ЛІТЕРАТУРА

1. Ластухин Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. - Львів: Центр Європи, 2000. – 864 с.
2. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. К.; Ірпінь: ВТФ “Перун”, 2002. – 544 с.
3. Чирва В.Я., Ярмолюк С.М., Толкачова Н.В., Земляков О.Є. Органічна хімія: Підручник.-Львів: БаК, 2009. – 996 с.
4. Черних В.П., Зименковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія.-(в трьох книгах).- Харків.-“Основа”-1996.
5. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія.-К.:Вищ.шк. 1992.
6. Петров А.А., Бальян А.В., Трощенко А.Т. Органическая химия.-М. Высш.шк. 1981.
7. Нейланд О.Я. Органическая химия.-М. Высш. шк. 1990.
8. Терней А. Современная органическая химия I , II том. Пер. с анг.-М.:Мир. 1981.
9. Ковтуненко В.О. Загальна стереохімія – К.: “Кондор”, 2005. – 364 с.

З ЛИСТА Ф. ВЕЛЕРА Я. БЕРЦЕЛІУСУ

“Органічна хімія може кого завгодно звести з розуму. Вона нагадує темний ліс, непроглядну хащу повну дивовижних речей, з якої неможливо знайти вихід і куди не насмілишся увійти”

Франкланд увів поняття про валентність елементів, як властивість приєднувати тільки певну кількість атомів інших елементів.

А. Кекуле, А. Купер і Г. Кольбе висунули принцип чотиривалентності вуглецю.

Далі, незалежно один від одного, Кекуле і Кольбе встановили, що атоми вуглецю можуть з`єднуватися в ланцюги, а Купер запропонував сучасне написання структурних формул.

Це дозволило О.М.Бутлерову в 1861 р. сформулювати “**Структурну теорію будови органічних речовин**”:

“Структурна теорія будови органічних речовин”:

1. Атоми в молекулах органічних речовин розташовані не безладно, а у певній послідовності, відповідно до їх валетності.

2. Природа органічної речовини визначається якісним і кількісним складом її молекул, а також хімічною будовою (структурою).

3. Хімічна будова - це певний порядок у якому атоми сполучені між собою в молекулах органічних речовин.

4. Оскільки властивості речовини залежать від її будови, то вивчаючи властивості, можна визначити будову речовини.

5. Речовини, що мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову і, як наслідок, різні властивості - називаються ***ізомерами.***

ПРИРОДА ХІМІЧНИХ ЗВ’ЯЗКІВ

- Чому атоми утворюють один з одним хімічні зв’язки і яка природа цих зв’язків? Справа в тому, що стабільними є тільки ті енергетичні рівні, які повністю забудовані електронами. Зовнішній енергетичний рівень буде стабільним, якщо у нього забудовані **s**- та **p-**підрівні, оскільки **d**-підрівень забудовується електронами після забудови **s**-підрівня наступного енергетичного рівня і таким чином зовнішній рівень буде знову недобудованим. Отже кожний атом намагається набути стабільної електронної конфігурації свого зовнішнього енергетичного рівня - $\mathbf{ns^2}$, $\mathbf{np^6}$ (крім атома водню, для якого стабільною буде конфігурація $\mathbf{1s^2}$).

Цього можна досягти трьома шляхами:

1) прийняти недостаючу кількість електронів на зовнішній рівень;

2) віддати всі електрони з зовнішнього рівня, тоді зовнішнім стає другий ззовні рівень, що вже забудований електронами;

3) об’єднати електрони свого зовнішнього рівня з електронами іншого атома.

При реалізації перших двох шляхів, між атомами утворюються ***йонні*** зв’язки, а при реалізації третього шляху - ***ковалентні***.

Йонний зв’язок утворюється за рахунок сил електростатичного притягання між різнойменно зарядженими йонами.

Ці йони утворюються, як правило, внаслідок переходу електронів від одного атома до іншого. Розглянемо утворення йоного зв’язку на прикладі взаємодії натрію з фтором.

Атом натрію віддає фтору єдиний електрон 3s-підрівня, перетворюючись на катіон Na^+ з електронною оболонкою попереднього інертного газу (Ne) .

Na - 1 e^- → Na^+

$1s^2$ $1s^2$

$2s^2\ 2p^6$ $2s^2\ 2p^6$

$3s^1$

Атом фтору, приймаючи цей електрон від атома натрію, перетворюється на аніон F^- з електронною оболонкою наступного інертного газу (Ne) ,

$$F + 1e^- \rightarrow F^-$$

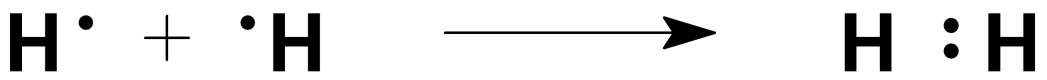
$1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ $\qquad$ $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Але тепер за законом електростатичного притягання катіони натрію притягуються до аніонів фтору, утворюючи йонний зв`язок $Na^+\ F^-$.

Такий тип зв’язку утворюється, переважно, між активним металом і активним неметалом.

Ковалентний (неелектровалентний, гомеополярний) зв`язок виникає між двома конкретними атомами в результаті утворення спільної електронної пари, яка належить їм обом.

- Наприклад, зв`язок у молекулі водню утворюється внаслідок усуспільнення двох електронів, кожен з яких до утворення зв`язку належав окремому атому водню



Якщо зв’язок утворився між атомами одного елемента, то спільна електронна пара буде в рівній мірі належати обом атомам; заряди на атомах не виникають і такий зв’язок буде ***неполярним.***

- Якщо зв’язок утворився між атомами різних елементів, то спільна електронна пара буде належати одному атому в більшій мірі, ніж другому. Той атом, що буде сильніше притягати до себе спільну електронну пару набуде часткового негативного заряду (**δ-**), а інший - часткового позитивного (**δ+**). Такий зв’язок називається ***полярним ковалентним зв’язком.***

- **Здатність атома притягати до себе валентні електрони називається *електронегативністю*.**

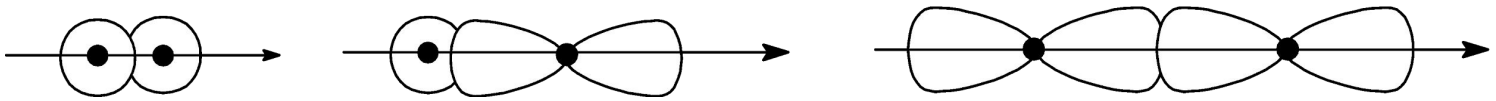
- Отже, полярність ковалентного зв’язку визначається різницею електронегативностей атомів, що його утворили і буде тим більшою, чим більшою буде ця різниця.

Електронегативність деяких елементів (шкала Л.Полінга)

Елемент	Електронегативність
Водень (H)	2,1
Літій (Li)	1,0
Бор (B)	2,0
Вуглець (C) (sp^3)	2,5
(C) (sp^2)	2,75
(C) (sp)	3,2
Азот (N)	3,0
Кисень (O)	3,5
Фтор (F)	4,0*
Кремній (Si)	1,8
Фосфор (P)	2,1
Сірка (S)	2,5
Хлор (Cl)	3,0
Бром (Br)	2,8
Йод (I)	2,5

В залежності від типу орбіталей, які перекриваються та способу їх перекриття, розрізняють **σ- та π-ковалентні зв`язки.**

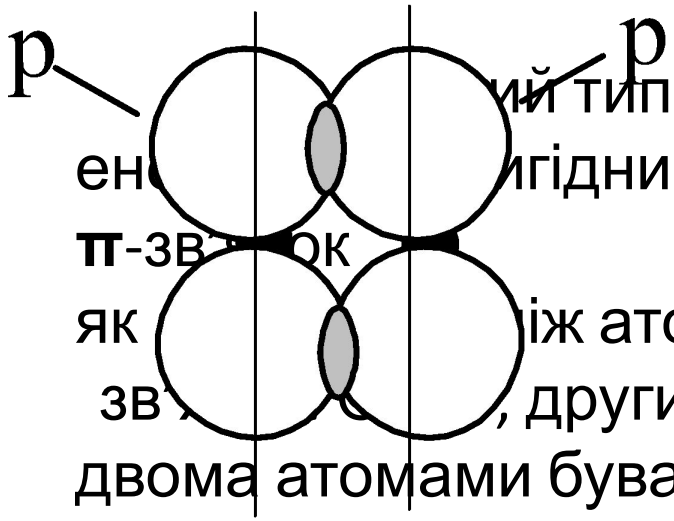
- Якщо обіталі перекриваються так, що місце їх перетинання знаходиться на відрізку прямої, що з’єднує ядра атомів, то такий зв’язок називається **σ**-зв’язком, наприклад



σ-(s-s) зв’язок **σ-(s-p)** зв’язок **σ-(p-p)** зв’язок

Такий спосіб перекриття орбіталей є найбільш вигідним, тому першим зв`язком, який утворюється між атомами, завжди буває саме **σ**-зв”язок .

При боковому (латеральному) перекриванні атомних **p**- або **d**-орбіталей поза лінією, що зв’язує ядра, утворюється **π**-зв’язок:

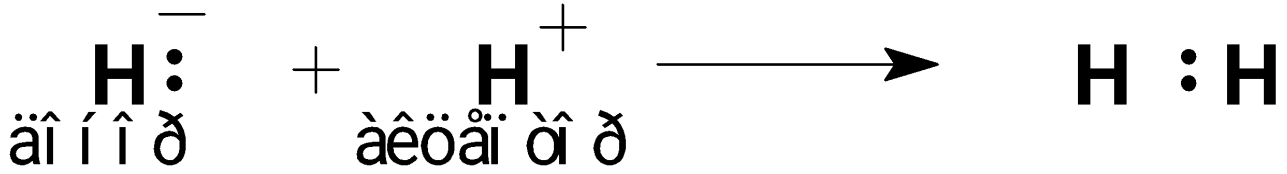


ий тип зв’язку є менш
ен игідний, ніж **σ**- зв’язок, тому
π-зв ок утворюється лише після того,
як іж атомами вже утворився **σ**-
зв , другий і третій ковалентні зв’язки між двома атомами бувають зв’язками **π**-типу.

Ковалентний тип зв’язку характерний здебільшого для неметалів, оскільки в результаті утворення цього зв’язку обидва атоми добудовують свій зовнішній енергетичний рівень.

Донорно-акцепторним (координаційним або дативним) називається ковалентний зв’язок, на утворення якого один атом (донор) надає пару електронів, а другий (акцептор) — вільну атомну орбіталь.

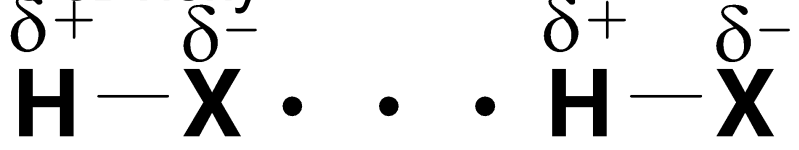
Схема утворення донорно-акцепторного зв’язку між двома атомами водню виглядає так:



- За своїми властивостями донорно-акцепторний зв’язок є звичайним ковалентним зв’язком. Його відмінність від розглянутих вище ковалентних зв’язків полягає лише у способі утворення спільної електронної пари.

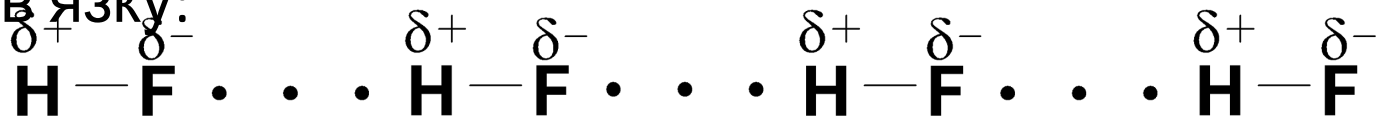
Водневий зв'язок

- При утворенні полярного ковалентного зв'язку між атомом водню та атомом з високою електронегативністю, електронна хмара атома водню сильно зміщується до цього атома. В результаті атом електронегативнішого елемента набуває значного ефективного негативного заряду, а ядро атома водню (протон) майже втрачає свій єдиний електрон. Кажуть, що атом водню ***протонізується.*** Такий протонізований атом водню буде притягатися до будь-якого іншого атома, що має надлишок електронної густини. В результаті між ними виникає електростатична взаємодія, яка зумовлює утворення водневого зв'язку



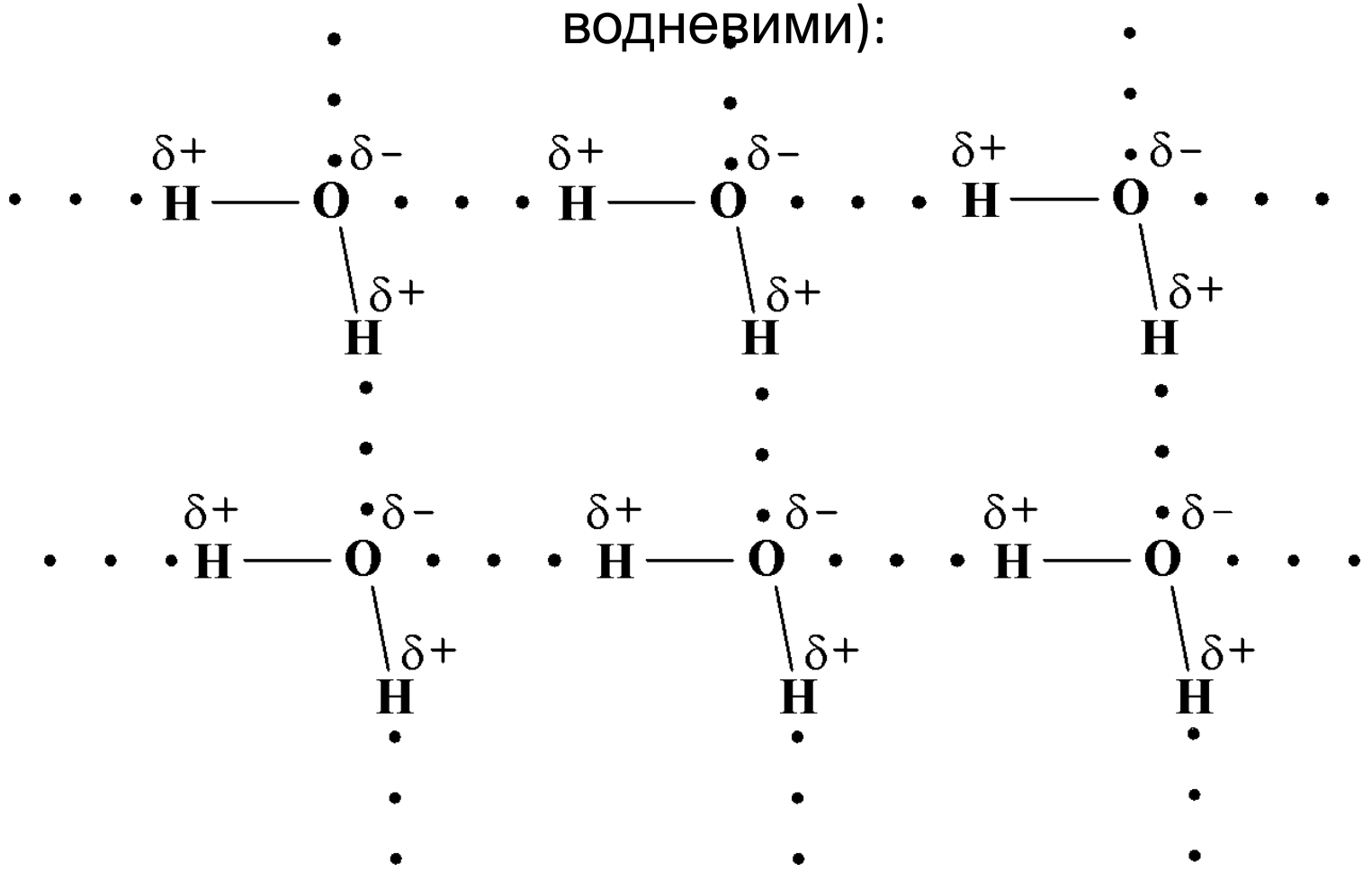
Розрізняють ***міжмолекулярний і внутрішньомолекулярний водневі зв'язки.***

- У твердому, рідкому і навіть газоподібному станах молекули фтороводню асоційовані у ланцюги за рахунок утворення міжмолекулярного водневого зв'язку:

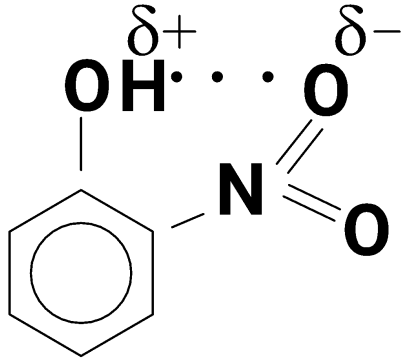


- Асоціація молекул спричиняє аномально високі температури плавлення і кипіння фтороводню порівняно з водневими сполуками інших елементів головної підгрупи VII групи.

Між молекулами води також утворюються водневі зв’язки. Кожна молекула води може брати участь в утворенні чотирьох водневих зв'язків, в результаті кожен атом кисню зв'язується з чотирма атомами водню (з двома - ковалентними звязками, а з двома іншими – водневими):



Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок виникає між атомами однієї молекули.



- Водневий зв'язок відіграє важливу роль при асоціації молекул, кристалізації, розчиненні, утворенні кристалогідратів, електролітичній дисоціації, у хімії полімерів, білків тощо.
- Ще раз підкреслю, що в органічних сполуках водневі зв`язки можуть утворювати тільки ті атоми водню, що зв`язані з **киснем** або **азотом,** тобто з атомами, що характеризуються високою електронегативністю.

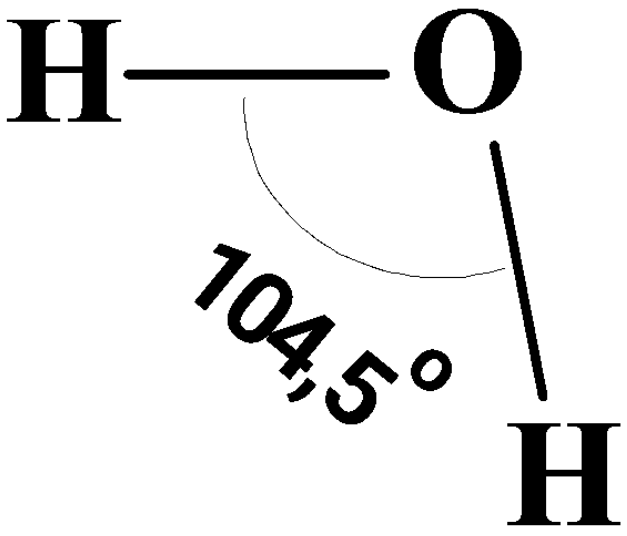
Основні характеристики хімічного зв’язку:

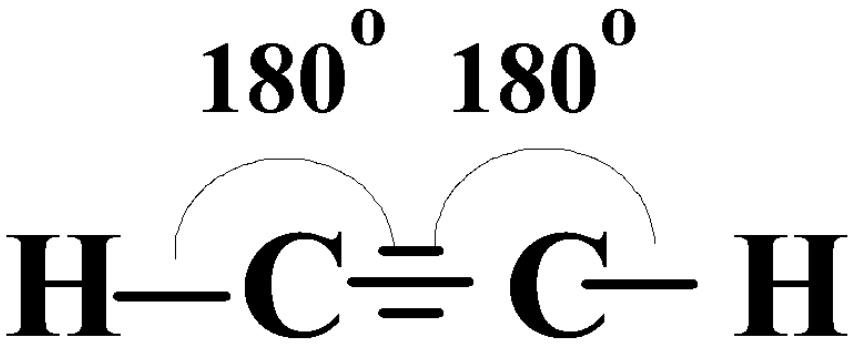
- **довжина** — віддаль між ядрами атомів, що утворили зв’язок; як правило, вимірюється в нанометрах (1нм = 10^{-9}м) і дорівнює сумі ковалентних радіусів атомів, що його утворили;
- **енергія** — робота, яку треба виконати, щоб розірвати зв’язок; або енергія, що виділяється при утворенні зв’ язку з атомів, вимірюється в кДж/моль;
- **полярність** — визначається величиною часткових зарядів на атомах, що утворили зв’язок. Вона буде тим більшою, чим більшою буде різниця електронегативностей атомів, що його утворили. Більш електронегативний атом набуде часткового негативного заряду (**δ-**), а інший - часткового позитивного (**δ+**). Якщо різниця електронегативностей менша від 1,7, то зв’язок слід розглядати як ковалентний, а якщо більша, то такий зв’язок в більшій мірі нагадує йонний, ніж ковалентний. Отже, йонний зв’ язок можна розглядати, як крайній випадок поляризації полярного ковалентного зв’язку;

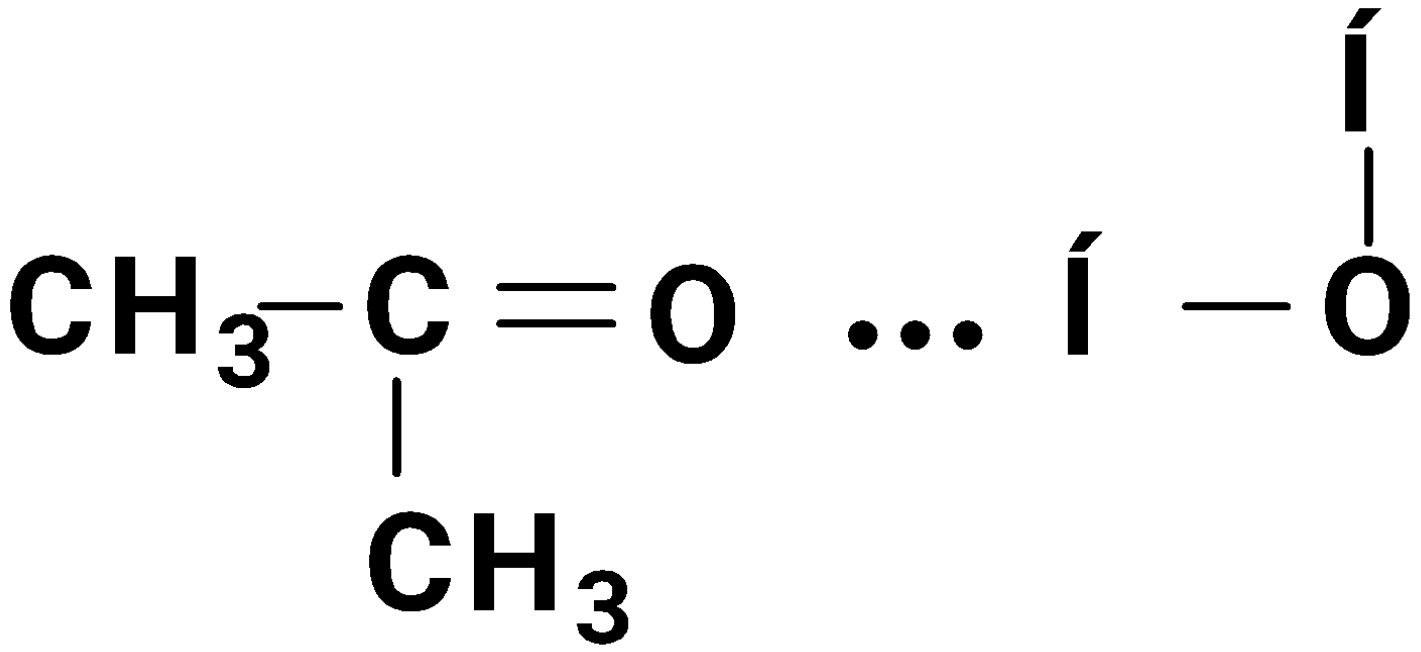
поляризовність – здатність зв’язку поляризуватись під дією зовнішнього електростатичного поля.

- Вона залежить від рухливості електронних хмар, що приймають участь в утворенні зв’язку та від способу їх перекриття. Так, **π**-зв`язки поляризуються значно легше, ніж **σ**-зв`язки, оскільки електронна хмара **π**-зв`язку значно рухливіша, ніж **σ**.

- **Напрямленість зв’язків у просторі** - зумовлює просторову структуру молекули.


H
O
104,5°
H


180°
180°
H
C
C
H


CH3
C
O
CH3
Í
Í
O

Прояв природи хімічного зв’язку у властивостях органічних речовин.

- Сполуки з йонним зв’язком – як правило кристалічні речовини з високими температурами топлення та кипіння. Вони – сильні електроліти, добре розчиняються в полярних або йонних розчинниках. Для таких речовин характерні реакції, які супроводжуються гетеролітичним розривом хімічного зв’язку з утворенням катіона та аніона. До них відносяться солі, нітросполуки, деякі елементоорганічні речовини.

- Сполуки з неполярними або малополярними ковалентними зв’язками, навпаки, характеризуються невисокими температурами топлення та кипіння. Це пов’язано зі значно слабшою міжмолекулярною взаємодією, ніж у сполук з йонним зв’язком. Такі речовини погано розчиняються в полярних розчинниках, але добре в неполярних. Для них характерні реакції, підчас яких відбувається гомолітичний розрив хімічних зв’язків з утворенням вільних радикалів – частинок з неспареним електроном. Прикладом сполук з неполярними ковалентними зв`язками можуть слугувати різні вуглеводні.

Наявність водневих зв’язків також проявляється у властивостях речовин.

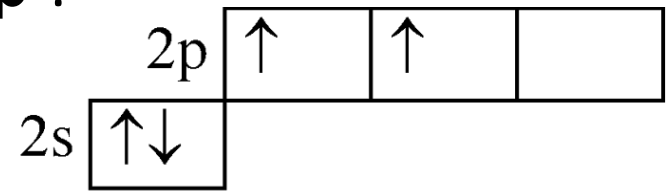
За рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв’язків вода має аномально високі температури кипіння та топлення.

CH_4 $t_{топл.}$ = -182ºС, $t_{кип.}$ = -161ºС
(не утворює водневих зв’язків).

H_2O $t_{топл.}$ = 0 ºС, $t_{кип.}$ = 100ºС
(утворює водневі зв’язки).

КОВАЛЕНТНІ ЗВ’ЯЗКИ АТОМІВ ВУГЛЕЦЮ

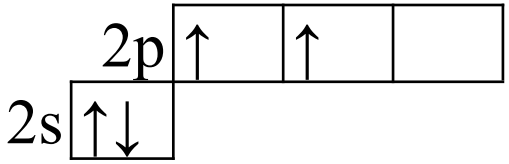
- На другому (зовнішньому) енергетичному рівні атома вуглецю знаходяться чотири валентних електрони **$2s^2$** і **$2p^2$**.



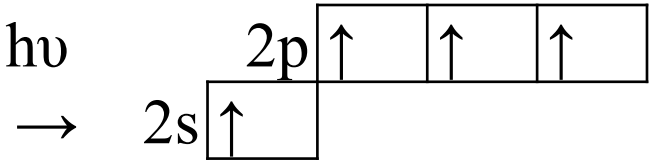
- В такому стані атом вуглецю має 2 неспарених електрони і повинен проявляти валентність, що дорівнює двом. Прикладом сполуки, де атом вуглецю є формально двовалентний, може служити оксид вуглецю (II), або чадний газ (CO). Однак, спарювання лише двох валентних електронів не веде до завершення 2-го енергетичного рівня атома вуглецю.

Відомо, що при збудженні атома під дією тепла або світлового випромінювання один електрон з **2s**-підрівня переходить на **2p**-підрівень, в результаті чого на зовнішньому рівні вуглецю з'являються 4 неспарених електрони.

Основний стан (C)
$2s^2 2p^2$



Збуджений стан (C*)
$2s^1\ 2p^3$

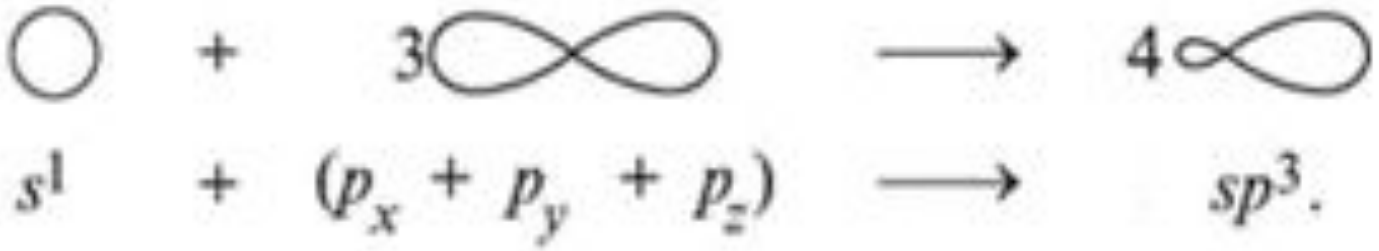


При такій електронній конфігурації вуглець міг би утворити 4 ковалентних зв'язки і один з них, а саме той, що утворений **2s**-орбіталлю буде відрізнятись від трьох інших, утворених

- Однак, відомо, що в метані (**CH_4**), атом **C** утворює чотири рівноцінні зв'язки з чотирма атомами водню. Цей факт був пояснений на основі такого поняття, як ***гібридизація атомних орбіталей*** (Л.Полінг 1931 р). Термін гібридизація означає усереднення, змішування або вирівнювання атомних орбіталей.

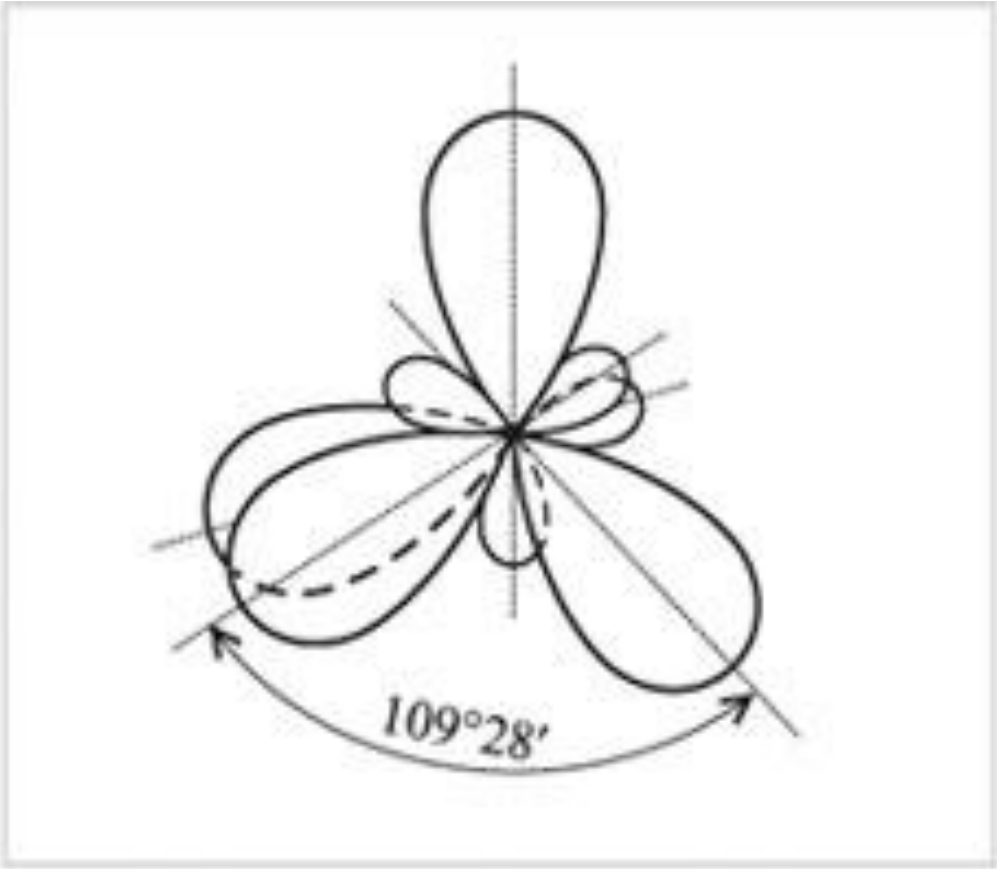
- Відомі такі типи гібридизації атомних орбіталей вуглецю:

sp^3-гібридизація (перший валентний стан)



На кожніи з чотирьох утворених sp^3-гібридних орбіталей знаходиться по одному електрону, тому вони взаємно відштовхуються і намагаються так розташуватись в просторі, щоб відстань між ними була максимальною. Цій умові відповідає їх напрямленість до вершин тетраедра, центр якого співпадає з ядром атома вуглецю.

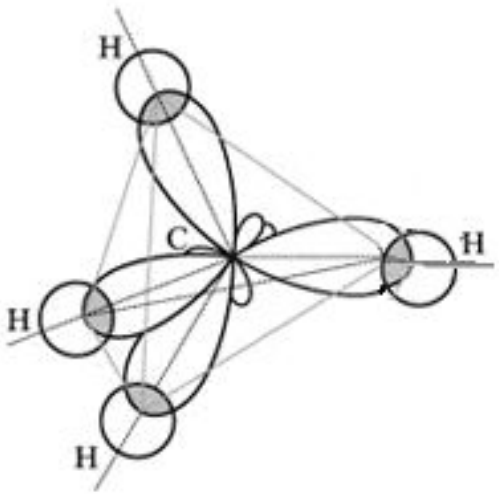
- Валентні кути (кути між вісями будь-яких двох гібридизованих орбіталей) дорівнюють $109^{o}28'$.

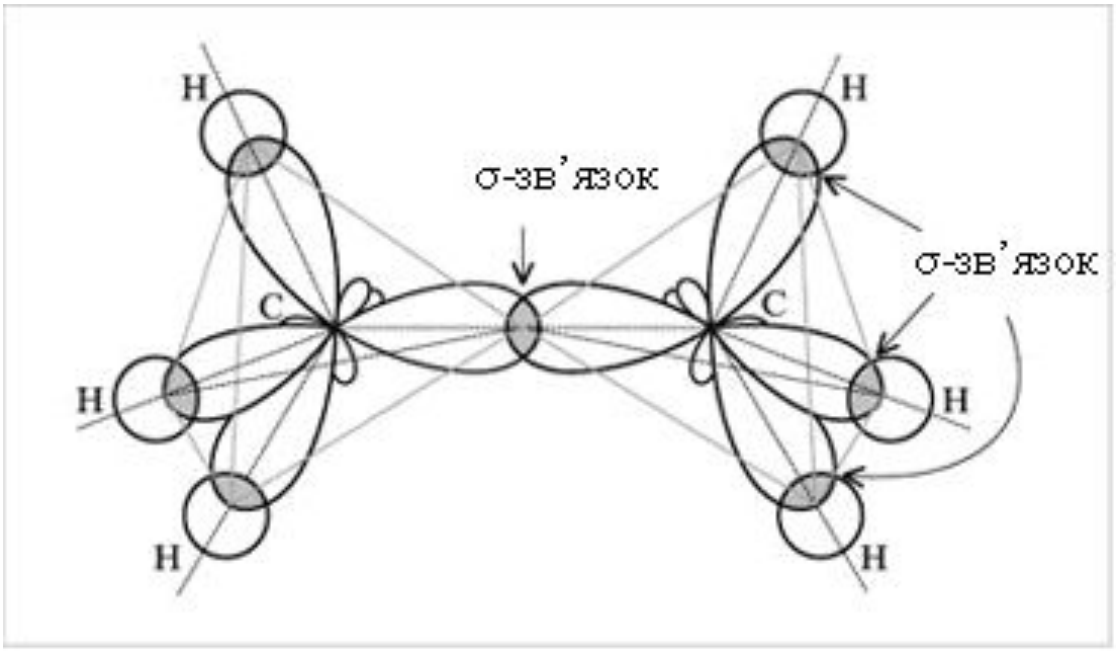


- В sp^3-гібридному стані атом вуглецю утворює чотири σ-зв'язки з чотирма іншими атомами.

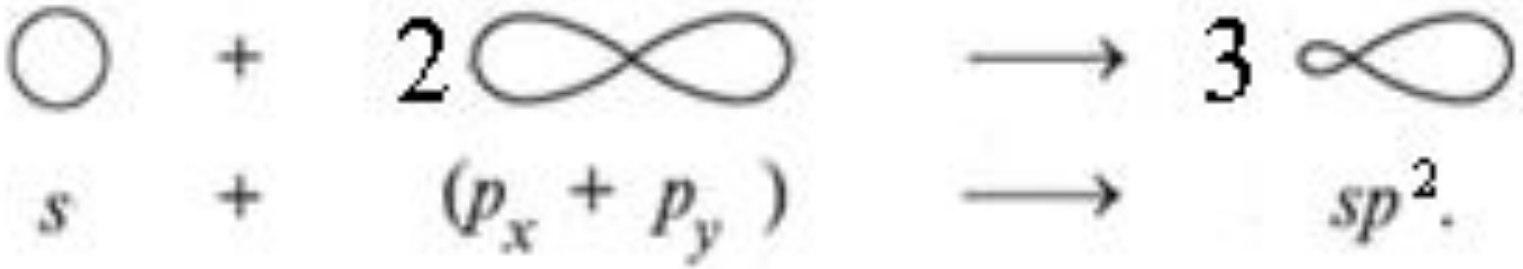
- Необхідно пам'ятати, що гібридні орбіталі мають вищу енергію, ніж **s**- і **p**-орбіталі, але за рахунок ефективнішого перекривання з іншими орбіталями, гібридні утворюють міцніші зв'язки. Отже енергія, що необхідна для переміщення електронів з атомних орбіталей на гібридні, з надлишком компенсується енергією утворення ще двох нових міцніших **σ**-зв`язків і при цьому загальна енергія молекули зменшується.

Схема **σ**-зв'язків в метані та етані

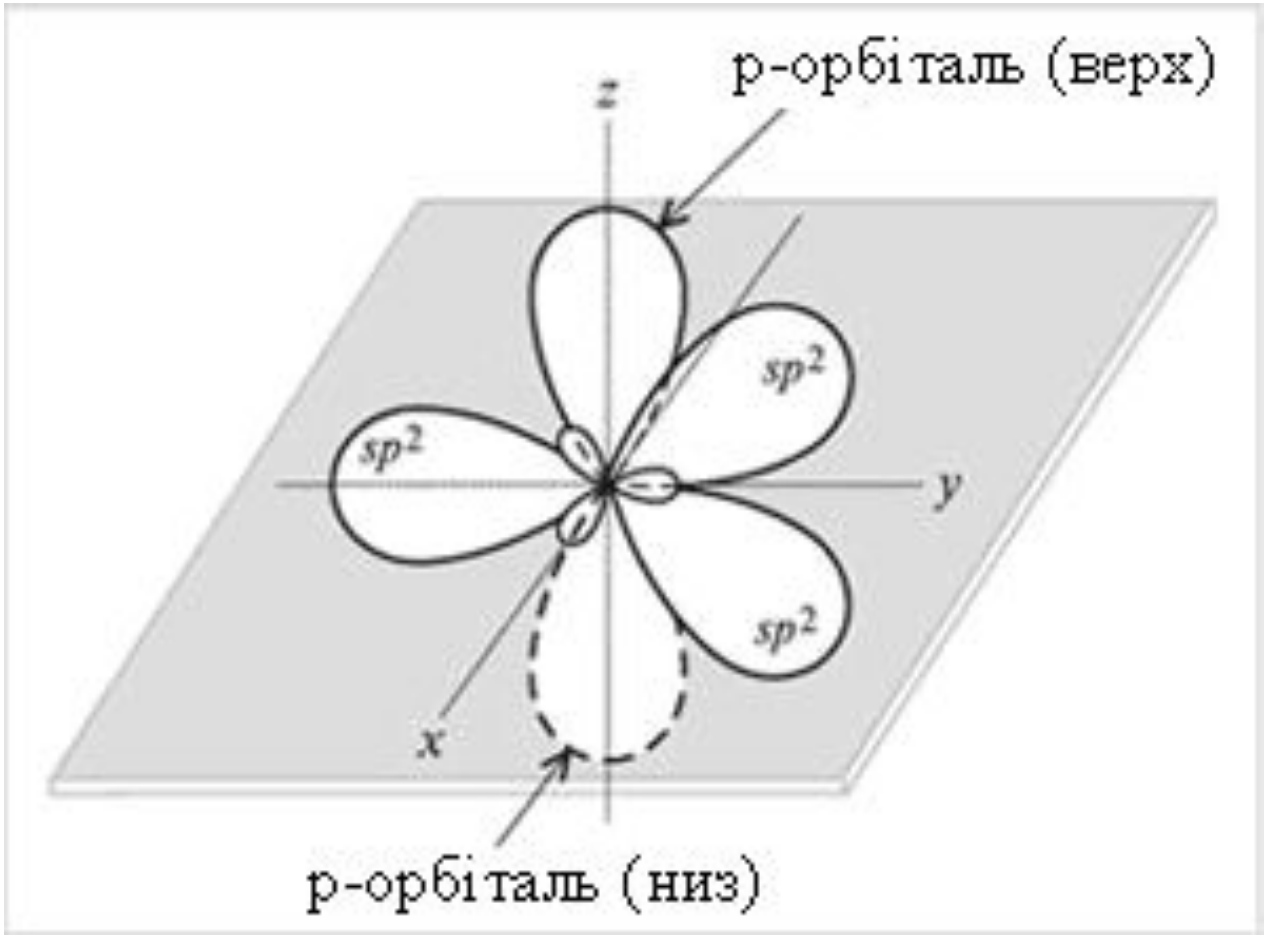




sp^2-Гібридизація відбувається за рахунок усереднення однієї **s** та двох **p**-орбіталей:

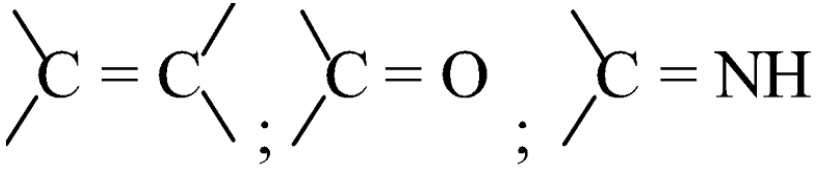


Вісі трьох утворених **sp^2**-орбіталей розміщені в одній площині і утворюють кут 120^o.
Негібридизована **p-**орбіталь атома вуглецю розміщена перпендикулярно до цієї площини.

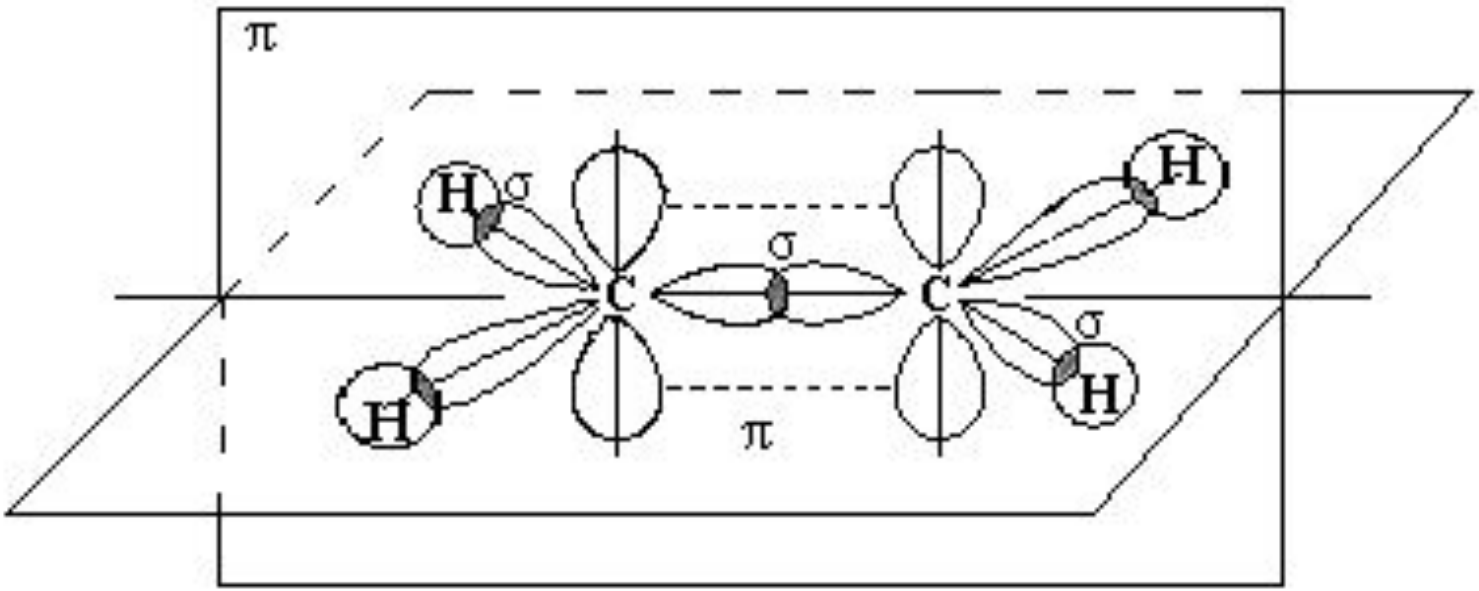


Стан **sp²**-гібридизації називається *другим валентним станом*.

В цьому гібридному стані атом вуглецю утворює три **σ** і один **π**-зв'язки. Це означає, що вуглець в sp^2 – гібридному стані утворює структури типу

тощо. 

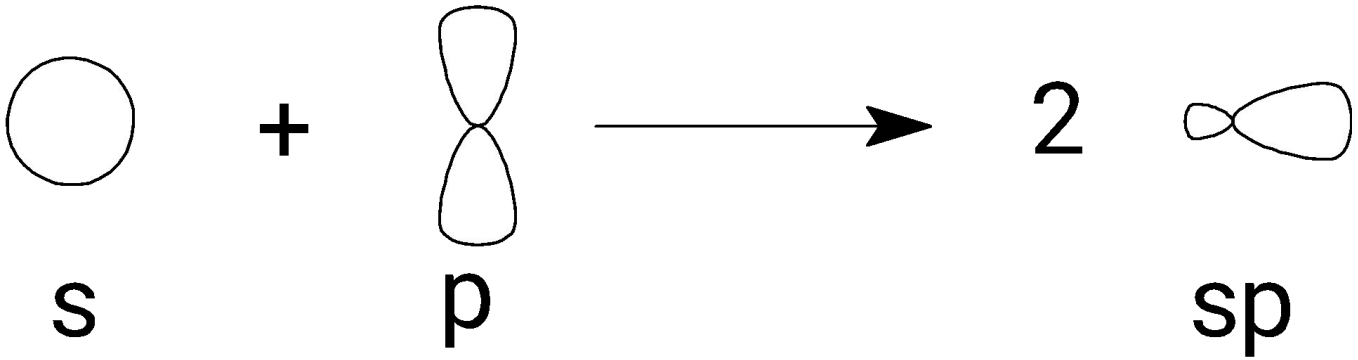
Розглянемо будову молекули етену ($H_2C = CH_2$).



У цій молекулі кожен атом вуглецю витрачає по дві sp^2-гібридні орбіталі на зв'язки з двома атомами водню, а третю - на зв'язок із сусіднім атомом вуглецю. Всі атоми молекули, а також всі σ-зв'язки лежать в одній площині. Валентні кути складають 120 °

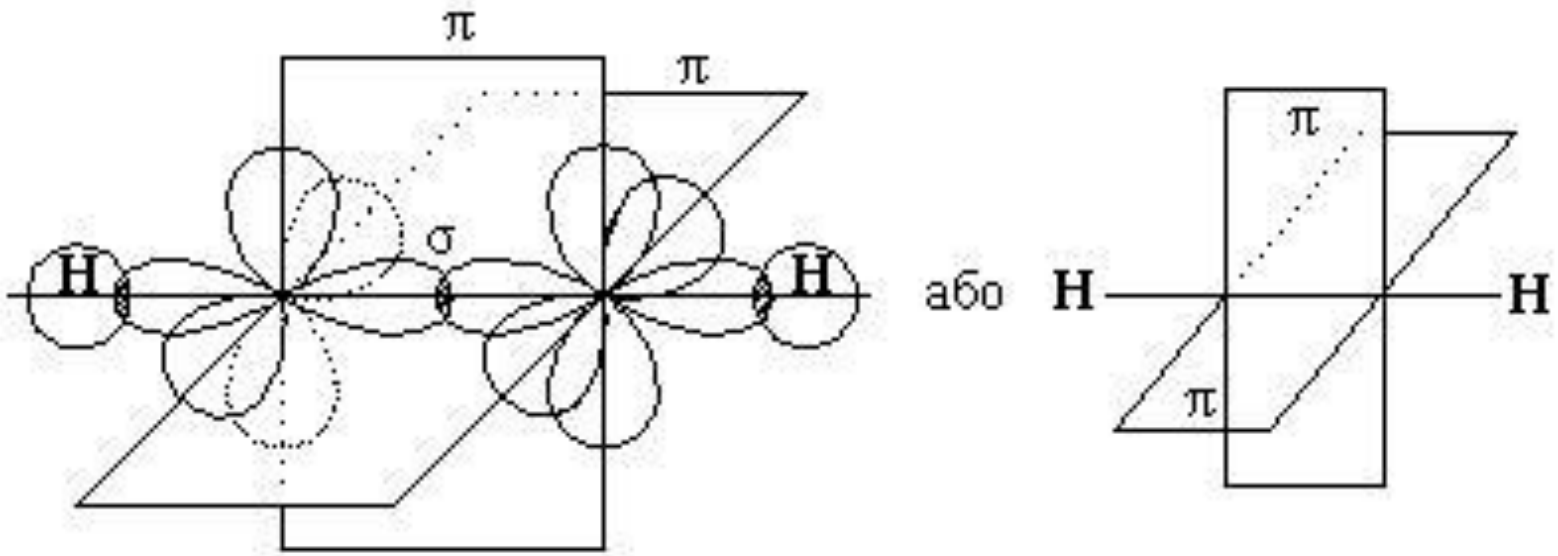
Негібридизовані 2p-орбіталі обох атомів вуглецю також перетинаються між собою, утворюючи **π**-зв'язок. Причому площина **π**-зв'язку перпендикулярна до площини, в якій розташовані всі атоми молекули. Таким чином, в молекулі етену між атомами вуглецю утворюється подвійний зв'язок, що складається з одного **σ**- та одного **π**-зв'язків.

- **sp-гібридизація.**
- З однієї **2s** і однієї **2p** орбіталей утворюються дві **sp**-гібридні.



Утворені **sp**-гібридні орбіталі розташовані вздовж однієї прямої і напрямлені різні боки (під кутом 180^o), а дві негібридизовані **2p**-орбіталі перпендикулярні одна до одної і до цієї прямої. Такий тип гібридизації називається *третім валентним станом* і характерний для сполук з потрійним зв`язком -C ≡ C-, -C ≡ N- або для сполук з кумульованими подвійними зв'язками типу алену.

- Розглянемо будову молекули етину (HC ≡ CH).


π
π
σ
H
H
або
H
H
π
π

Характеристики основних типів ковалентних зв'язків між атомами вуглецю

Ковалентний зв`язок	Сполука	Характеристика зв`язку		
		Довжина зв`язку, нм	Енергія зв`язку, кДж/моль	Валентні кути
sp^3 sp^3	$\mathbf{CH_3 - CH_3}$	0,154	330	109°28'
>C = C< sp^2 sp^2	$\mathbf{CH_2 = CH_2}$	0,134	590	120°
-C ≡ C- sp sp	**CH ≡ CH**	0,120	810	180°

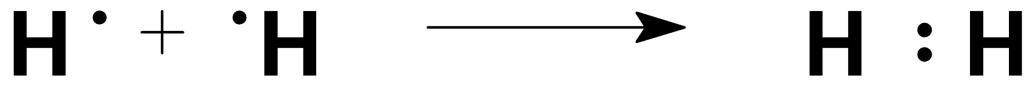
КВАНТОВО-МЕХАНІЧНИЙ ОПИС МОЛЕКУЛ

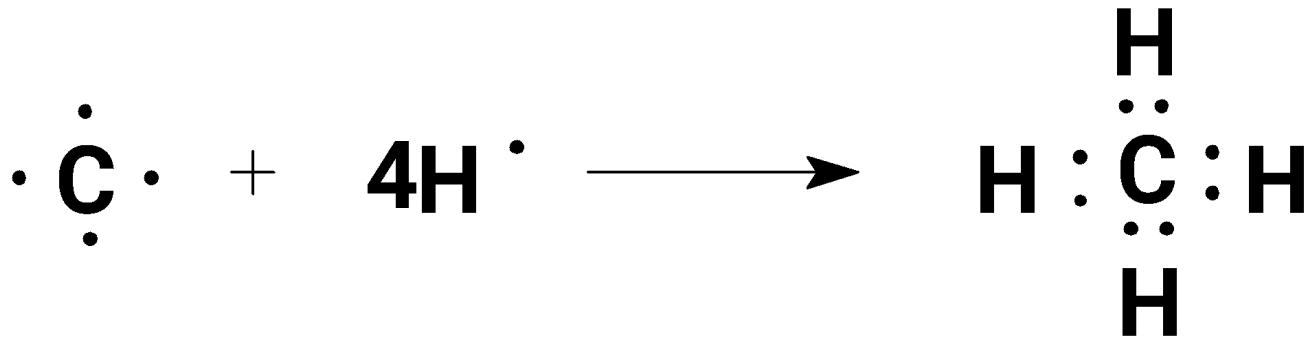
- В молекулі кожен електрон рухається в електростатичному полі не одного ядра, а всіх ядер атомів цієї молекули. Крім того, він знаходиться під дією електростатичного поля і всіх інших електронів, які є в молекулі. Тому математичний опис руху кожного електрона є дуже складною задачею. Для спрощення розрахунків використовують методи наближення. Сьогодні найчастіше застосовуються два методи: ***метод валентних зв'язків*** і ***метод молекулярних орбіталей***.

МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ’ЯЗКІВ (ВЗ)

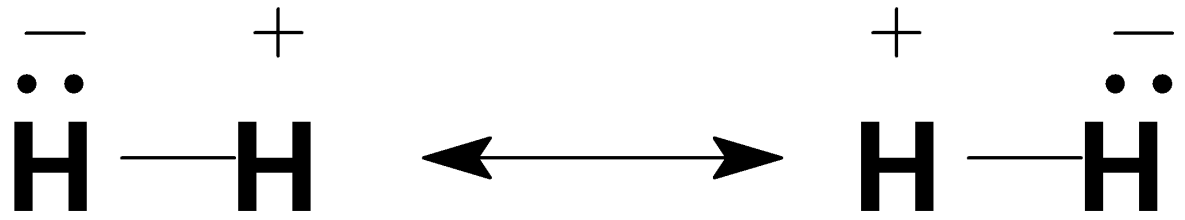
- **Основні положення цього метода зводяться до наступного:**
- 1. Хімічний зв’язок між двома атомами виникає за рахунок узагальнення пари зовнішніх неспарених електронів, орбіталі яких частково перекриваються в просторі між ядрами атомів.
- 2. Електронна густина спільної пари електронів, що локалізується між двома ядрами, відповідає одиниці хімічного зв’язку (риска у структурній формулі). Кількість таких спільних електронних пар визначає валентність атома.
- 3. Узагальнюються лише ті електрони, які мають антипаралельні спіни.
- Згідно з методом ВЗ зв`язок між атомами в молекулах H_2, CH_4 можна уявити так:
-

H
H
H H

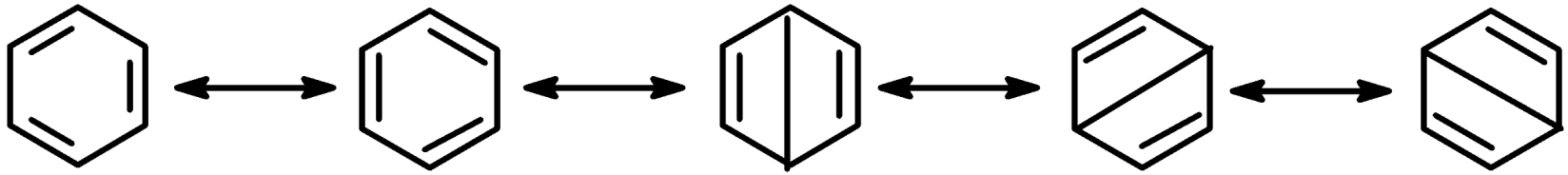

H + H
H : H


C
4H
H
H : C : H
H

- Суттєвим доповненням методу ВЗ стала теорія резонансу (Л.Полінг). Теорія резонансу постулює, що реальна молекула є гібридом (сумішшю), так званих, граничних структур, що швидко резонують. Для побудови граничних структур на кожній АО розташовують по одному електрону та розглядають всі можливі варіанти перерозподілу цих електронів по АО. Наприклад, молекула H_2 є гібридом таких граничних структур:



Для бензену можна написати значно більше граничних структур:



- структури Кекулє структури Дьюара
- Такий підхід дозволяє розрахувати електронну конфігурацію з мінімальною енергією, а реальна конфігурація молекули є усередненим гібридом усіх можливих граничних структур і називається ***резонансним гібридом***. Іншими словами, реальна молекула розглядається як гібрид, утворений внаслідок накладання одна на одну (суперпозиції) декількох граничних структур, причому енергія реальної молекули завжди менша, ніж будь-якої з цих граничних структур.

  Перехід однієї·структури в іншу позначається резонансною стрілкою (↔).

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБІТАЛЕЙ (МО)

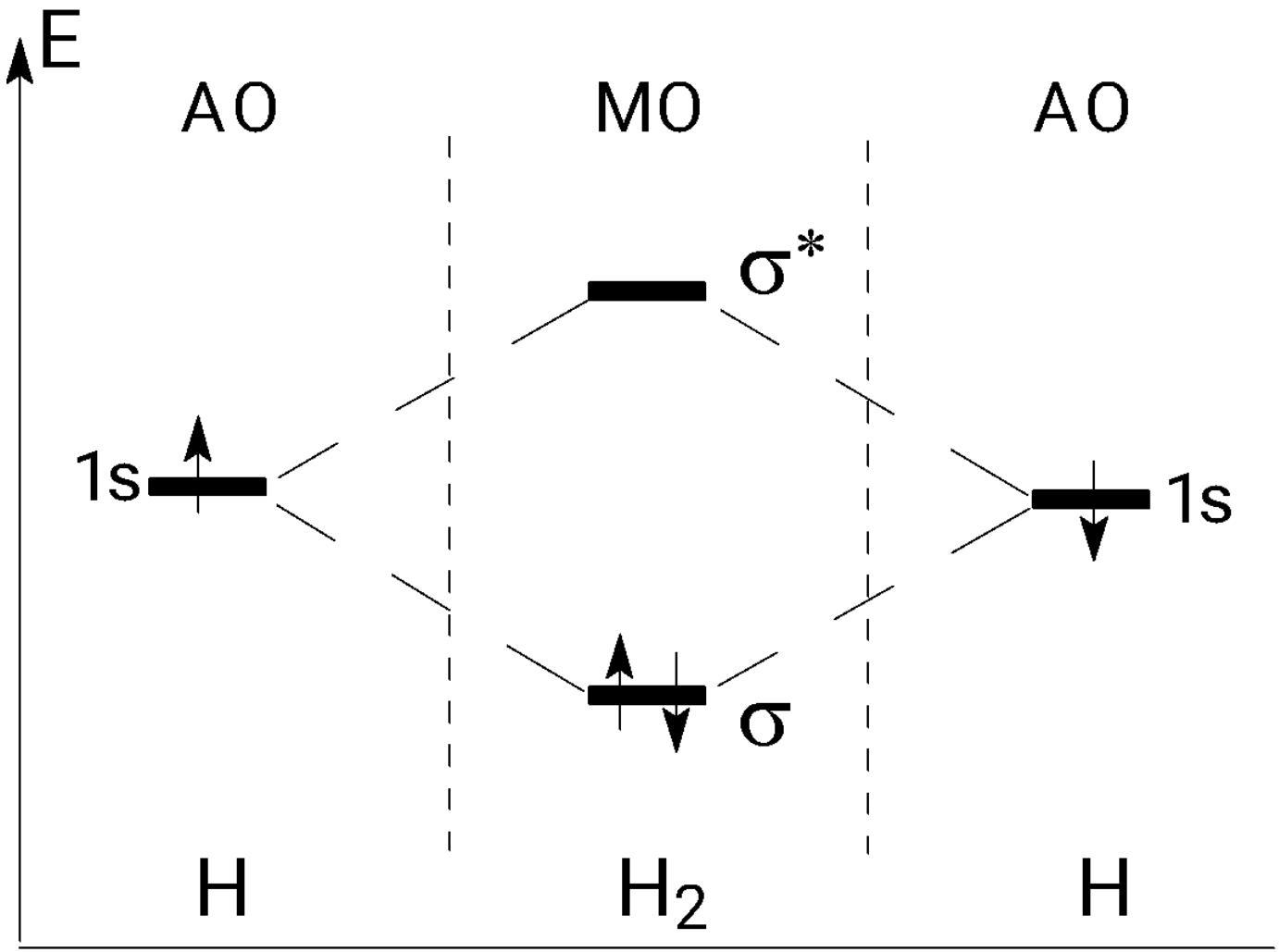
- Метод МО (Р.С.Маллікен, Е.Гюккель) поширює квантово-механічні закономірності, які були встановлені для окремих атомів, на більш складну систему - молекулу. Відповідно до методу МО при утворенні молекули з атомів, всі електрони переходять з атомних орбіталей на молекулярні, де вони розташовуються згідно з принципом Паулі та правилом Гунда. Тобто, метод МО розглядає молекулу, як багатоядерний атом, де кожен електрон рухається в полі всіх ядер і інших електронів молекули. При утворенні молекули з атомів всі атомні орбіталі (АО) зникають і утворюються молекулярні орбіталі (МО). Причому, з кожних двох атомних утворюються дві молекулярні орбіталі.

Метод МО (Р.С.Маллікен, Е.Гюккель) поширює квантово-механічні закономірності, які були встановлені для окремих атомів, на більш складну систему - молекулу. Відповідно до методу МО при утворенні молекули з атомів, всі електрони переходять з атомних орбіталей на молекулярні, де вони розташовуються згідно з принципом Паулі та правилом Гунда. Тобто, метод МО розглядає молекулу, як багатоядерний атом, де кожен електрон рухається в полі всіх ядер і інших електронів молекули. При утворенні молекули з атомів всі атомні орбіталі (АО) зникають і утворюються молекулярні орбіталі (МО). Причому, з кожних двох атомних утворюються дві молекулярні орбіталі.

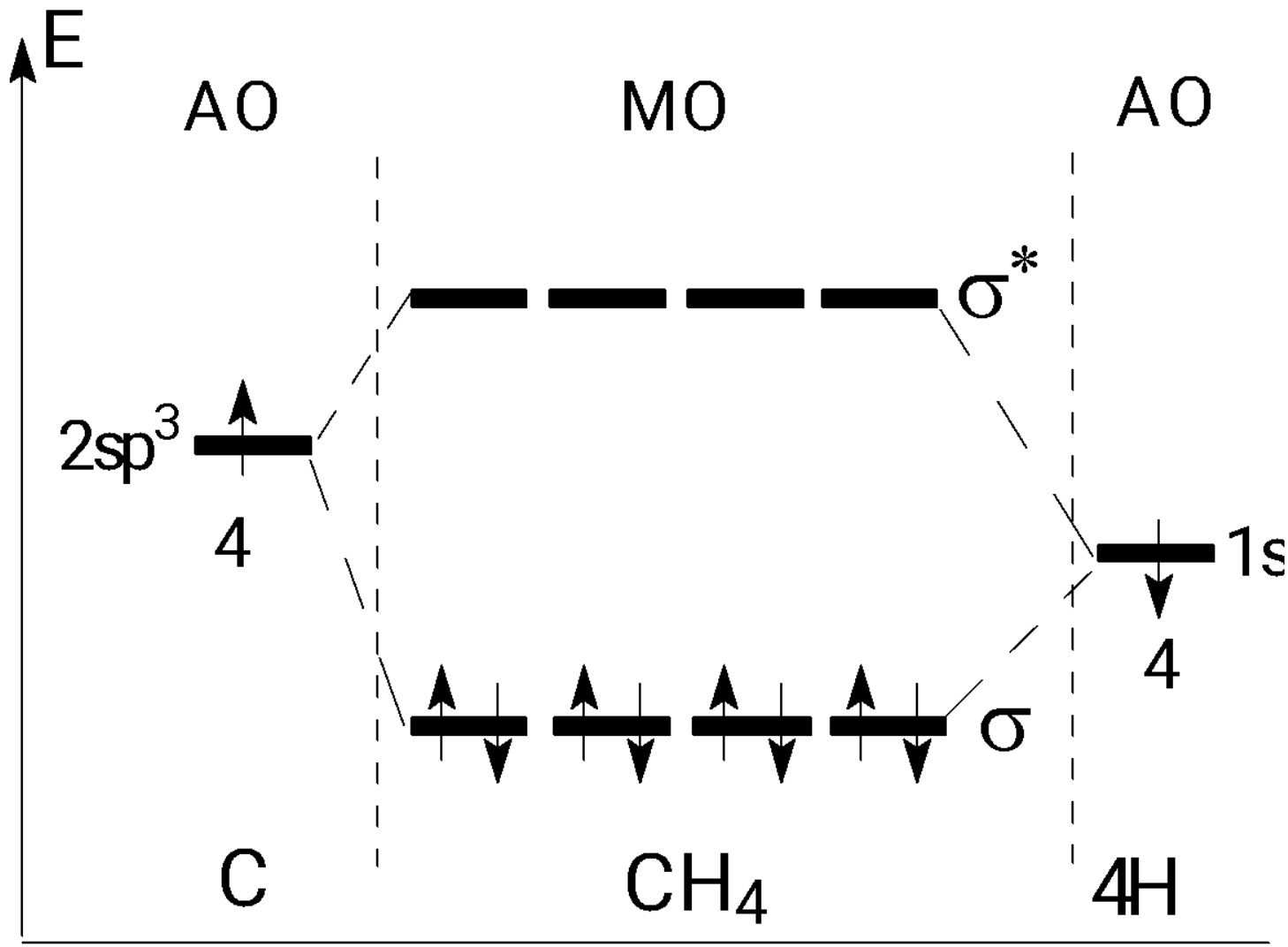
- $\Psi+ = A_1\Psi_1 + A_2\Psi_2$
- $\Psi— = A_3\Psi_1 — A_4\Psi_2$
-
- де A_1 — A_4- коефіцієнти, що показують частку АО у МО.

Сенс додавання полягає у зростанні густини електронної хмари у між’ядерному просторі та взаємному притяганні до неї атомних ядер і, в кінцевому рахунку — в утворенні хімічного зв`язку. Зміст віднімання полягає в зменшенні електронної густини між ядрами. Ядра відштовхуються між собою і зв`язок не утворюється.

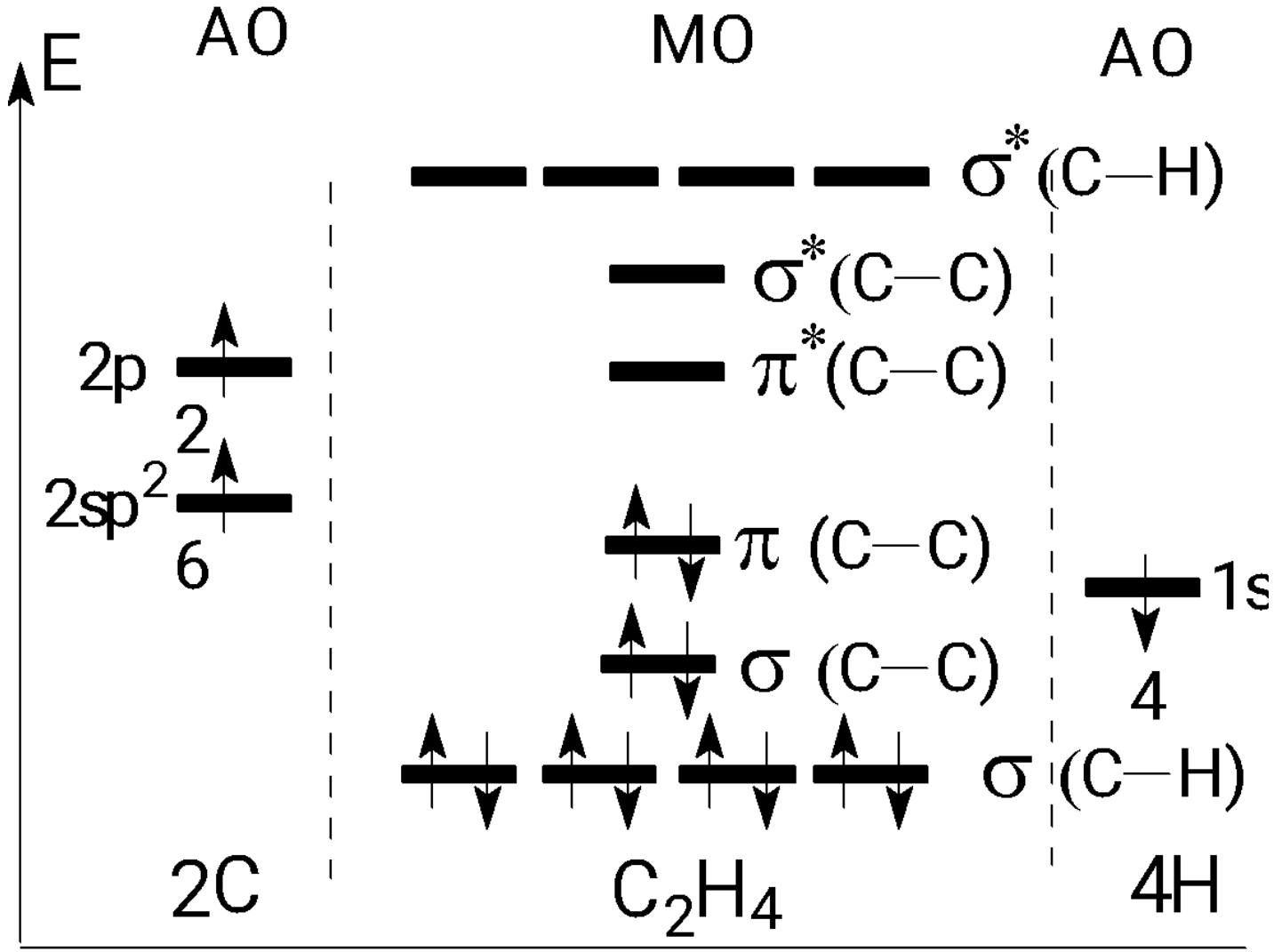
- Для графічного зображення того, як з АО утворюються МО застосовують так звані кореляційні енергетичні діаграми:



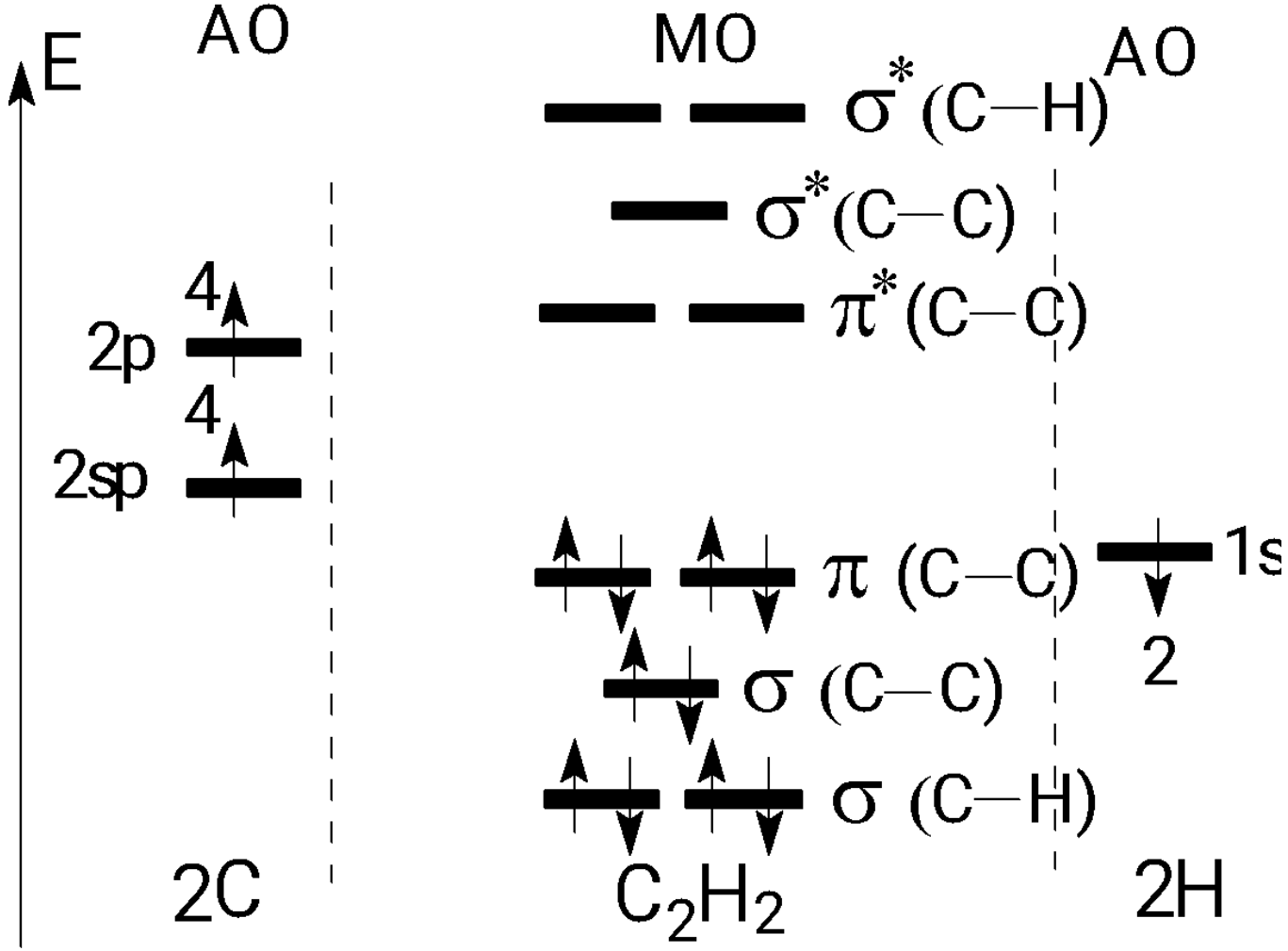
Кореляційна енергетична діаграма молекули H_2.



Кореляційна діаграма молекули CH_4.



Кореляційна діаграма молекули C_2H_4.



Кореляційна діаграма молекули C_2H_2.

Заселена електронами орбіталь з найвищою енергією називається ***верхньою зайнятою молекулярною орбіталлю (ВЗМО).***

- Повністю або частково вакантна орбіталь з мінімальною енергією називається ***найнижчою вакантною молекулярною орбіталлю (НВМО).***
- При збудженні молекули електрони з НЗМО переходять на НВМО.
- Чим менша різниця енергії цих орбіталей, тим менша енергія кванта, який необхідно поглинути молекулі для здійснення цього переходу. Досліджуючи спектри поглинання речовин можна зробити висновок відносно енергії їх МО.

Який же з двох методів ВЗ чи МО достовірніше описує молекули? Якщо йдеться про розподіл електронної густини в молекулі, визначення реакційної здатності окремих зв`язків, то кращі результати дає метод ВЗ. Натомість для обчислення енергетичних параметрів молекули краще користуватись методом МО. Сьогодні створені пакети ефективних комп`ютерних програм, зокрема “Hiper Chem”, що дозволяють розраховувати різні параметри для навіть достатньо складних органічних молекул.