведені тривіальні назви карбоксилатних залишків):



Ацил ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-$) – залишок, що утворюється при відщепленні гідроксилу OH від карбоксильної групи карбонової кислоти.

Назви ацилів походять від назв відповідних вуглеводнів родопочаткової структури з додаванням суфікса *-оїл* (*-oil*), а за тривіальною номенклатурою – від назв карбоксилатів при заміщенні їх суфікса *-ат* на *-іл*. На практиці, як правило, приходиться стикатися лише з декількома ацилами:



Функціональні похідні карбонових кислот – це такі похідні, в яких гідроксил OH , що входить до складу карбоксильної групи $-\text{COOH}$, заміщений іншою групою. Залежно від природи і складу іншої групи функціональні похідні поділяються на певні типи (табл. 10.5).

Таблиця 10.5 – Функціональні похідні карбонових кислот

Загальна формула	Клас сполук	Приклади сполук
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}_1$	Естери	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$ Метилетаноат (або метилетаноат)
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{OH}$	Пероксикислоти	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{OH}$ Етанойлгідрогенпероксид (або надоцтова кислота)
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{R}$	Ангідриди	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ Ангідрид етанової кислоти (або оцтовий ангідрид)
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{Hal}$	Галогенангідриди	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{Cl}$ Етанойлхлорид (або ацетилхлорид)
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	Аміди	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ Етанойламід (або ацетиламід)
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$	Нітрили	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ Етанітрил (або ацетонітрил)

Найголовнішою властивістю функціональних похідних карбонових кислот є їх здатність вступати в **реакції ацилування**, при яких відбувається введення ацильного залишку $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$ в молекулу субстрату – вихідної речовини, яким може бути алкоголь $\text{R}-\text{ONa}$, спирт $\text{R}-\text{OH}$, ароматичні сполуки тощо. Найактивнішими в таких реакціях вважаються галогенангідриди і ангідриди карбонових кислот, що зумовлюється дією електронних ефектів (рис. 10.2).

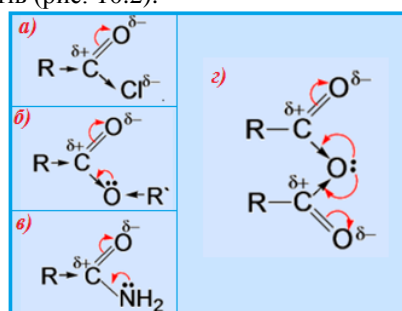
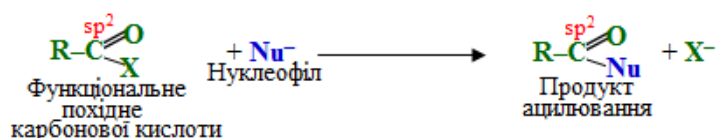


Рисунок 10.3 – Електронні ефекти в функціональних похідних карбонових кислот: а) галоген ангідриди; б) естери; в) аміди; г) ангідриди. На схемі чорними стрілками показані напрямки дії індуктивного ефекту (I), а червоними – мезомерного (M)

Реакції ацилування, прикладом яких є вже знайома за попереднім матеріалом реакція естерифікації, проходять за механізмом нуклеофільного заміщення S_N по sp^2 -гібридизованому атому карбону згідно з загальною схемою:



За активністю в реакціях ацилювання найважливіші функціональні похідні можна розмістити в певній послідовності (рис. 10.4).

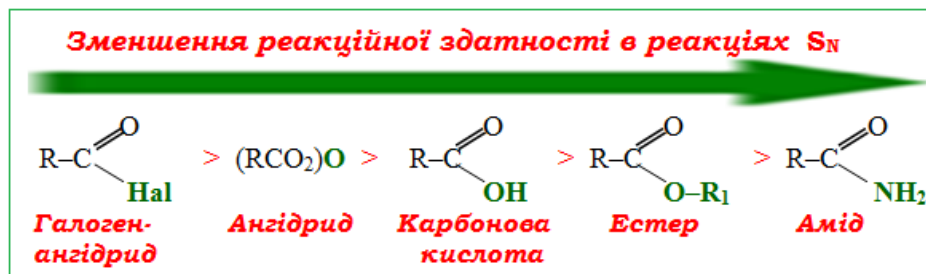
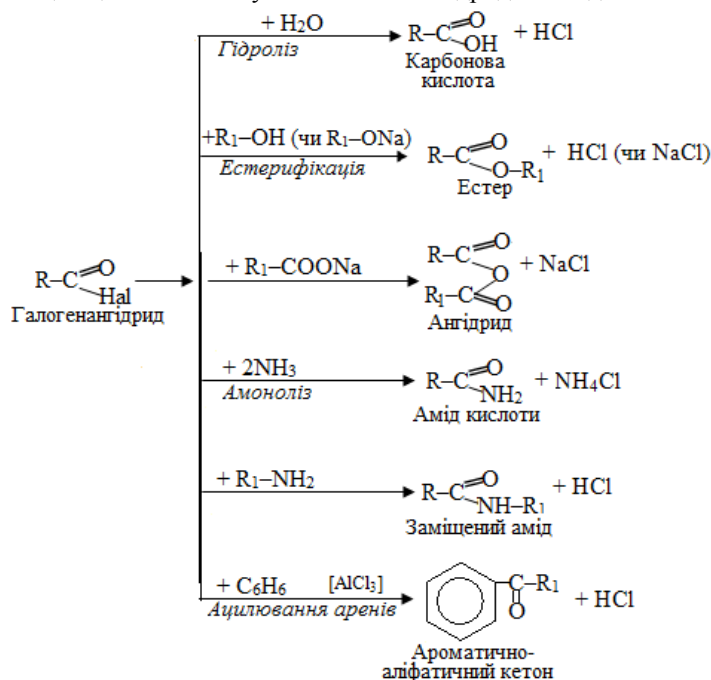


Рисунок 10.4 – Зменшення реакційної здатності функціональних похідних карбонових кислот у реакціях ацилювання

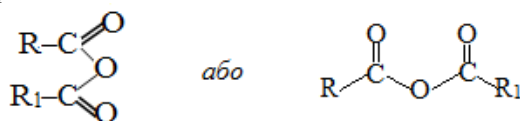
Галогенангідриди, або **ацилгалогеніди** ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{Hal}$) – це функціональні похідні карбонових кислот, в яких група OH у карбоксилі замінена галогеном.

Галогенангідриди характеризуються найвищою ацилювальною активністю, тобто здатністю швидко вводити до складу іншої сполуки-субстрату ацильну групу $\text{R}-\text{C}(\text{O})-$. Це пояснюється досить значною величиною часткового позитивного заряду δ^+ на карбонільному атомі C завдяки зміщенню електронної густини від нього до атомів кисню і галогену (рис. 10.3 а).

Найважливіші реакції ацилювання за участю галогенангідридів наведені на схемі:

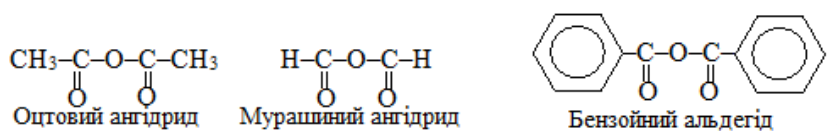


Ангідридами ($\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-(\text{O})\text{C}-\text{R}_1$) називаються функціональні похідні карбонових кислот, загальний склад яких виражають структурою

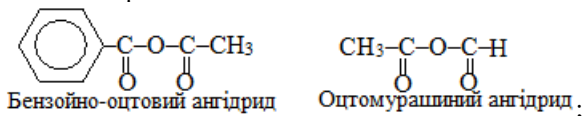


Залежно від будови ангідриди поділяють на типи:

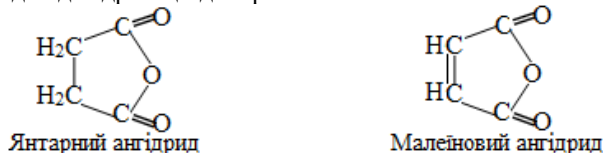
- **симетричні**, що містять залишки однієї карбонової кислоти, наприклад:



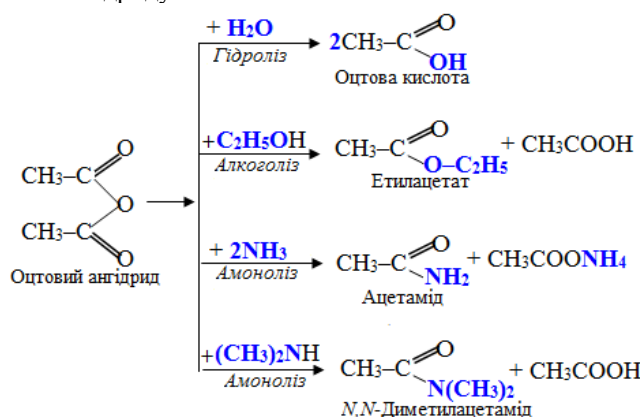
- **змішані**, які складаються із залишків різних кислот:



- **циклічні**, одержані внаслідок дегідратації дикарбонових кислот:

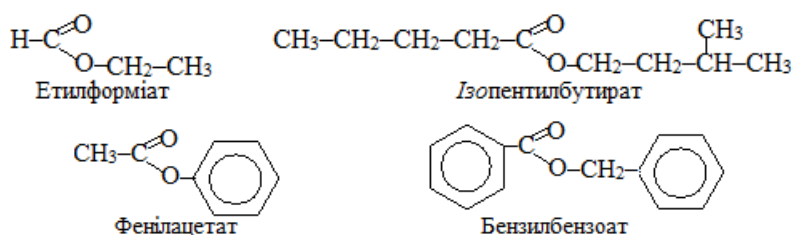


За своєю природою ангідриди нагадують галогенангідриди, але за ацилювальною здатністю поступаються їм, тому реакції проводять в умовах кислотного чи лужного каталізу. Розглянемо властивості ангідридів на прикладі оцтового ангідриду:



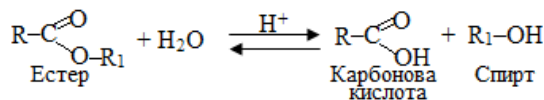
Естери називаються функціональні похідні карбонових кислот загального складу $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_1$.

Назви естерів складаються із назви спиртового вуглеводневого радикала, до якого додається назва карбоксилат-іону, причому перевагу віддають тривіальній номенклатурі, наприклад:

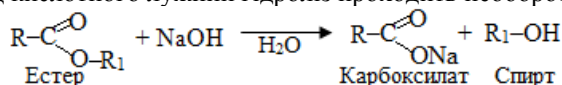


Здатність вступати у реакції нуклеофільного заміщення S_N у естерів виражена не так яскраво, як у ангідридів і галогенангідридів, однак вони можуть бути ацилювальними реагентами завдяки особливостям своєї будови (рис. 10.3 б).

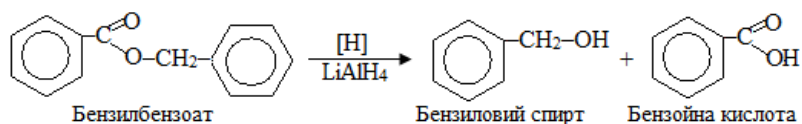
Гідроліз естерів може відбуватися як у кислому, так і в лужному середовищі. У першому випадку реакція є зворотною відносно реакції естерифікації. Зміщення рівноваги забезпечується великим надлишком нуклеофільного реагенту – води. У загальному випадку реакція має такий вигляд:



На відміну від кислотного лужний гідроліз проходить необоротно:

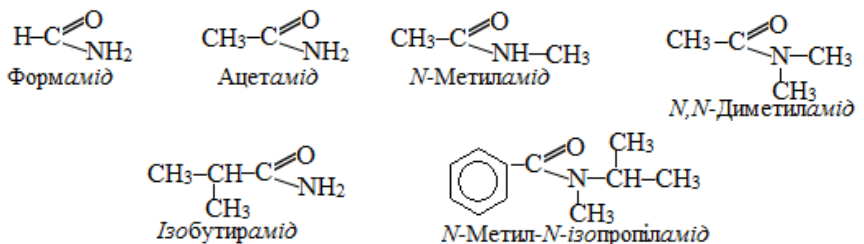


Відновлення естерів найчастіше приводить до спиртів, рідше – до альдегідів і етерів. Як відновники використовуються LiAlH_4 , HI , Na в ізопропіловому спирті:

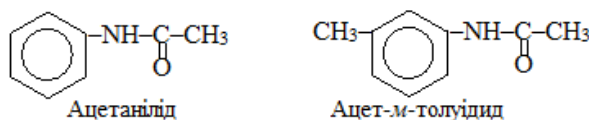


Амідами називаються функціональні похідні карбонових кислот загального складу $R-C(O)-NH_{2-n}R'_n$, де $n = 0, 1, 2$. Якщо $n \neq 0$, то такі аміди називаються ***N*-заміщеними**: $R-C(O)-NHR'$; $R-C(O)-NR'R''$.

Назви амідів утворюються шляхом додавання суфікса *-амід* до назви кореня відповідного ацильного залишку. Для *N*-заміщених і *N,N*-заміщених амідів (тобто таких, в яких один чи обидва атоми Н аміногрупи заміщені на вуглеводневий радикал) передбачається введення курсивних літер *N* і *N,N* відповідно перед назвою радикала-замісника, як це показано у наведених прикладах:

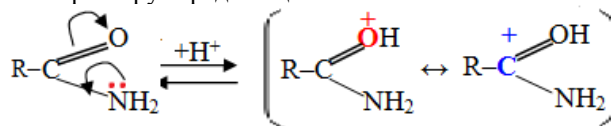


Для деяких амідів більш частіше використовують тривіальні назви, такі як *аніліди* (ацильовані похідні аніліну $C_6H_5-NH_2$) чи *толуїди* (ацильовані похідні толуїдинів $CH_3-C_6H_4-NH_2$), наприклад:

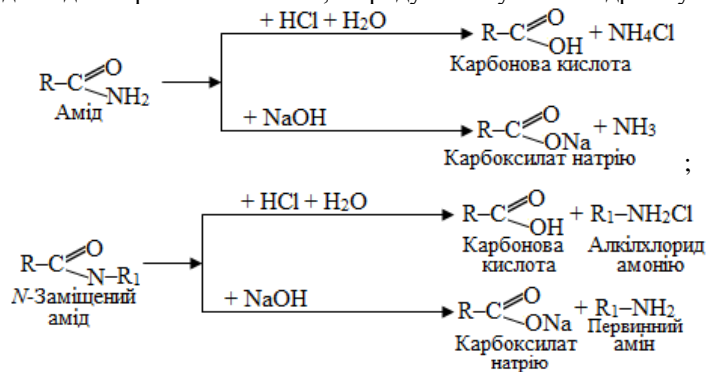


Реакційна здатність амідів зумовлюється їх електронною будовою, яка значною мірою нагадує будову карбоксильної групи у кислотах. Амідна група уявляє собою p, π -спряжену систему за рахунок неподіленої пари r -електронів атома нітрогену і π -електронів подвійного зв'язку $C=O$ (рис. 10.3 в).

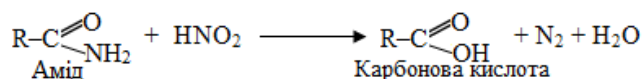
1. **Кислотно-основні властивості** зумовлюються, по-перше, здатністю атома О приєднувати протон ($+H^+$) при взаємодії з сильними мінеральними кислотами і, по-друге, незаміщеної аміногрупи відщеплювати протон ($-H^+$) під впливом сильної основи. Однак, і кислотні ($-H^+$), і основні ($+H^+$) властивості амідів надзвичайно слабкі, тому вони не мають самостійного значення, але сприяють пріоритетному напрямку тих чи інших реакцій залежно від природи реагентів і характеру середовища.



2. **Гідроліз амідів** проходить у кислому чи лужному середовищі при значно жорсткіших умовах, ніж гідроліз естерів. При цьому як кислотний, так і лужний гідроліз належать до необоротних процесів. Продуктом кислотного гідролізу є відповідна карбонова кислота, а продуктом лужного гідролізу – карбоксилат:

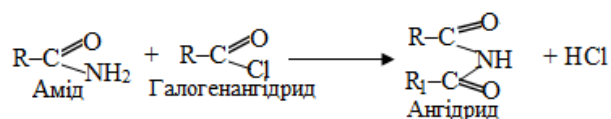


3. **Взаємодія з азотистою кислотою** приводить до утворення карбонової кислоти через проміжну нітросполуку (тобто сполуку, що містить нітрозогрупу $-NO$). Внаслідок реакції утворюється карбонова кислота і виділяється вільний азот – ця реакція є характерною для первинної аміногрупи:

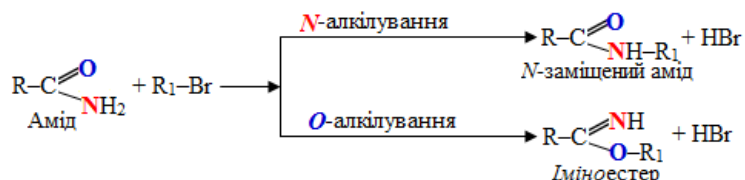


4. Ацилювання амідів ангідридами чи галогенангідридами при нагріванні незаміщених чи *N*-монозаміщених амідів з ангідридами і галогенангідридами. Ця реакція лежить в основі найголовнішого способу одержання імідів – диацильних похідних амоніаку, тобто таких сполук, які можна розглядати як продукт заміщення двох атомів Гідрогену в амоніаку NH₃ ацильними радикалами R–C(O)O–. Загальний склад імідів відповідає формулі R–C(O)–NH–C(O)–R₁.

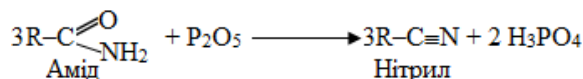
Ацилювання проходить за схемою:



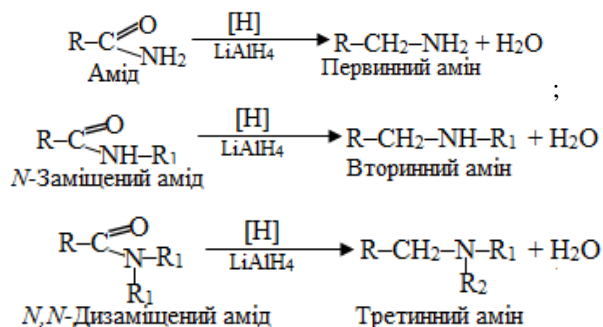
5. Алкілювання амідів галогеналканами проходить по-різному. Алкільний радикал може приєднуватися до атому оксигену, внаслідок чого утворюються іміноестери – це так зване *O*-алкілювання. Однак рівною мірою може відбуватися заміщення атому гідрогену в аміногрупі з утворенням *N*-заміщених амідів – *N*-алкілювання:



6. Дегідратація, внаслідок якої аміді під дією водовідщеплювальних реагентів перетворюються в нітрили:



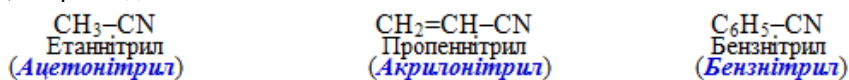
7. Відновлення амідів проходить складніше, ніж відновлення карбонільних сполук і естерів. Залежно від відновника аміді можуть відновлюватися до амінів (під дією LiAlH₄) чи до альдегідів (натрієм у рідкому амоніаку):



Нітрилами (або **ціанідами**) називаються сполуки загального складу R–C≡N, їх можна умовно вважати похідними карбонових кислот, в якому атом оксигену і гідроксил карбоксильної групи заміщені атомом нітрогену.

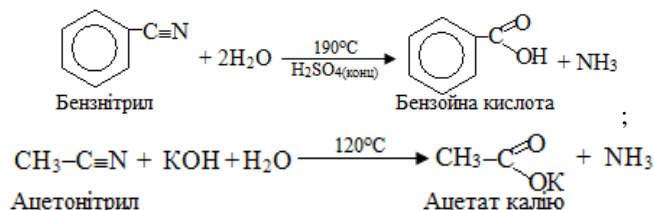
Нітрили розглядають разом з іншими похідними карбонових кислот лише формально, оскільки при їх гідролізі утворюють саме кислоти чи аміді кислот. Але насправді нітрили є самостійним класом органічних сполук і не належать до похідних карбонових кислот.

Назви нітрилів складаються двома способами. Згідно із першим, до назви відповідного вуглеводню додають закінчення *-нітрил*, а згідно з іншим – назва утворюється із назви кореня ацильного залишку і закінчення *-нітрил*, наприклад:

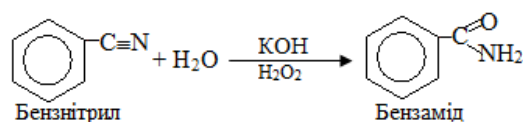


Розглянемо найважливіші хімічні властивості нітрилів.

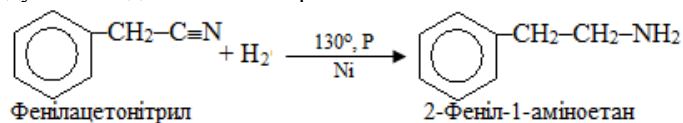
1. Гідроліз нітрилів проходить у кислому чи лужному середовищі при нагріванні з утворенням карбонових кислот чи їх солей:



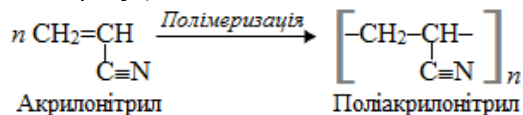
У присутності пероксидів внаслідок лужного гідролізу утворюються аміді:



2. Відновлення нітрилів відбувається різними методами: каталітичним гідруванням, дією алюмогідридом літію або натрієм в етанолі. Продуктами відновлення є первинні аміни:



3. Полімеризація. Насправді полімеризації піддають нітрили, що містять кратні зв'язки в карбоновому ланцюгу. Особливо важливою є полімеризація акрилонітрилу, продукти якої використовуються для виробництва дивінілнітрильного каучука і акрилонітрилу (з нього виготовляють синтетичні волокна нітрон (акрилан):



10.5 ГЕНЕТИЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК МІЖ КАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ ТА ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОХІДНИМИ

Між окремими типами функціональних похідних карбонових кислот існує генетичний зв'язок, за певних умов вони здатні перетворюватися одне в одного (рис. 10.5).

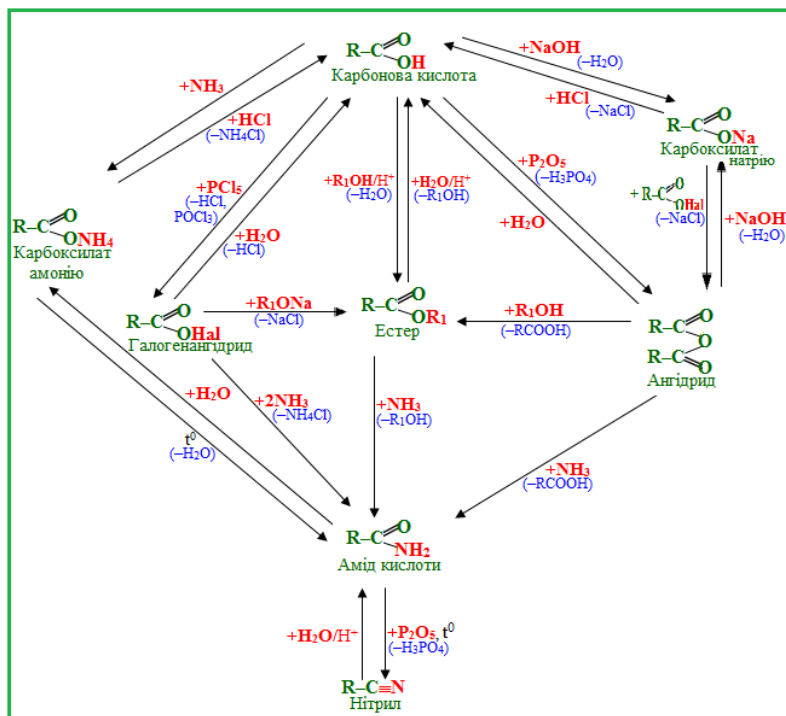
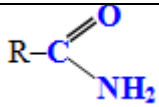
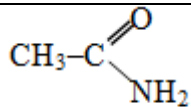
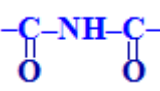
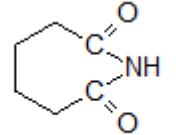
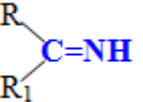
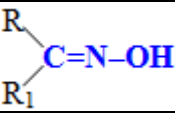
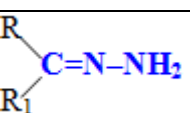
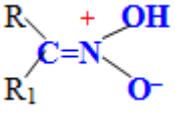
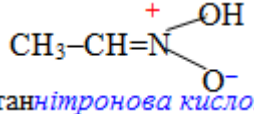
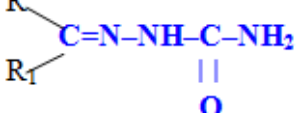


Рисунок 10.5 – Схема взаємних перетворень функціональних похідних карбонових кислот

10.6 НІТРОГЕНВІСНІ СПОЛУКИ

Сучасна органічна хімія має справу з досить великою кількістю нітрогенвісних функціональних груп, яким відповідають окремі класи сполук (табл. 10.6).

Таблиця 10.6 – Нітрогенвмісні сполуки

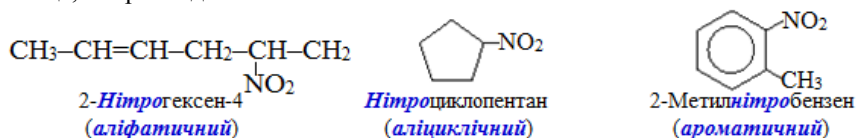
Функціональна група	Клас органічних сполук		
	Загальна формула	Назва	Приклади
Нітрогрупа	$R-NO_2$	Нітросполуки	$C_6H_5-NO_2$ Нітробензен
Нітратна	$R-O-NO_2$	Нітратні естери	CH_3-O-NO_2 Метилнітрат
Нітрозогрупа	$R-N=O$	Нітрозо-сполуки	$C_6H_5-N=O$ Нітрозобензен
Нітритна	$R-O-NO$	Нітритні естери	CH_3-ONO Метилнітрит
Аміногрупа	$R-NH_2$	Аміни	CH_3-NH_2 Амінометан
Амідна		Аміди карбонових кислот	 Етанамід (ацетамід)
Імідна		Іміди двохосновних кислот	 Імід адипінової кислоти
Імінна		Іміни оксосполук (основи Шиффа)	$CH_3-CH=NH$ Ацетальдімін
Сульфон-амідна	$R-SO_2-NH_2$	Аміди сульфо-нових кислот	$CH_3-SO_2-NH_2$ Метансульфонамід
Ціаногрупа	$R-C\equiv N$	Нітрили	$CH_3-C\equiv N$ Ацетонітрил
Карбіламінна	$R-N\equiv C$	Ізонітрили	$CH_3-N\equiv C$ Метилізоціанід
Оксимна		Оксими	$(CH_3)_2C=N-OH$ Оксим ацетону
Азинна	$R-CH=N-N=CH-R_1$	Азини	$CH_3-CH=N-N=CH-CH_3$ Азин ацетальдегіду
Гідразинна		Гідразони	$CH_3-CH=N-NH_2$ Ацетгідразон
Диазогрупа	$\bar{R}=\overset{+}{N}\equiv N$	Диазосполуки	$\bar{C}H_2-\overset{+}{N}\equiv N$ Диазометан
Азогрупа	$R-N=N-R$	Диазени (азосполуки)	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$ Азобензен
Нітронова		Нітронові кислоти	 Етаннітронова кислота
Семі-карбазидна		Семікарбазони	$CH_3-C(=N-NH-C(=O)-NH_2)$ Семікарбазон ацетону

Але при вивченні основ органічної хімії, як правило, стикаються з найбільш поширеними класами органічних речовин – нітро- і амінопохідними.

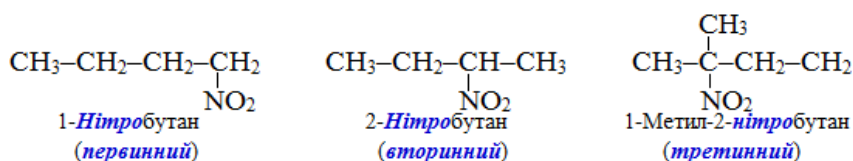
Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, до складу яких входять нітрогрупи ($-\text{NO}_2$), безпосередньо сполучені з карбоновим ланцюгом.

Назви нітросполук складаються за принципами замісничкової номенклатури IUPAC шляхом додавання до назви родопочаткової структури префіксу *нітро*, перед яким зазначаються локанти нітрогруп і (у разі необхідності) множувальні частки *ди-*, *три-*, *тетра-* та ін.

Залежно від природи ланцюга нітросполуки поділяють на гомологічні ряди: *аліфатичні*, що мають насичений чи ненасичений ланцюг; *аліциклічні* з замкнутим ланцюгом; *ароматичні*, в основі будови яких лежить бензенове кільце, наприклад:



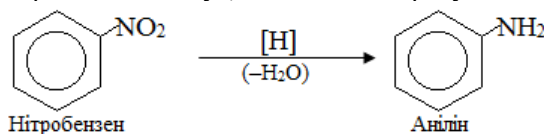
За положенням нітрогрупи нітросполуки можуть бути *первинними*, *вторинними* чи *третинними*, наприклад:



Залежно від кількості нітрогруп розрізняють *моно-*, *ди-* і *полізаміщені нітропохідні*, наприклад:

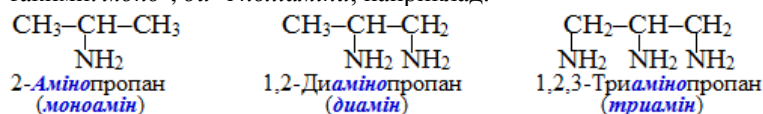


Хімічні властивості нітросполук виражаються достатньо специфічними і складними реакціями, але найчастіше в органічному синтезі звертаються до їх відновлення – **реакція Зініна**, яка проходить через ряд послідовних стадій з утворенням проміжних сполук, але кінцевим продуктом є аміни, наприклад:

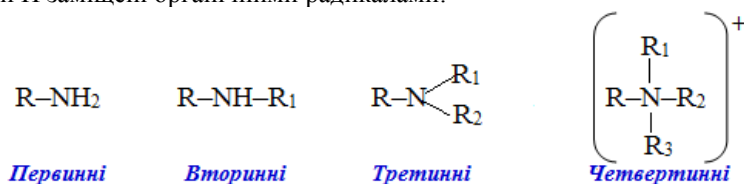


Аміни – це органічні сполуки, які можна розглядати як похідні вуглеводнів, що містять одну чи декілька аміногруп $-\text{NH}_2$, або як похідні амоніаку NH_3 , в яких один, два чи три атоми гідрогену заміщені на вуглеводневі радикали.

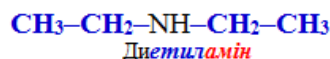
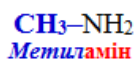
Як і інші класи органічних сполук, аміни класифікують залежно від природи вуглеводневих радикалів на окремі ряди: *аліфатичні*, що мають незамкнутий насичений або ненасичений карбоновий ланцюг нормальної чи розгалуженої будови; *аліциклічні*, в яких аміногрупа сполучена з насиченим чи ненасиченим циклом; *ароматичні*, в яких аміногрупа безпосередньо сполучена з бензеновим кільцем. За кількістю аміногруп аміносполуки бувають такими: *моно-*, *ди-* і *поліаміни*, наприклад:



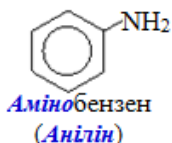
Залежно від кількості вуглеводневих радикалів, сполучених з аміногрупою, аміни поділяються на *первинні*, в яких аміногрупа пов'язана тільки з одним радикалом; *вторинні*, в яких аміногрупа сполучена з двома вуглеводневими радикалами; *третинні*, в яких аміногрупа сполучена з трьома вуглеводневими радикалами; *четвертинні*, що являють собою амонійні солі чи основи, які можна розглядати як похідні іону амонію NH_4^+ – у них атоми Н заміщені органічними радикалами:



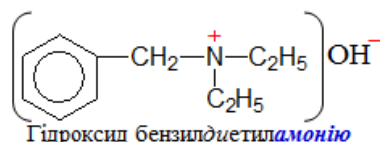
Назви поліамінів складаються згідно із замісничовим методом IUPAC, як це було показано у наведених вище структурах, а назви моноамінів – переважно за радикально-функціональним способом, наприклад:



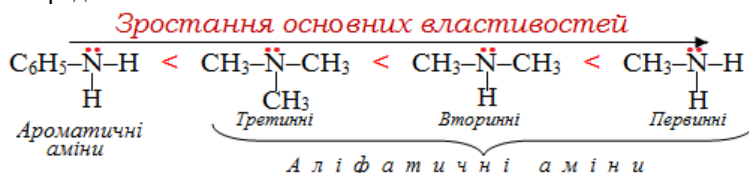
Для деяких аміносполук частіше застосовують *тривіальні* назви, наприклад, амінобензен більш відомий як анілін:



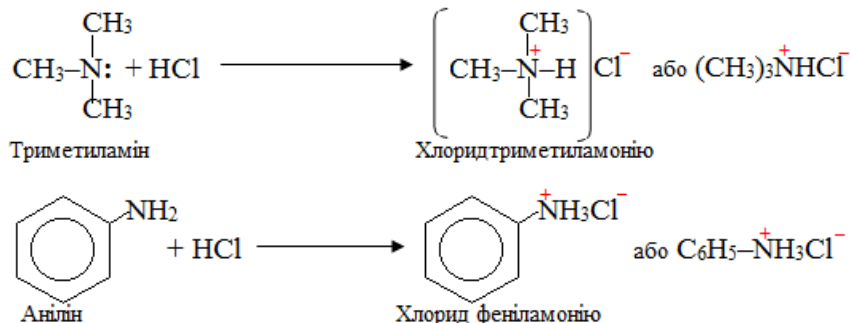
Четвертинні аміни називають, базуючись як на родопочатковій структурі на катіоні амонію (NH_4^+), в якому три атоми гідрогену заміщені вуглеводневими радикалами, а четвертий атом Н – негативно зарядженою частинкою, наприклад:



Хімічні властивості аміносполук обумовлюються як будовою вуглеводневого радикала, так і характеру аміногрупи. Завдяки наявності неподіленої електронної пари на атомі :N аліфатичні аміни мають основні властивості. Виключенням є четвертинні аміни, в яких електронна пара атома :N утворює зв'язок з аніоном, тому, як наслідок, основні властивості для них не притаманні. А в молекулах ароматичних амінів неподілена електронна пара нітрогену бере участь в утворенні єдиної спряженої системи з π -електронами ароматичного кільця, що сприяє зменшенню основних властивостей. За зменшенням основних властивостей аміни можна розмістити в ряд:



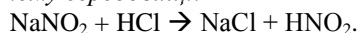
1. Основні властивості аміносполук виявляються у взаємодії з кислотами з утворенням солей, наприклад:



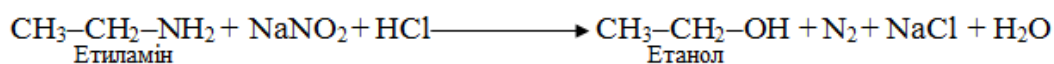
Аліфатичні аміни навіть взаємодіють з водою з утворенням достатньо сильних основами, які дають лужну реакцію на лакмус:



2. Взаємодія з нітритною кислотою, на якій засновуються методи ідентифікації амінів різних типів, які вступають в реакцію з HNO_2 неоднаково. Зважаючи на нестійкість нітритної кислоти, на практиці як реагент беруть натрій нітрит у хлоридному середовищі:



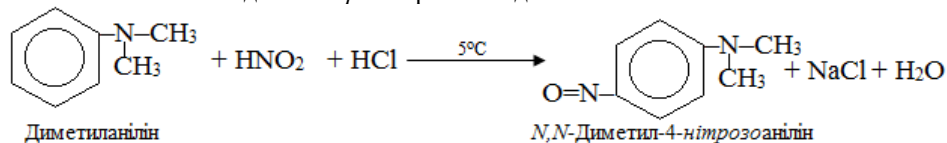
Внаслідок реакції з HNO_2 первинних аліфатичних амінів виділяється азот:



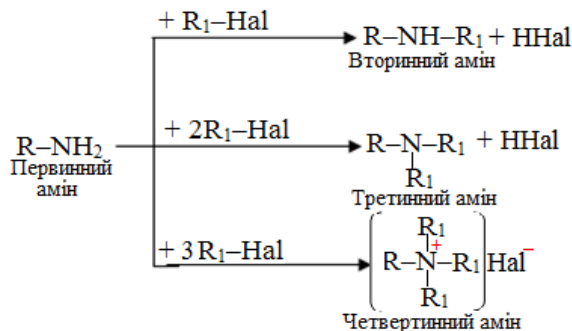
Вторинні аміни (аліфатичні та ароматичні) при взаємодії з нітритною кислотою утворюють *N*-нітрузоаміни – нерозчинні у воді олієподібні рідини чи тверді речовини жовтого кольору, наприклад:



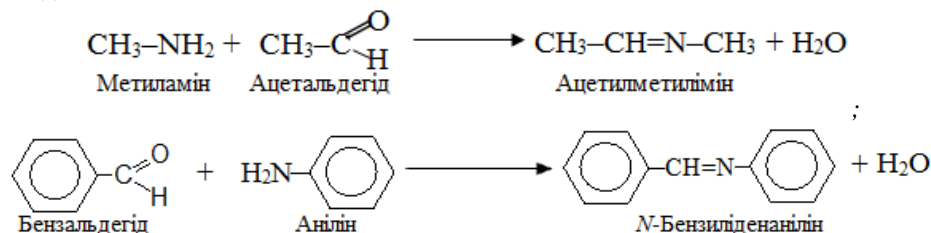
Третинні аліфатичні аміни за низьких температур з HNO_3 не взаємодіють, а третинні ароматичні аміни при дії на них азотистою кислотою дають *para*-нітрозопохідні:



3. Алкілювання амінів дає вторинні, третинні і навіть четвертинні аміни за схемою:



4. Взаємодія з карбонільними сполуками приводить до нового класу нітрогенвмісних сполук – імінів, або основ Шиффа, наприклад:



5. Ацилювання амінів карбоновими кислотами та їх похідними, внаслідок чого первинні та вторинні аміни перетворюються відповідно у моно- і дизаміщені амідні кислоти, наприклад, ацилювання оцтовою кислотою: Подібним чином проходять реакції ацилювання з галогенангідритами і ангідридами карбонових кислот

