

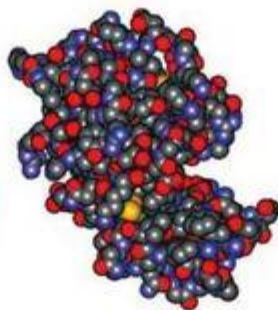
Лекція 1.

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ.

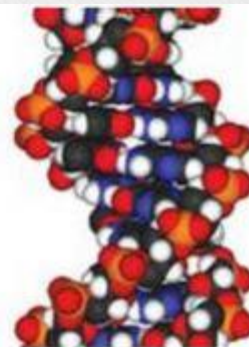
ОСНОВНІ ПРИНЦИПИ КЛАСИФІКАЦІЇ
І НОМЕНКЛАТУРИ ТА ЕЛЕКТРОННІ
ЕФЕКТИ В ОРГАНІЧНІЙ ХІМІЇ.



Глюкоза, 24 атоми



Лізоцим, 2 303 атоми



ДНК (фрагмент), мільярди
(10⁹) атомів

Предмет органічної хімії

- **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 гідрогеном, киснем, нітрогеном, фосфором, галогенами та іншими хімічними елементами, за виключенням оксидів карбону CO , CO_2 , вугільної кислоти H_2CO_3 та її солей, які традиційно відносять до неорганічних сполук.
- **Біоорганічна хімія** вивчає будову, фізико–хімічні властивості та механізми реакцій, в яких беруть участь біологічно активні сполуки. Біологічно активними називаються сполуки, які синтезуються в організмі людини або потрапляють в організм і беруть участь в біохімічних процесах.

До створення теорії хімічної будови вважалося, що властивості сполук визначаються тільки їх складом.

Це багато в чому правильне положення не могло пояснити явища ізомерії - прояву різних властивостей речовинами, що мають однаковим склад. Такі речовини дістали назву **ізомерів**. Наприклад, складу C_2H_6O відповідають дві органічні сполуки - етиловий спирт (етанол) і диметиловий етер, які відрізняються за хімічними і фізичними властивостями.

Наприклад, етанол реагує з натрієм (при цьому виділяється водень), має температуру кипіння $78^{\circ}C$; диметиловий ефір з натрієм не реагує, кипить при температурі - $24^{\circ}C$.

- CH_3-CH_2-OH етанол CH_3-O-CH_3 диметиловий етер

Теорія будови органічних сполук

- О.М. Бутлеров вперше пояснив явище ізомерії різним розміщенням атомів у молекулах.
- У прикладі з речовинами складу C_2H_6O відмінність у їхніх властивостях зумовлено тим, що етиловий спирт і диметиловий ефір мають різну хімічну будову:

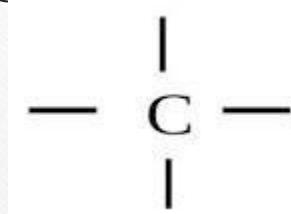
Передбачено, що складу C_4H_{10} мусять відповідати дві речовини: нормальний бутан і ізобутан. Дійсно, ним був синтезований ізобутан, що підтвердило правильність теоретичних припущень.

Атоми в молекулах впливають один на одного, при цьому найбільш сильний взаємний вплив виявляється у сполучених безпосередньо атомів.

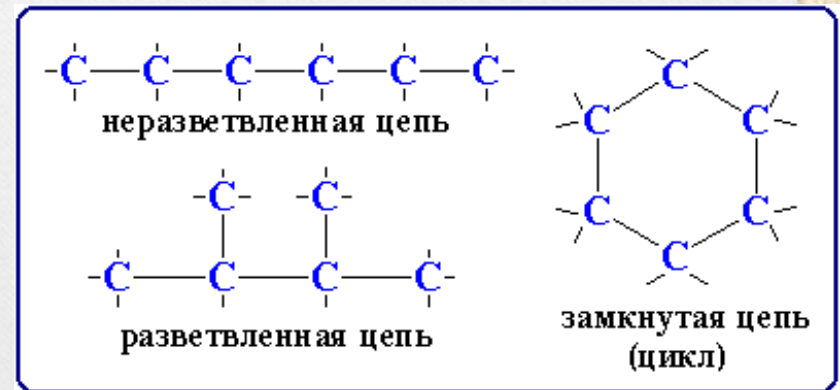
Теорія будови органічних сполук

1. Атоми, що входять до складу молекули органічних сполук, сполучені між собою в суворо визначеному порядку згідно з їх валентністю. Послідовність сполучення атомів у молекулі та характер зв'язків між ними називається хімічною будовою.
2. Властивості речовин залежать від хімічної будови молекули.
3. Реакційна здатність молекул залежить від взаємного впливу атомів або груп атомів, які утворюють молекулу.
4. За будовою речовини можна судити про її властивості і навпаки, вивчаючи реакційну здатність речовини, можна встановити її будову.

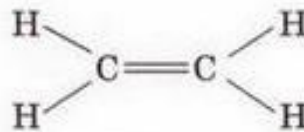
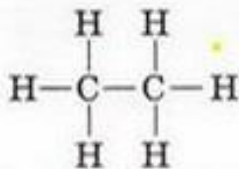
Атоми Карбону



1. Проявляють валентність 4
2. Між собою з'єднуються в довгі ланцюги або цикли.
Сполучаються між собою, утворюючи ланцюги атомів – прямі, розгалужені, циклічні.



3. Утворюють між собою різні зв'язки: одинарні, подвійні та потрійні



КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

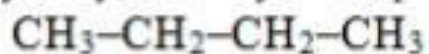
- Органічні сполуки класифікують за будовою карбонового ланцюга, характером хімічних зв'язків у ньому та природою функціональної групи.

Класифікація за будовою карбонового ланцюга

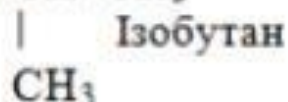


Будова карбонового скелету, за якою органічні сполуки поділяються на такі групи:

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



Бутан



- **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, замкнений ланцюг циклогексану C_6H_{12} відносить цей вуглеводень до аліциклічного ряду сполук, а бензену C_6H_6 – до ароматичних:

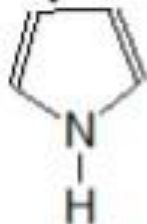


Циклогексан

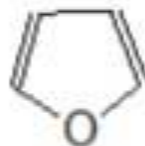


Бензен

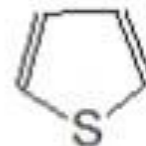
- **гетероциклічні сполуки**, які містять у циклі атоми не тільки карбону, але й інших елементів (нітрогену, кисню, сульфуру), наприклад:



Пірол



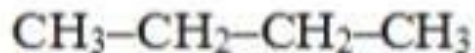
Фуран



Тіофен

За характером зв'язку, аліфатичні сполуки поділяють на:

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

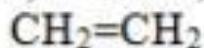


Бутан



Циклобутан

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



Етилен



Ацетилен

За функціональними групами

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

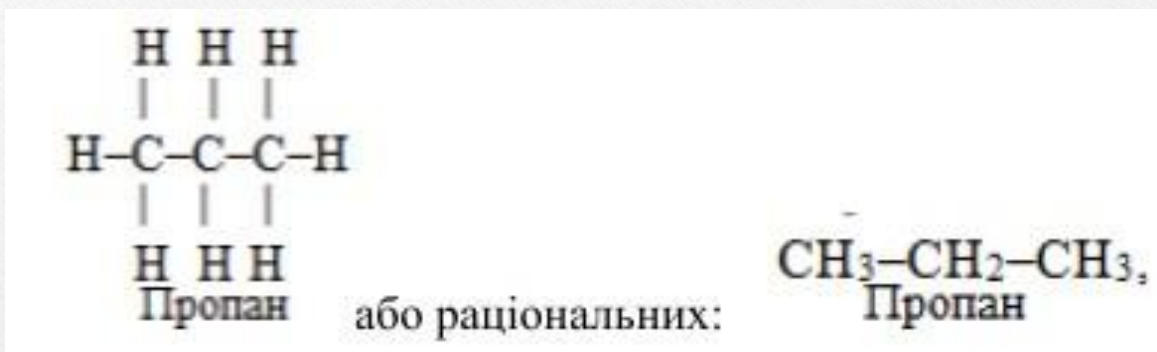
Залежно від наявності чи відсутності функціональних груп органічні речовини відносять відповідно або до певного класу органічних сполук або до вуглеводнів.

Залежно кількості та складу функціональних груп органічні речовини бувають такими:

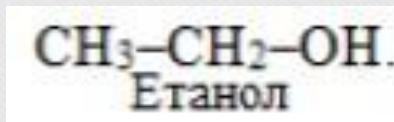
- **монофункціональні сполуки**, до складу яких входить лише одна функціональна група, наприклад, етиловий спирт (або етанол) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$;
- **поліфункціональні сполуки**, які містять декілька однакових функціональних груп, наприклад, етиленгліколь $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$;
- **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**.

Формули

- 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 C_3H_8 , можна зобразити за допомогою структурних формул



- **Раціональні структурні формули**, в яких зазначають тільки зв'язки між атомами карбону та між карбоном і гетероатомом (O, N, S і т.і.), а зв'язки між атомами C і H не показують, а просто приписують символ гідрогену поруч із символом карбону, наприклад:



Номенклатура органічних речовин – тривіальна, раціональна та міжнародна (IUPAC) (радикально-функціональна і замісникові).

Тривіальна (історична) номенклатура пов'язана із процесом одержання речовин (пірогалол – продукт піролізу галової кислоти), джерела походження, з якого одержували (мурашина кислота) та інше.

Тривіальні назви сполук широко застосовують у хімії природних і гетероциклічних сполук (цитраль, гераніол, тіофен, пірол, хінолін та ін.).

В основі *раціональної номенклатури* використовується принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди: усі речовини в певному гомологічному ряді розглядаються як похідні найпростішого представника даного ряду – першого або іноді другого. Зокрема, в алканів – метану, в алкенів – етилену і т. п.

<i>Склад (брутто-формула)</i>	<i>Раціональна структурна формула</i>	<i>Назва</i>
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	Декан
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) ₈₈ -CH ₃	Гектан

Сполуки кожного класу утворюють гомологічні ряди.

Гомологічний ряд – це послідовність сполук, у якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на одну групу –CH₂–. Наприклад, сполуки, що утворюють клас органічних кислот:



Загальна формула для алканів – C_nH_{2n+2}.

Міжнародна номенклатура (IUPAC).

Правила сучасної номенклатури були розроблені у 1957 році на XIX конгресі Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC).

Розглянемо замісникову та радикально-функціональну номенклатуру ІЮПАК.

Замісникова номенклатура. Правила номенклатури.

1. При утворенні назв за замісничовою номенклатурою органічні сполуки розглядають як похідні найпростіших вуглеводнів, у молекулі яких один або декілька атомів Гідрогену замішені на інші атоми або групи атомів, які називаються **замісниками**.

2. Визначають, які функціональні групи входять до складу сполуки і вибирають серед них старшу, якщо вона є:

– $\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOR} > \text{C(O)Cl} > \text{C(O)NH}_2 > \text{C}\equiv\text{N} > \text{C(O)H} > >\text{C=O} > \text{OH} > \text{SH} > \text{NH}_2 > \text{Hal (F, Cl, Br, I)}$.

3. Визначають родоначальну структуру молекули. Це є структурний фрагмент молекули, що лежить в основі назви.

В ациклічних сполуках – це головний вуглецевий ланцюг, у карбоциклічних і гетероциклічних – цикл.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Br}$
Бромбензен

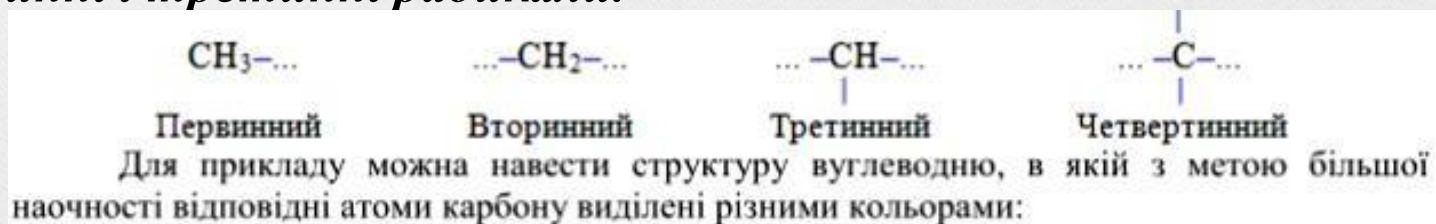
$\text{CH}_3\text{—NH}_2$
Амінометан

За головний вуглецевий ланцюг обирають той, котрий містить максимальне (у порядку зменшення значущості) число: 1) функціональних груп; 2) кратних зв'язків; 3) атомів Карбону; 4) замісників.

Замісником називають будь-який атом або групу атомів, котрі не входять до родоначальної структури. Поняття “замісник” включає у себе функціональну групу і радикал.

Радикал — це залишок молекули вуглеводню, що утворюється в результаті видалення одного або декількох атомів Гідрогену. Утворену вільну валентність позначають рисою. За кількістю вільних валентностей розрізняють одно- дво- і тривалентні радикали:

В залежності від природи атома Карбону розрізняють *первинні, вторинні і третинні радикали.*



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

4. Визначивши родоначальну структуру, нумерують її атоми таким чином, щоб старша дістала, по можливості, найменший номер. Якщо старшої групи немає, перевагу надають кратним зв'язкам, а при їх відсутності – замісникам.

5. Складають назву сполуки, дотримуючись такої послідовності:

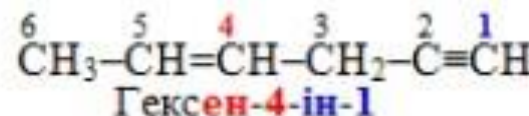
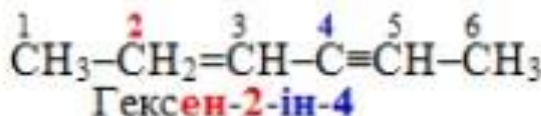
- алфавітний порядок функціональних груп, окрім старшої, та вуглеводневих радикалів (префікс);

- назва родоначальної структури (корінь);

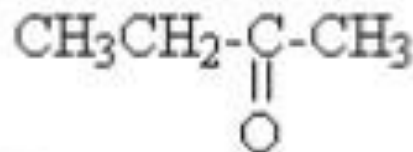
- кратні зв'язки і старшу функціональну групу (суфікс).

= зв'язок – “ен”, ≡ зв'язок – “ин (ін)”

Кількість замісників: ди – (два), три – (три), тетра – (чотири), пента – п'ять, гекса - шість.



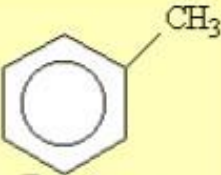
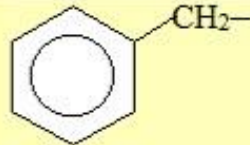
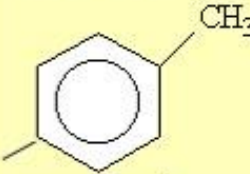


Радикально-функціональна номенклатура. В основі цих назв лежить назва функціонального класу (спирт, етер, кетон і ін.), якому передують назви вуглеводневих радикалів, наприклад: алілхлорид, діетиловий етер, диметилкетон, пропіловий спирт.



Метилетилкетон

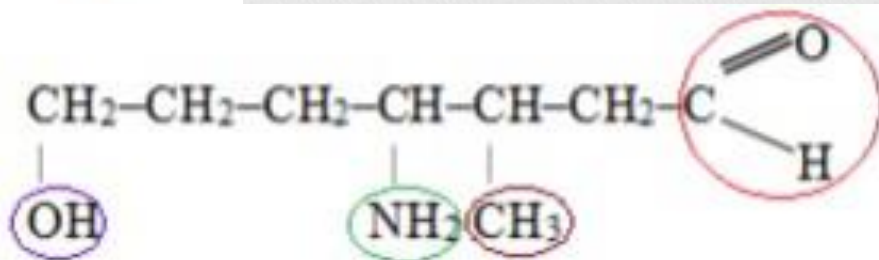
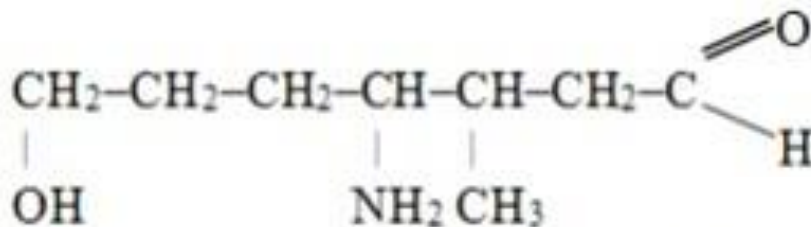
Номенклатура одновалентних вуглеводневих радикалів

<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— Пропеніл
			CH ₂ =CH—CH ₂ —
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>ізо</i> -Пропіл	CH ₃ —CH=CH ₂ Пропен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \end{array}$ Пропеніл
C ₄ H ₁₀ Бутан	CH ₃ —(CH ₂) ₂ —CH— <i>н</i> -Бутил	 Бензен C ₆ H ₆	 Феніл C ₆ H ₅ —
	CH ₃ —CH ₂ —CH— CH ₃ <i>втор</i> -Бутил		
	CH ₃ —CH—CH ₂ — CH ₃ <i>ізо</i> -Бутил	 Толуол C ₆ H ₅ —CH ₃	 Бензил C ₆ H ₅ —CH ₂ —
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <i>трет</i> -Бутил		 <i>орто</i> -Толуіл o-CH ₃ —C ₆ H ₄ —

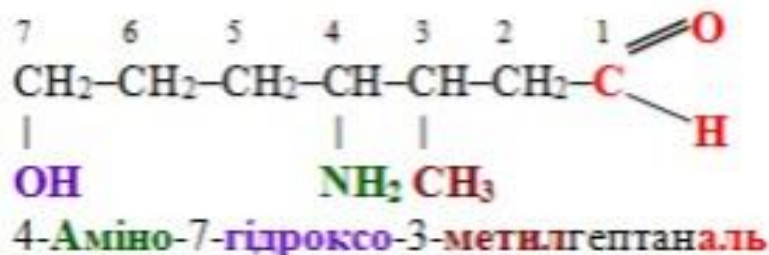
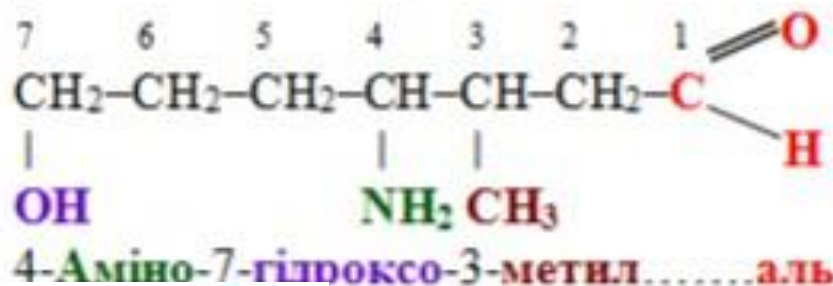
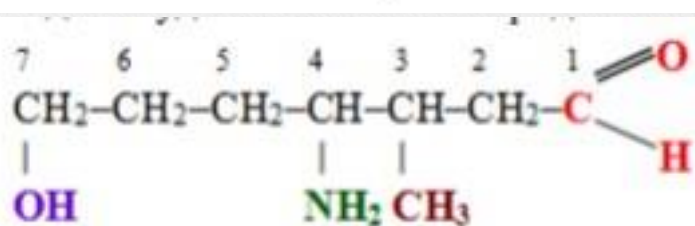
Алгоритм утворення назви

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

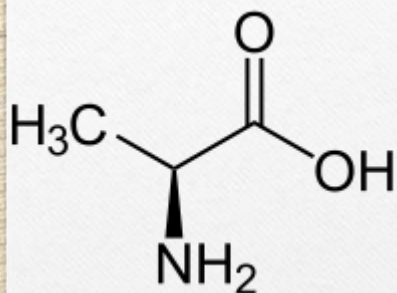
1. Встановлюють характеристичну групу, оскільки саме вона зумовлює подальший вибір родопочаткової структури та нумерацію атомів С головного ланцюгу.
2. Визначають родопочаткову структуру – головний аліфатичний ланцюг чи циклічну систему. Для обрання родопочаткової структури керуються такими критеріями (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 вказуванням їх локантів. При наявності декількох однакових замісників користуються множувальними частками (множувальні частки не входять в алфавітну послідовність), а цифри-локанти повторюється 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: ...триєн-1,3,5-ін-8, ...триол-1,2,3.



У випадку наявності в сполучі декількох функціональних груп, то саме старша функціональна група визначає приналежність до класу, а замісники позначають літерами грецького алфавіту α , β , γ , δ і т. д., причому літерою α позначається перший атом від функціональної групи, а для назви родоначальної структури використовують тривіальну назву:



аланін (тривіальна назва)

2-амінопропанова кислота (замісникова ІЮПАК)

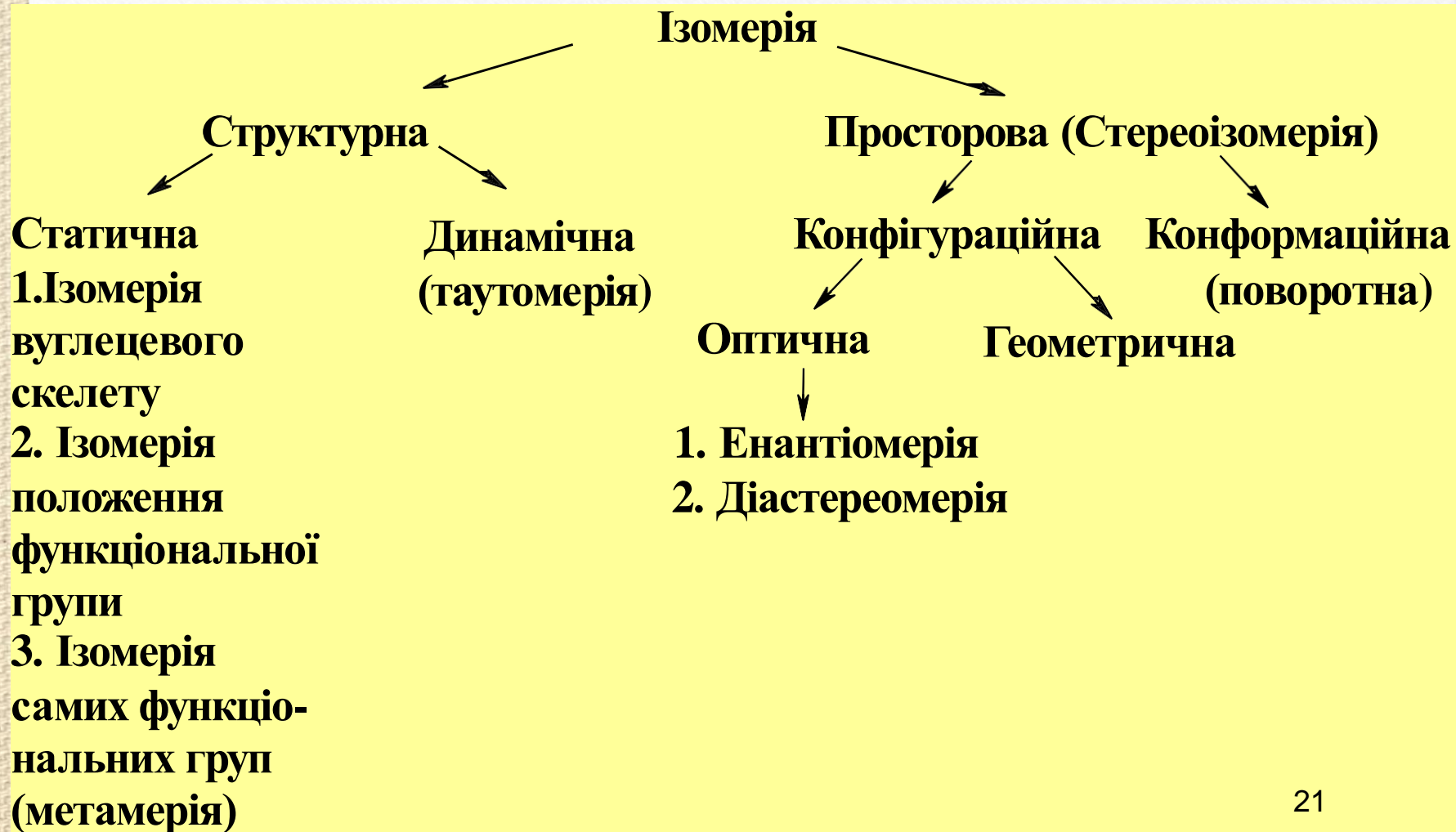
α -амінопропіонова кислота (радикально-функціональна)

Для органічних сполук характерно 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.

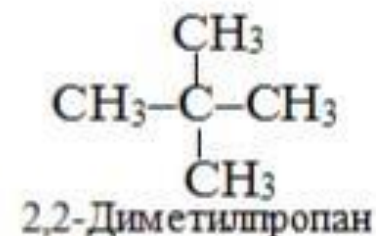
Існують різні типи ізомерії, серед яких найбільш поширеними є структурна і просторова.

6. Структурна ізомерія органічних сполук: ізомерія вуглецевого скелету, ізомерія положення, ізомерія функціональної групи. Правила виведення ізомерів. Поняття про таутомерію.

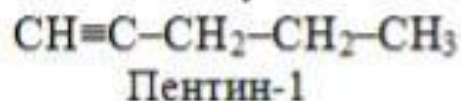


I Структурна ізомерія зумовлюється різним порядком розміщення окремих атомів чи атомних груп у молекулі. Вона поділяється на певні види:

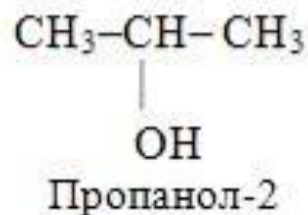
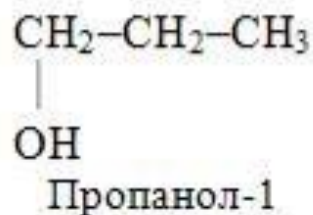
- ізомерія карбонового ланцюгу, наприклад, для алканів складу C_5H_{12} існують три ізомери різної будови:



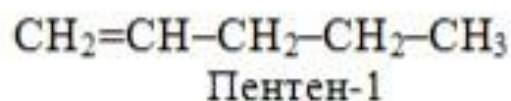
- ізомерія положення кратного зв'язку, наприклад, для ацетиленових вуглеводнів складу C_5H_8 , які мають лінійну будову, але різне розташування в карбоновому ланцюгу потрійного зв'язку:



- ізомерія положення замісника; так, для спиртів складу $C_3H_7\text{—OH}$ можливо існування двох ізомерів:

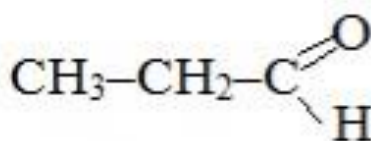


- міжкласова ізомерія (так звана *метамерія*). Слід зазначити, що на відміну від інших структурних ізомерів, властивості яких відрізняються не дуже різко, **метамери** – ізомери, що належать до різних класів органічних сполук або до різних типів вуглеводнів – за своїми властивостями зовсім не походять 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:

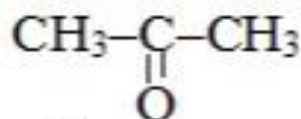


Циклопентан

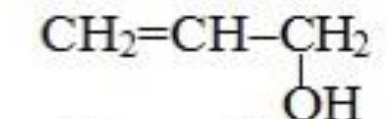
Інший приклад метамерії – ізомери складу C_3H_6O , які є представниками різних класів органічних сполук – альдегідів, кетонів і ненасичених спиртів:



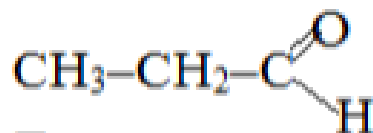
Пропаналь
(альдегід)



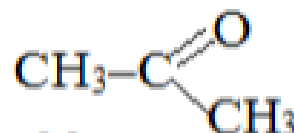
Пропанон
(кетон)



Пропен-2-ол-1
(ненасичений спирт)



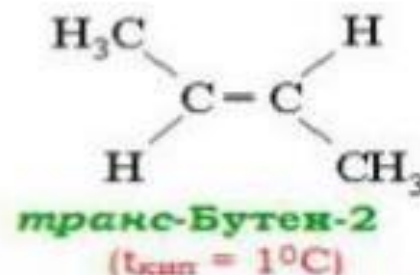
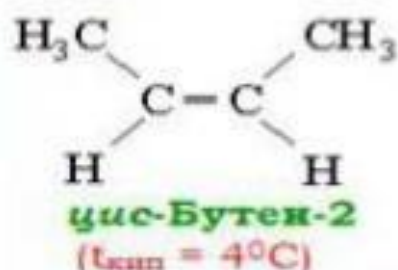
Пропанова кислота
(карбонова кислота)



Метилацетат
(естер)

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

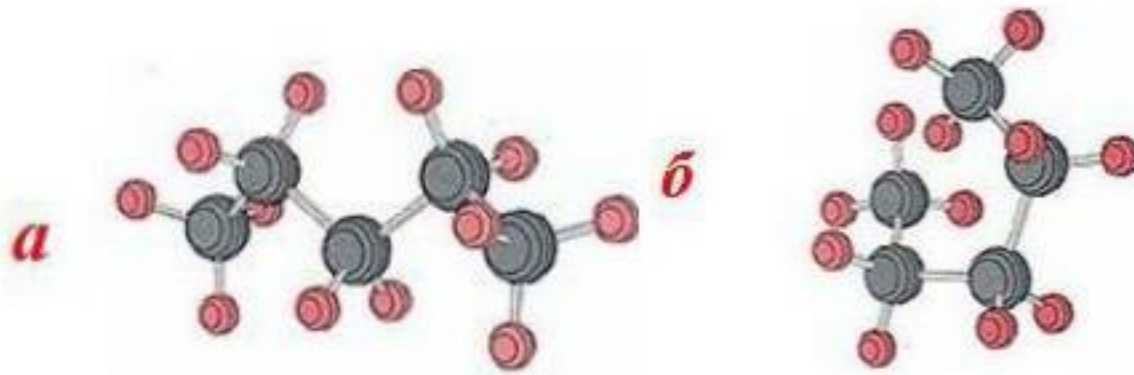
1) **Геометрична ізомерія** (інша назва – **π -діастереомерія**) зумовлена різним положенням замісників відносно подвійного зв'язку чи малого циклу. Геометричні ізомери, в яких обидва замісники (або продовження карбонового ланцюгу) розташовані по різні боки від подвійного зв'язку чи циклу, називаються *транс-ізомерами*, а ті, в яких замісники знаходяться з одного боку, – *цис-ізомерами*. Наприклад, для бутену-2 $\text{CH}_3\text{--CH=CH--CH}_3$, в якому подвійний зв'язок розміщується після другого атома карбону, існує два геометричних ізомери



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 С–С в карбоновому ланцюгу, що зумовлює різне просторове розташування 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 С–С, називаються **конформації** (від лат. *conformatio* – форма, розміщення).



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 χερ – рука), яка наголошує на відсутності симетрії відносно лівого і правого боків (наприклад, хіральним є відображення об'єкту в ідеально плоскому дзеркалі, яке відрізняється від самого об'єкту).



Кислотно-основні властивості сполук

Згідно з теорією Бренстеда *кислотою* називають будь-яку речовину, здатну віддавати протон, а *основою* – речовину, здатну приєднувати протон.

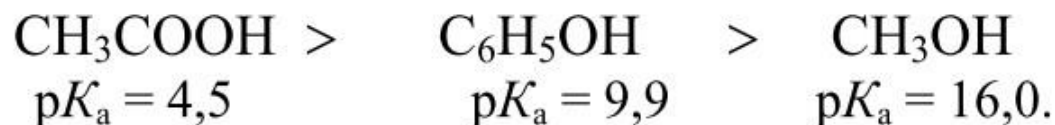
Органічні кислоти залежно від природи кислотного центру ділять на чотири основні типи:

ОН-кислоти: карбонові кислоти, спирти, феноли, вода та інші, які містять гідроксогрупу. Сила кислот залежить від будови радикалу, сполученого з кислотним центром і зменшується у ряді: кислоти > феноли > спирти.

SH-Кислоти: тіоли, тіолові кислоти.

NH-Кислоти: аміни, аміди, кислот, іміди, гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки.

СН-Кислоти – сполуки, які містять сильно полярні С-Н зв'язки. С-Н-кислоти є найбільш слабкими з кислот Бренстеда.



Таким чином, залежно від природи кислотного центру органічні кислоти з однаковими радикалами можна розташувати в ряд за зростанням кислотності:

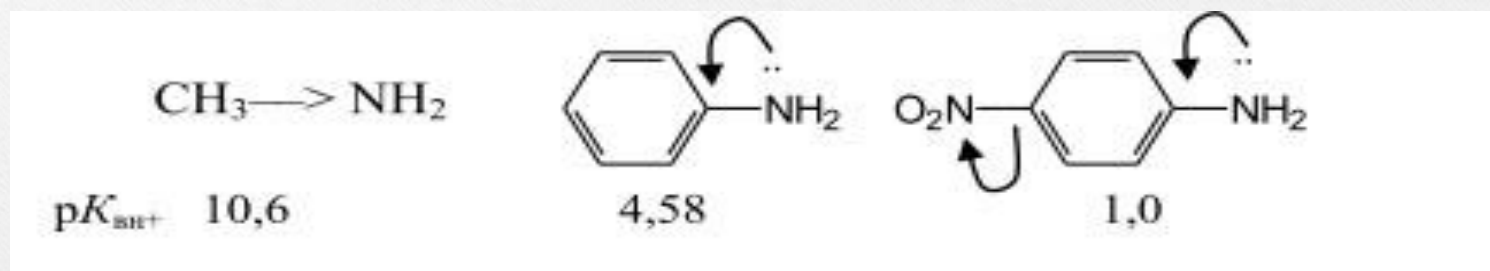
Для утворення ковалентного зв'язку з протоном основа Бренстеда повинна мати π -молекулярну орбіталь чи неподілену пару електронів. Тому органічні основи діляться на p -основи та π -основи.

p -Основи - це нейтральні чи негативно заряджені йони (амід-іон NH_2 алкоксид-іон RO^- ; гідроксид-іон HO^- ; амоніак NH_3 ; вода H_2O та ін.), які поділяють на три групи:

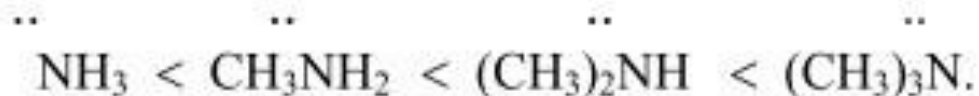
- амонієві** (нітрогеновмісні гетероцикли, аміни, азометини, нітрили);
- оксонієві** (спирти, етери, естери, альдегіди, кетони, амідни кислот);
- сульфонієві** (тіоспирти, тіоетери).

• **π-Основи** – це сполуки, в яких центром основності є електрони π-зв'язку (алкени, алкадієни, ацени). Вони є дуже слабкими основами.

- На основність органічних сполук впливає природа замісника, сполученого з основним центром. Електронодонорні замісники збільшують електронну густину в основному центрі і підвищують основність; електроноакцепторні – зменшують основність.



- Залежно від природи основного центру органічні основи можна розташувати за зростанням основності: π-основи < сульфонієві основи < оксонієві основи < амонієві основи. Для амонієвих основ основність зростає у газовій фазі у ряду:



Деякі властивості ковалентних зв'язків

Ковалентний зв'язок характеризується довжиною, енергією, полярністю, поляризованістю, насиченістю і направленістю. Дві останні властивості відсутні при іонній взаємодії.

Довжина зв'язку (l) – віддаль між ядрами атомів, що відповідає мінімальній

енергії системи з двох ядер. $10\text{Å}^0 - 1\text{нм}$.

$C_{sp^3} - C_{sp^3}$ 0,154 нм,

$C_{sp^3} - C_{sp^2}$ 0,150 нм

$C_{sp^3} - C_{sp^3}$ 0,146 нм

$C = C$ 0,134 нм

$C \equiv C$ 0,120 нм

$C - H$ 0,111 нм

Енергія зв'язку (E) – є мірою його міцності і визначається як кількість енергії, що виділяється при утворенні зв'язку, або яку потрібно затратити на його розрив.

Виражається в кДж/моль $1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$.

$C - C$ 330 - 360 кДж/моль,

$C = C$ 590 - 640 кДж/моль,

$C \equiv C$ 810 - 840 кДж/моль,

$C - H$ 402 - 455 кДж/моль.

Просторова

sp^3 – гібридизація

тетраедрична будова

направленість

sp^2 – гібридизація

площинна будова

sp – гібридизація

лінійна будова

Полярність зв'язку (статична поляризація) відбиває взаємний вплив безпосередньо зв'язаних атомів. Це зміщення електронної хмари зв'язку до більш електронегативного атома.

Електронегативність – здатність атома або групи атомів відтягувати до себе електронну густину. Електронегативність елементів визначається шкалою Полінга:

4,0 3,5 3,2 3,0 2,8 2,75 2,6 2,5 2,2

$F > O > C_{sp} > N, Cl > Br > C_{sp2} > I > C_{sp3} > H$

Чим більша електронегативність атома, тим більш полярний зв'язок. Кількісно полярний зв'язок можна охарактеризувати величиною дипольного моменту (μ). Полярні молекули утворюють диполі. Диполь – система з розділеними центрами електропозитивних і електронегативних зарядів. Одиниці виміру дипольного моменту Д (дебай) або Кулон · метр (Кл · м).

$$\mu = g l$$

1 Д = $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Для ковалентних молекул $\mu = 0 - 4$ Д, для йонних – $\mu = 4 - 11$ Д.

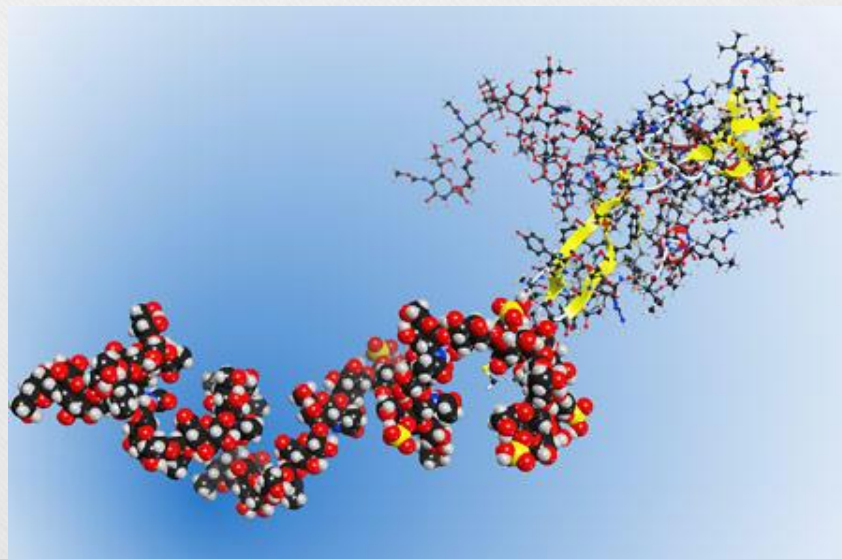
Дипольний момент – величина векторна, показується \rightarrow від + до - .

В молекулі дипольний момент являє собою геометричну суму дипольних моментів окремих зв'язків. Тому деякі симетричні молекули не полярні.

Поляризованість зв'язку (динамічна поляризація) – це міра розподілу електронної густини під дією зовнішніх чинників (реагентів, розчинників, каталізаторів). Поляризованість зростає із зменшенням ЕН та із збільшенням радіуса атома і є більш визначальною на реакційну здатність молекули.

Чим більше електрони зсунуті в статичній молекулі, тим менше залишається можливостей для їх зсуву під дією зовнішнього поля.

Найменш полярна молекула НІ являє собою саму сильну кислоту: у водному середовищі завдяки високій поляризованість легко відщеплює протон. Поляризованість молекул має важливе значення для пояснення поведінки речовин в момент реакції.

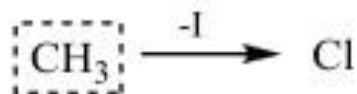


Взаємний вплив атомів

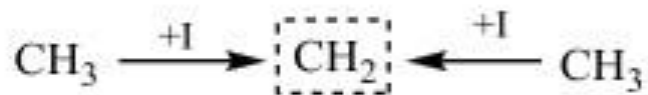
Реакційна здатність органічних сполук визначається характером розподілу електронної густини у молекулі та поляризованістю ковалентних зв'язків.

Індуктивний ефект це передача електронного впливу вздовж ланцюга σ -зв'язків. Позначається буквою «I».

Розрізняють негативний індуктивний ефект (-I), який okazують групи $-\text{COOH}$; $-\text{CHO}$; $-\text{C(O)OR}$; $-\text{OR}$; $-\text{OH}$; $-\text{SR}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{NO}_2$; $-\text{C}\equiv\text{N}$; $-\text{F}$; $-\text{Cl}$; $-\text{Br}$; $-\text{I}$; $>\text{C}=\text{C}<$; $-\text{C}\equiv\text{C}$ - та інші.



Позитивний індуктивний ефект (+I) okazують алкільні замісники, наприклад



Замісники, що відштовхують від себе електрони зв'язку, сильніше, ніж атоми Гідрогену, виявляють позитивний індуктивний ефект (+I). До них відносять алкільні замісники, а також замісники, які несуть негативний заряд. Вважають, що для алкільних радикалів **+I-ефект зростає при збільшенні кількості алкільних груп біля атома Карбону.**

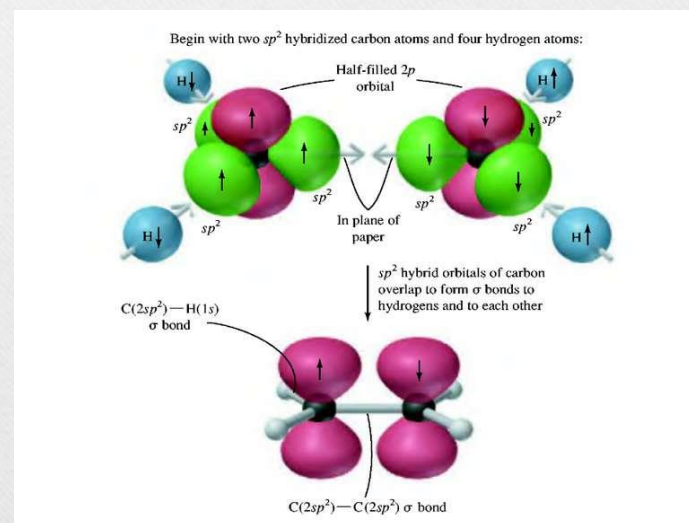


Взаємний вплив атомів

Для первинних алкільни радикалів позитивний індуктивний ефект зростає зі збільшенням вуглецево



Індуктивний ефект знижується за системою σ -зв'язків і згасає через 3-4 σ -зв'язки

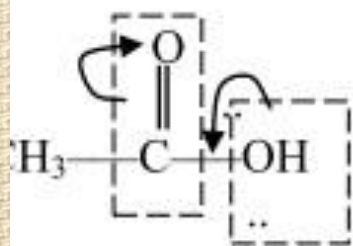
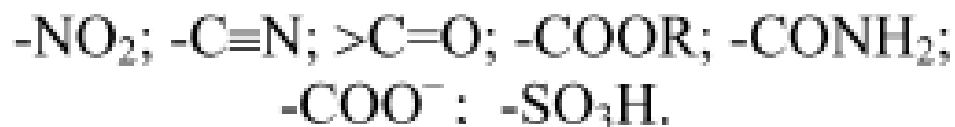


Взаємний вплив атомів

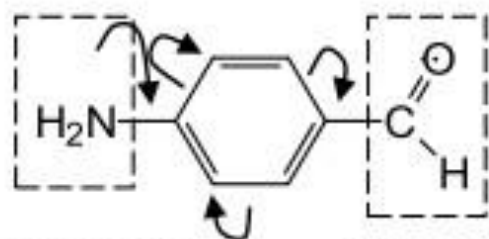
Позитивний мезомерний ефект (+М-ефект) виявляють замісники, які надають електрони у спряжену систему. До них відносять:



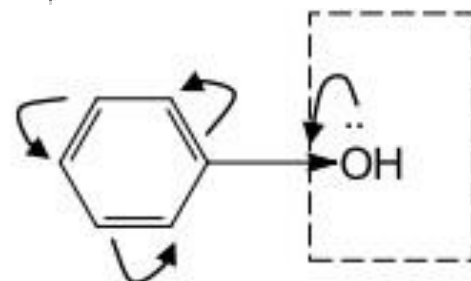
Негативний мезомерний ефект (-М-ефект) виявляють замісники, які відтягують на себе електронну густину спряженої системи. До них відносять:



-М-ефект +М-ефект
Оцтова кислота



+М-ефект -М-ефект
4-Амінобензальдегід



-I-ефект +М-ефект
фенол