

Лекція за темою «Предмет органічної хімії. Хімічний зв'язок та взаємний вплив атомів в органічних сполуках. Ізомерія органічних сполук. Просторова будова молекул»

Органічна хімія як самостійна наука сформувалась на початку XIX ст. Назва «органічна» запропонована шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом у 1808 р. Вона походить від слова «організм», оскільки на той час предметом вивчення органічної хімії були речовини, які утворювались тільки у живих організмах нібито з участю особливої «життєвої сили» (віталістичні погляди). І хоч наступний розвиток показав помилковість віталістичного погляду на походження органічних речовин, первісна назва збереглась, але її зміст принципово змінився. За ознакою наявності в усіх органічних сполуках атома Карбону німецький хімік **Х. Гмелін** у 1848 р. дав *визначення органічній хімії, як хімії сполук Карбону*. Однак, як відомо, існує ряд сполук Карбону, які відносяться до неорганічних речовин, наприклад CO, CO₂, солі вугільної та ціанистоводневої кислот. Враховуючи це, інший німецький хімік — **К. Шорлеммер** запропонував більш точне *визначення органічної хімії: наука, що вивчає вуглеводні та їх похідні*.

Сучасна органічна хімія — одна з найбільших областей природознавства. Виділення її в самостійний розділ хімічної науки спричинене великою кількістю та різноманіттям органічних сполук, суттєвою відмінністю їх реакційної здатності, а також виключною важливістю органічної хімії в житті людини та суспільства.

У теперішній час відомо понад **п'ять мільйонів органічних речовин**, тоді як **неорганічних** — лише біля **700 тисяч**. Кожен рік тепер одержують приблизно 200 тисяч нових органічних сполук.

Органічні речовини відіграють важливу роль у життєдіяльності рослинних та тваринних організмів, вони є основою прояву життя. Досягнення органічної хімії широко використовуються в повсякденному житті людини — це пластмаси та синтетичний каучук, фарбуючі та вибухові речовини, штучні волокна і паливо, лікарські речовини і ін. Надзвичайно чільне місце займає органічна хімія в системі фармацевтичної освіти, оскільки 90 % лікарських препаратів складають органічні сполуки.

Короткий огляд історії розвитку органічної хімії

Розвиток органічної хімії в історичному аспекті можна умовно розділити на **чотири періоди**: емпіричний (середина XVII — кінець XVIII ст.), аналітичний (кінець XVIII — середина XIX ст.), структурний (друга половина XIX — початок XX ст.) та сучасний (початок XX ст. — до наших днів).

Емпіричному періоду передував етап багатомісячного накопичення фактичного матеріалу в процесі практичної діяльності людини. Так, в Єгипті та Індії віддавна було розвинуто мистецтво фарбування тканин природними барвниками. Стародавні римляни та єгиптяни вміли варити мило. З глибокої давнини люди використовували процес бродіння для одержання спиртових напоїв. Немало природних речовин застосовувалось у стародавній медицині. У середні віки (VIII — XVI вв.) — період владування алхімії — знання про органічні речовини розвивались вкрай повільно. Однак дослідження в емпіричному періоді провадилися ще без чітких теоретичних уяв, методом спроб та помилок.

Наприкінці XVIII — першій половині XIX ст. основна увага хіміків була зосереджена на вивченні якісного і кількісного складу одержаних речовин (**аналітичний період**). У цей час французький хімік А. Лавуаз'є встановив, що речовини і рослинного, і тваринного походження можуть містити вуглець. До того ж на початку XIX ст. виявлено ряд рослинних та тваринних речовин (щавлева кислота, жири і ін.). Одержаний матеріал дозволив зробити перші теоретичні узагальнення. Оскільки, як показали дослідження, між хімією рослин і тварин принципової різниці немає, у цей період формується загальне поняття «органічна речовина» і виникає термін «органічна хімія» (й. Я. Берцеліус, 1808 р.). Однак багато вчених того часу, зокрема і й. Я. Берцеліус, мали віталістичні погляди. **Вони вважали, що органічні речовини притаманні лише живим організмам та утворюються під впливом особливої «життєвої сили».** Першого нищівного удару по віталізму було завдано у 1828 р., коли німецькому хіміку Ф. Велеру вдалось одержати синтетичним шляхом сечовину. Незабаром появився і ряд інших блискучих праць — синтез **оцтової кислоти**, здійснений Г. Кольбе (1845 р.), **жирів** — М. Бертло (1854 р.), цукристої речовини — О.М. Бутлеровим (1861 р.).

Найбільшою подією в розвитку органічної хімії стало створення в 60-х роках минулого сторіччя видатним російським вченим О. М. Бутлеровим теорії хімічної будови органічних сполук.

Сучасний період розвитку органічної хімії характеризується значно зрісшими масштабами органічного синтезу, широким застосуванням в органічній хімії фізичних методів та обчислювальної техніки, все більшим впровадженням методів квантово-механічної теорії. Це дозволило одержати якісно нові уявлення про будову органічних сполук, з'ясувати механізм хімічних взаємодій.

З сучасної органічної хімії виділились та успішно розвиваються такі **самостійні напрямки**, як хімія гетероциклічних сполук, хімія високомолекулярних сполук, антибіотиків, гормонів, вітамінів, хімія елементоорганічних сполук.

Значний внесок у розвиток органічної хімії зробили видатні російські і радянські вчені: О.М. Бутлеров, М.М. Зінін, В.В. Марковніков, Є.Є. Вагнер, М.Д. Зелінський, О.Є. Фаворський, О.Є. Чичибабін, С.В. Лебедєв, М.Г. Кучеров, О.Є. Арбузов, О.М. Несмеянов.

Розвиток теоретичних уявлень про будову органічних сполук

Виникнення перших теорій про будову органічних сполук припадає на аналітичний період історії органічної хімії. На підставі створеної у 1812 р. Й.Я. Берцеліусом електрохімічної теорії ряд вчених створили першу теорію в органічній хімії — **теорію радикалів** (Ю. Лібіх, Ф. Велер, Й.Я. Берцеліус). Автори цієї теорії вважали, що оскільки радикали не змінюються при хімічних перетвореннях, то подібно тому, як неорганічні речовини складаються з атомів, органічні — складаються з радикалів.

У 40-х роках XIX ст. теорію радикалів змінила більш досконала **теорія типів**, засновником якої є французький хімік Ш. Жерар. На відміну від теорії радикалів, яка акцентує увагу в хімічних перетвореннях на незмінній частині молекули — радикалі, теорія типів з'явилась у результаті узагальнення спостережень за змінною частиною молекули (сьогодні ми називаємо її функціональною групою). Ці спостереження лягли в основу класифікації органічних сполук за типами хімічних перетворень. Первісно були виділені аналоги (типи) води, хлороводню, аміаку, водню, потім з'явився тип метану.

Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова

Створення теорії, що заклала наукові основи органічної хімії, належить видатному

російському вченому О.М. Бутлерову. Використавши відкриття німецького хіміка Ф. Кекуле про *чотиривалентність атому Карбону* (1857 р.) та шотландського хіміка А. Купера про *здатність атомів Карбону з'єднуватись у довгі ланцюги* (1858 р.), О. М. Бутлеров створив *теорію хімічної будови органічних сполук*, основні принципи якої виклав у доповіді «Про теорію хімічної будови» на міжнародному з'їзді природознавців та лікарів у Шпейері 19 вересня 1861 р.

Основні положення теорії хімічної будови:

1. Атоми, що входять до складу молекули органічних сполук, зв'язані між собою в суворо визначеному порядку, згідно з їх валентністю. Послідовність зв'язування атомів у молекулі називається хімічною будовою.
2. Властивості речовини залежать не тільки від того, які атоми і в якій кількості входять до складу її молекули, але й від того, в якій послідовності вони зв'язані між собою, тобто від хімічної будови молекули.
3. Атоми або групи атомів, які утворюють молекулу, як зв'язані безпосередньо, так і зв'язані через інші атоми, взаємно впливають одні на других, від чого залежить реакційна здатність молекули.
4. Вивчаючи реакційну здатність речовини, можна встановити її будову, і навпаки, за будовою речовини можна судити про її властивості.

Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова дозволила не лише систематизувати накопичений на той час в органічній хімії величезний матеріал, але й передбачити існування нових сполук, а також вказати шлях їх одержання. За важливістю її можна порівняти з періодичною системою Д.І. Менделєєва. Блискучим підтвердженням теорії було одержання в 1867 р. О.М. Бутлеровим передбаченого ним ізобутану.

Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова є найважливішою частиною теоретичного фундаменту органічної хімії. Свій подальший розвиток вона одержала в працях учня О. М. Бутлерова — В. В. Марковнікова, який встановив закономірності взаємного впливу атомів у молекулах.

У 1874 р. теорію хімічної будови доповнила теорія просторового розташування атомів у молекулах (**стереохімічна теорія**). Автори цієї теорії ірландський хімік Я. Вант-Гофф та французький хімік Ж. Ле-Бель незалежно один від одного дійшли до висновку

про тетраедричну напрямленість зв'язків атому вуглецю в просторі (чотири валентності атому вуглецю напрямлені до кутів тетраедру, в центрі якого знаходиться вуглецевий атом).

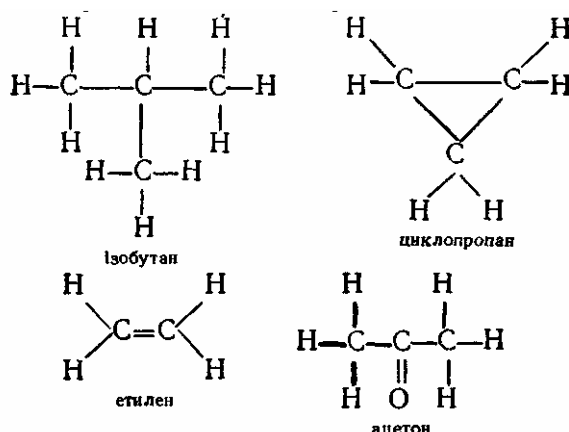
Подальшому розвитку теорії хімічної будови сприяло впровадження в органічну хімію електронних уявлень. У 1916 р. американським вченим Г. Льюїсом була запропонована *електронна теорія хімічного зв'язку* (так звана теорія електронних пар), згідно з якою хімічний зв'язок в органічних сполуках представлено парою електронів, виділених по одному кожним з атомів, що зв'язуються. Окрім цього, Г. Льюїс висловив припущення, що електронна пара, яка бере участь в утворенні хімічного зв'язку, може зміщуватись до одного з атомів. Ця думка виявилась надзвичайно важливою і була покладена в основу *теорії електронних зміщень*. У працях Р. Робінсона (1922 р.), а пізніше К. Інгольда (1926—1934 рр.) були впроваджені і розвинуті уявлення про зміщення електронів у простих зв'язках (індуктивний ефект) та кратних (мезомерний ефект). Теорія електронних зміщень дістала досить широке розповсюдження в органічній хімії, оскільки вона дозволяла встановити залежність між електронною будовою та реакційною здатністю органічних сполук. Новим етапом у розвитку теорії хімічної будови стало застосування у 30-х роках ХХ ст. в органічній хімії квантової механіки. У цей час розроблені квантово-механічні методи опису структури молекул — метод молекулярних орбіталей (Дж. Ленард-Джонсон, Р. Маллікен, Ф. Хунд, 1928—1932 рр.) та метод валентних зв'язків (Л. Полінг, Дж. Слейтер, 1931 - 1934 рр.). Використовуючи метод валентних зв'язків, Л. Полінг розробив *теорію резонансу*, яка дозволила пояснити багато властивостей ароматичних систем. За допомогою методу молекулярних орбіталей Е. Хюккель дав пояснення стійкості ароматичних систем та сформулював теоретично обгрунтоване правило, що дозволяє передбачити, буде система ароматичною чи ні (правило Хюккеля). Інтенсивного розвитку квантово-механічні дослідження набули з появою у 60-х роках ХХ ст. електронно-обчислювальної техніки.

Способи зображення органічних молекул

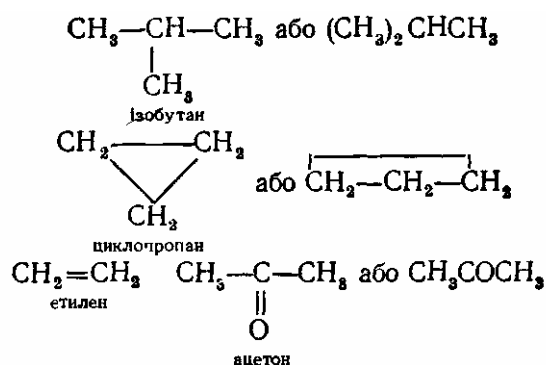
Структурна формула

Структурна (графічна) формула відображає природу атомів, що входять до

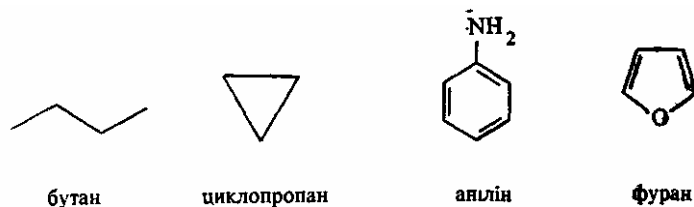
складу молекули, їх число та послідовність зв'язування, а також тип зв'язку між ними. Хімічні зв'язки у структурній формулі умовно прийнято позначати рискою:



Для зручності запису часто використовують **скорочену структурну формулу**, в якій частина зв'язків не позначається, а наводяться лише ті, які необхідні для однозначного опису структури молекули:



Існує також **спрощений** спосіб написання структурних формул, який полягає у тому, що вуглецевий скелет молекули зображають тільки за допомогою валентних зв'язків без позначення атомів вуглецю та зв'язків C—H:



Цей спосіб широко використовується для зображення молекул карбоциклічних та гетероциклічних сполук.

Молекулярна формула

Молекулярна (брутто -) формула показує, які атоми і в якій кількості входять у склад молекули. Як приклад, нижче подані структурна і молекулярна формули метанолу:



При складанні молекулярної формули передусім вказують число атомів вуглецю і водню, а потім в алфавітному порядку (за лат. назвами елементів) число решти елементів, що входять до складу молекули. Наприклад, для хлороцтової кислоти C_1CH_2COOH молекулярна формула має вигляд — $C_2H_3ClO_2$.

На відміну від структурних формул, молекулярні формули не дають однозначної відповіді про будову речовини. Одній і тій самій молекулярній формулі можуть відповідати дві і більше сполук. Так, молекулярну формулу C_2H_6O має етиловий спирт — C_2H_5OH і диметиловий ефір — $CH_3—O—CH_3$.

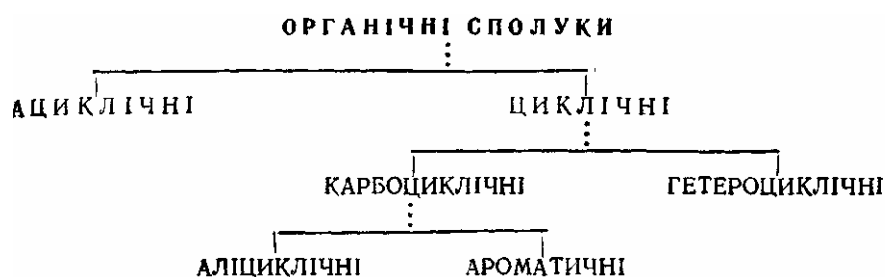
Структурні формули дозволяють за допомогою певної символіки показати розподіл електронної густини у молекулі, виділити реакційні центри та описати можливий механізм реакції. Недоліком структурних формул є та обставина, що вони не відображають дійсного розташування атомів у просторі. Більш повне уявлення про будову молекул дають стереохімічні формули та молекулярні моделі.

Класифікація органічних сполук. Поняття про функціональні групи.

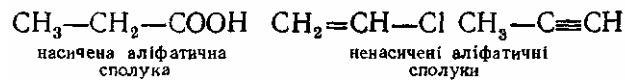
Основні класи органічних сполук

Важливішими класифікаційними ознаками органічних сполук є будова карбонового ланцюга та природа функціональної групи.

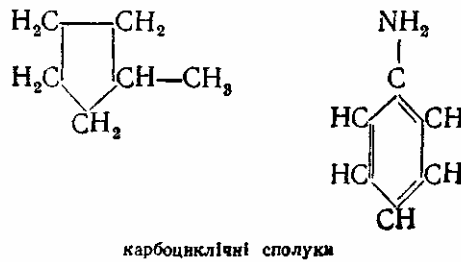
Класифікація за будовою карбонового ланцюга



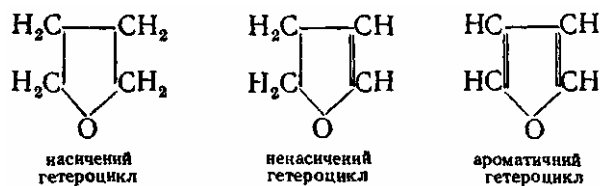
До **ациклічних сполук** (їх ще називають аліфатичними) відносять речовини з відкритим (незамкнутим) ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули розрізняють насичені і ненасичені аліфатичні сполуки. Насичені містять тільки прості вуглець-вуглецеві зв'язки, ненасичені мають кратні (подвійні і потрійні) вуглець-вуглецеві зв'язки:



Циклічні сполуки містять у своїй структурі замкнуті ланцюги атомів — цикли. У залежності від природи атомів, що входять у цикл, їх ділять на карбоциклічні і гетероциклічні. У молекулах карбоциклічних сполук цикли складаються лише з атомів вуглецю:

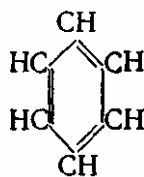


У гетероциклічних сполуках цикли поряд з атомами вуглецю містять атоми інших елементів (найчастіше N, O, S). Гетероциклічні сполуки можуть бути насиченими, ненасиченими і ароматичними:

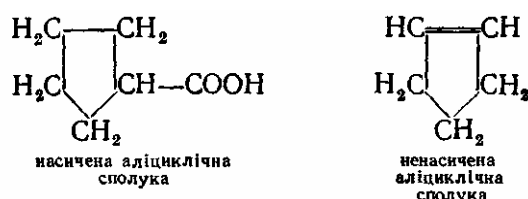


Група карбоциклів об'єднує два ряди органічних сполук, які суттєво різняться за хімічними властивостями — аліциклічні і ароматичні.

Для ароматичних сполук характерна наявність ароматичної системи. Родоначальником ароматичних сполук є бензол:



До аліциклічних сполук належить ряд карбоциклів, що не мають ароматичного характеру. Аналогічно аліфатичним за ступенем насиченості аліциклічні сполуки ділять на насичені і ненасичені:



У межах кожного з названих рядів органічні сполуки розподіляються за класами.

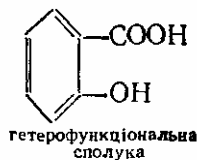
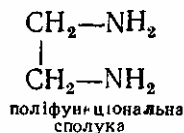
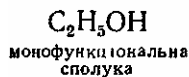
Сполуки, молекули яких складаються лише з атомів Карбону і Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. При заміщенні у вуглеводнях одного або декількох атомів Гідрогену на функціональну групу утворюються інші класи органічних сполук.

Класифікація за природою функціональної групи

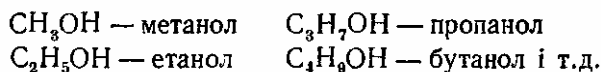
Функціональна група — структурний фрагмент молекули, що визначає її хімічні властивості. Наприклад, властивості карбонових кислот визначаються головним чином присутністю карбоксильної групи —COOH, спиртів — наявністю гідроксилу —OH і т. д. За природою функціональної групи розрізняють різноманітні класи органічних сполук, основні з яких наведені у схемі.

За кількістю і однорідністю функціональних груп органічні сполуки ділять на монофункціональні, поліфункціональні та гетерофункціональні.

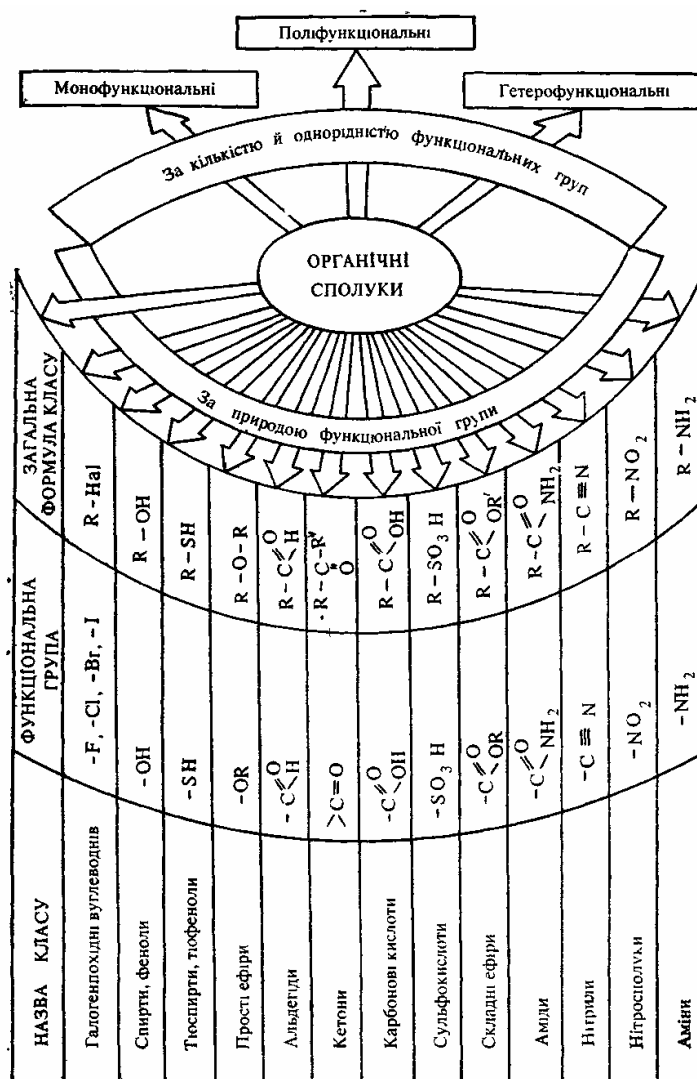
Монофункціональні містять одну функціональну групу, поліфункціональні — декілька однакових, а гетерофункціональні — декілька різних груп:



Сполуки певних класів об'єднуються у гомологічні ряди. **Гомологічний ряд** — це ряд сполук, в якому кожний наступний представник відрізняється від попереднього на групу —CH₂—, яка називається **гомологічною різницею**. Наприклад, сполуки, що утворюють клас насичених одноатомних спиртів, можна розташувати у вигляді гомологічного ряду:



Усі класи органічних сполук тісно взаємопов'язані. Існує багато шляхів переходу від одних класів до інших через перетворення функціональних груп.



Номенклатура органічних сполук

Номенклатура органічних сполук складалась на протязі усього періоду розвитку органічної хімії. В історичному аспекті слід виділити **три** основні номенклатурні системи: *тривіальну, раціональну і міжнародну (ІЮПАК)*.

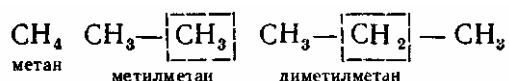
Тривіальна номенклатура

Перші назви, які давали органічним сполукам, були випадкові. Вони, як правило, відображали способи одержання речовин (пірогаллол — продукт піролізу галової кислоти), їх відмінні властивості (флюоресцеїн — флюоресціює) або природне джерело, з якого сполуки вперше виділялись (мурашина кислота, цитринова і ін.). Такі назви складають тривіальну номенклатуру. Тривіальні назви органічних сполук міцно вкоренилися і багато з них понині є загальновизнаними. Особливо широко їх

використовують у хімії природних і гетероциклічних сполук.

Раціональна номенклатура

Це перша номенклатура, за якою почали враховувати у назві речовини її будову. В основі раціональних назв використовується принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди. За раціональною номенклатурою усі речовини у певному гомологічному ряді розглядаються як похідні найпростішого представника даного ряду, зокрема в алканів — метану, в алкенів — етилену і т. п., наприклад:



Однак для назв складних хімічних структур раціональна номенклатура виявилась непридатною. У теперішній час застосування цієї номенклатури обмежене.

Міжнародна номенклатура (ІЮПАК)

Основи міжнародної номенклатури були закладені у 1892 р. на міжнародному конгресі хіміків у Женеві (жневська номенклатура). У 1930 р. на X конгресі хіміків у Льєжі вона була дещо вдосконалена і доповнена (льєжська номенклатура), і, нарешті, на XIX конгресі Міжнародного союзу теоретичної і прикладної хімії у 1957 р. були розроблені правила сучасної номенклатури, відомої під назвою «номенклатура ІЮПАК».

Номенклатурні правила ІЮПАК визнані в усіх країнах світу і дозволяють дати однозначну назву будь-якій органічній сполуці. Номенклатура ІЮПАК передбачає декілька варіантів утворення назв органічних сполук, з яких найбільш широко використовуються замісниковий та радикало-функціональний.

Замісникова номенклатура. При утворенні назв за замісничовою номенклатурою органічні сполуки розглядають як похідні найпростіших вуглеводнів, у молекулі яких один або декілька атомів водню заміщені на інші атоми або групи атомів, які називаються замісниками.

При складанні назв за замісничовим варіантом номенклатури ІЮПАК передусім визначають, які функціональні групи входять до складу сполуки, і вибирають серед них старшу, якщо вона є.

При наявності в сполуці однієї такої групи вона вважається за старшу. Якщо є дві

або більше, то старшою з них є розташована у табл. 1 вище. У назві органічної речовини старша функціональна група позначається у суфіксі, а усі інші — у префіксі. Згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, деякі функціональні групи не розглядають за старшинством і позначають у назві завжди у префіксі (табл. 2).


Таблиця 1

Основні функціональні групи, розташовані у порядку зменшення старшинства

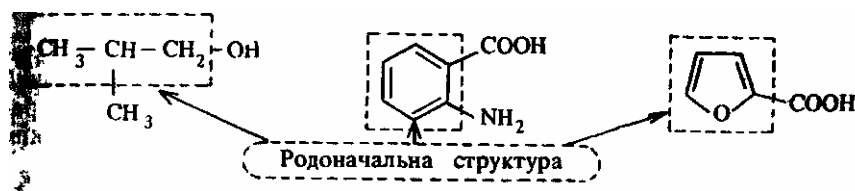
Клас речовин	Функціональна група*	Позначення в префіксі	Позначення в суфіксі
Карбонові кислоти	$-\text{COOH}$ $-(\text{C})\text{OOH}$	карбокси- —	-карбонова кислота -ова кислота
Сульфокислоти	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфо-	-сульфонова кислота
Складні ефіри	$-\text{COOR}$ $-(\text{C})\text{OOR}$	R-оксикарбоніл —	-карбоксилат -оат
Хлорангідриди	$-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix}$ $-(\text{C})\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{matrix}$	хлорформіл- —	-карбонільхлорид -оїлхлорид
Аміди	$-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ $-(\text{C})\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	карбамоїл- —	-карбоксамід -амід
Гідразиди	$-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$ $-(\text{C})\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$	— —	-карбогідрозид -огідрозид
Нітрили	$-\text{C}\equiv\text{N}$ $-(\text{C})\equiv\text{N}$	ціано- —	-карбонітрил -онітрил
Альдегіди	$-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$ $-(\text{C})\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$	форміл- —	-карбальдегід -аль
Кетони	>C=O	оксо-	-он
Спирти, феноли	$-\text{OH}$	гідрокси-	-ол
Тіоли	$-\text{SH}$	меркапто-	-тіол
Аміни	$-\text{NH}_2$	аміно-	-амін

Таблиця 2

Функціональні групи, які позначають тільки у префіксі

Функціональна група	Позначення у префіксі	Функціональна група	Позначення у префіксі
—F	фтор-	—OR	R-окси
—Cl	хлор-	—SR	R-тіо
—Br	бром-	—N=O	нітрозо-
—I	йод-		нітро-

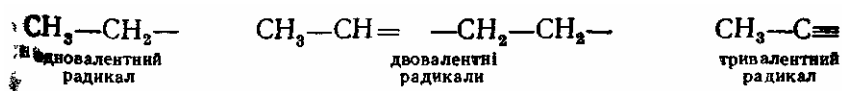
Після визначення старшої групи встановлюють так звану родонаціальну структуру сполуки. **Родонаціальна структура** — це структурний фрагмент молекули, що лежить в основі назви. В ациклічних сполуках родонаціальною структурою є **головний карбоновий ланцюг**, у карбоциклічних і гетероциклічних — **цикл**:



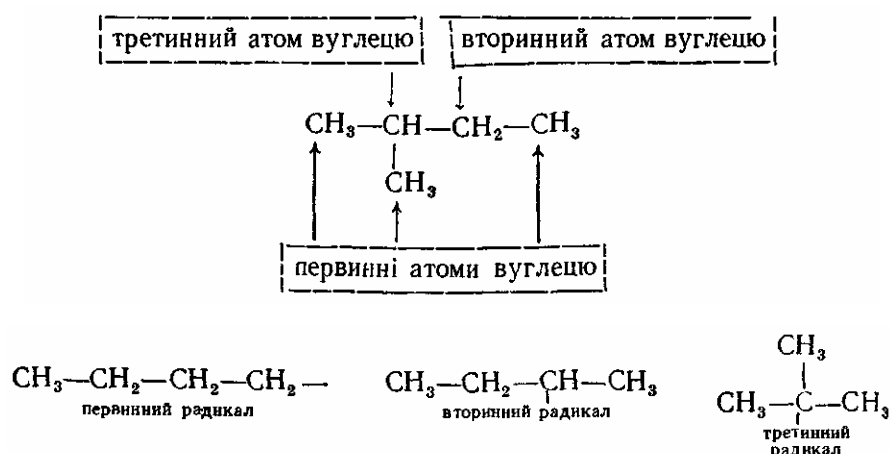
За головний карбоновий ланцюг обирається той, котрий містить максимальне число (у порядку убиваючої значності): функціональних груп, наведених у табл. 1; кратних (подвійних і потрійних) зв'язків; атомів Карбону; замісників.

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

Радикал являє собою залишок молекули вуглеводню, що утворюється у результаті видалення одного або декількох атомів Гідрогену. Вільну валентність у радикалах означають рисою. За кількістю вільних валентностей розрізняють одно-, дво- і тривалентні радикали:



У залежності від того, при якому атомі Карбону — первинному, вторинному чи третинному — знаходиться вільна валентність, розрізняють первинні, вторинні та третинні радикали. **Первинним** називається атом вуглецю, безпосередньо зв'язаний тільки з одним атомом вуглецю, **вторинним** — з двома, **третинним** — з трьома;



У табл. 3 наведені структурні формули і назви деяких вуглеводневих радикалів.

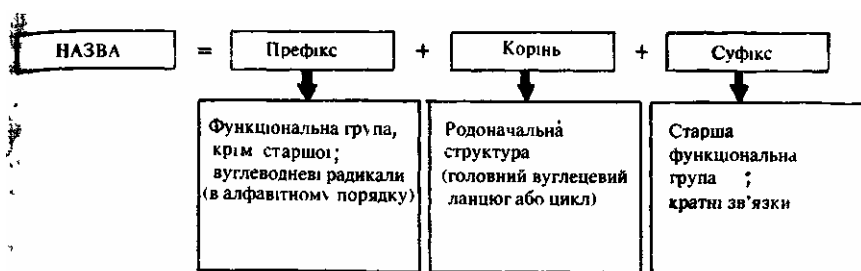
Визначивши родонаціальну структуру, нумерують її атоми таким чином, щоб старша група дістала, по можливості, менший номер. Якщо сполука не має старшої групи, перевагу при нумерації (можливо менші номери) надають положенням кратних зв'язків, а при їх відсутності — замісникам.

Таблиця 3

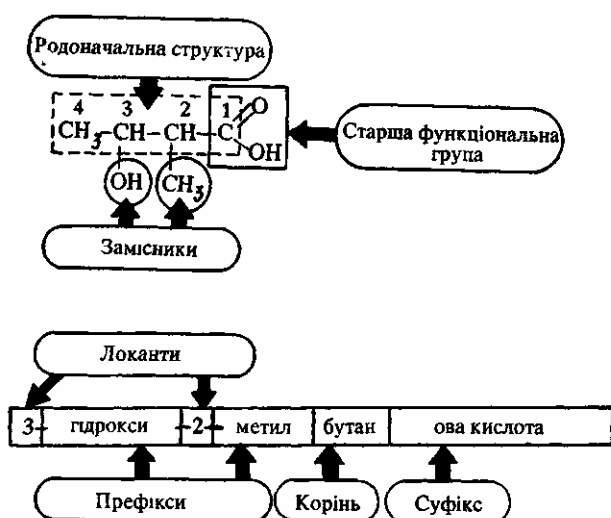
Найбільш вживані назви деяких вуглеводневих радикалів

Структурна формула	Назва	Структурна формула	Назва
CH_3-	метил	$\text{CH}\equiv\text{C}-$	етиніл
CH_3-CH_2-	етил	$\overset{3}{\text{C}}\text{H}\equiv\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-$	пропіл-2-іл
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	пропіл	$-\text{CH}_2-$	метилен
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$	ізопропіл	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	етилен
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	<i>n</i> -бутил	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	триметилен
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	ізобутил	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	етиліден
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>втор</i> -бутил	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$	ізопропіліден
$\begin{array}{c} \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}- \end{array}$	<i>трет</i> -бутил	C_6H_5-	феніл
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	вініл, етеніл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	бензил
$\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2=\overset{2}{\text{C}}\text{H}-\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2-$	аліл, пропен-2-іл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	бензиліден
$\overset{3}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}-$	пропен-1-іл	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-$	бензилідин

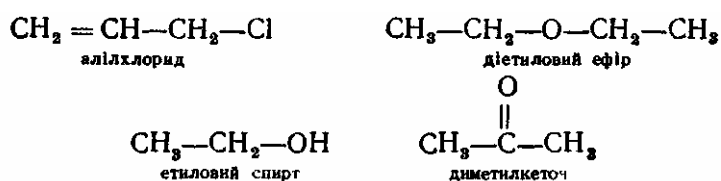
Нарешті, складають назву сполуки в цілому, дотримуючись такої послідовності: спочатку вказують в алфавітному порядку функціональні групи, окрім старшої, та вуглеводневі радикали (префікс), потім — назву родоначальної структури (корінь), у кінці — кратні зв'язки і старшу функціональну групу.



Подвійний зв'язок у назві позначається суфіксом **-єн**, потрійний — **-ін**. Положення замісників і кратних зв'язків вказують цифрами або буквами (локанти), які розташовують перед префіксом і після суфіксу. При наявності у молекулі неоднакових замісників або кратних зв'язків для їх означення використовують **множні префікси**: ди- (два), три- (три), тетра- (чотири), пента- (п'ять)

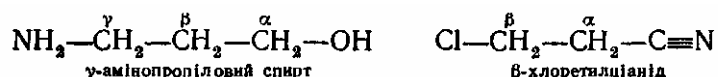


Радикало-функціональна номенклатура. Для деяких органічних сполук номенклатура ІЮПАК, поряд із замісничовою, передбачає радикало-функціональний варіант утворення назв. В основі цих назв лежить назва функціонального класу (спирт, ефір, кетон і ін.), якому передують назви вуглеводневих радикалів, наприклад:



Якщо сполука містить декілька функціональних груп, то аналогічно замісничовій номенклатурі старша з них визначає належність до класу, який кладуть в основу назви, решту вказують у префіксах. Для визначення родоначальної структури частіше застосовують тривіальні назви. Як локанти у радикало-функціональній номенклатурі

звичайно використовують літери грецького алфавіту α , β , γ , δ і т. д., причому літерою α означають перший атом вуглецю від старшої групи, β — другий, γ — третій і т. д.:

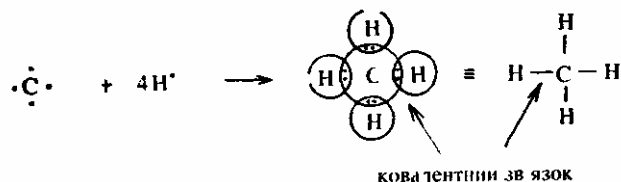


Типи хімічних зв'язків

У залежності від способу утворення розрізняють два основних типи хімічного зв'язку: іонний та ковалентний.

Йонний зв'язок утворюється між атомами, які значно відрізняються за електронегативністю. Сполуки з іонним зв'язком мають високі температури плавлення, добре розчиняються у полярних розчинниках, у водних розчинах дисоціюють на іони, їх розчини і розплави проводять електричний струм.

Ковалентний зв'язок утворюється між атомами, рівними або і близькими за електронегативністю. Електронна конфігурація інертного газу в даному випадку досягається за рахунок усупільнених валентних електронів і формування однієї або декількох спільних електронних пар



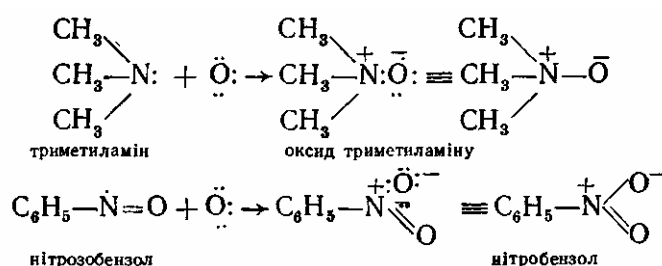
У результаті усупільнення валентних електронів вуглецю і водню утворюються чотири електронні пари, які є спільними для даних атомів. Вуглецевий атом при цьому набуває конфігурації неону, а атом водню — конфігурації гелію. Кожна з усупільнених пар електронів складає ковалентний зв'язок, котрий позначається у вигляді валентного штриху (—).

При утворенні ковалентного зв'язку між атомами з однаковою електронегативністю спільна електронна пара розташовується симетрично по відношенню до центрів обох атомів. Такий зв'язок називається **ковалентним неполярним**:

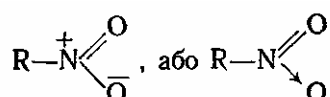


Якщо в утворенні ковалентного зв'язку беруть участь атоми з різною

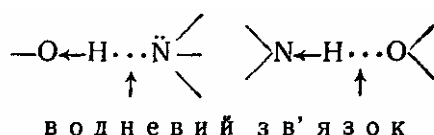
утворюється при взаємодії атомів, що мають неподілені електронні пари (донори) з електронейтральними частинками, які містять секстет електронів (акцептори). Внаслідок утворення координаційного зв'язку атом-донор набуває позитивного заряду, а атом-акцептор — негативного. У результаті ці два атоми виявляються зв'язаними двоюко: ковалентним зв'язком і іонним. Нижче наведені приклади утворення семіполярного зв'язку у молекулах оксиду триметиламіну і нітробензолу:



Семіполярний зв'язок прийнято позначати таким чином:

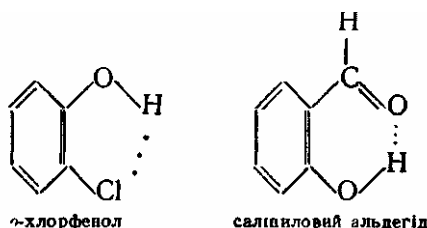


Водневий зв'язок утворюється в результаті електростатичної взаємодії між активними атомами водню в молекулі і атомами з неподіленою електронною парою (O, N, F, рідше S, Cl) у пій же або в іншій молекулі. Графічно водневий зв'язок позначають трьома крапками:



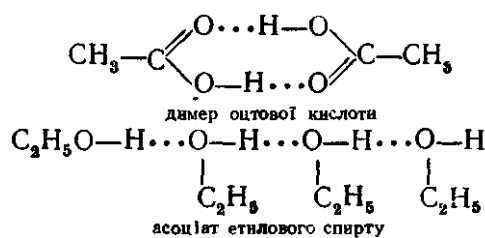
Енергія водневого зв'язку (10—40 кДж/моль) у порівнянні з енергією ковалентного зв'язку (340—360 кДж/моль) невелика. Розрізняють внутрішньомолекулярні і міжмолекулярні водневі зв'язки.

Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (ВВЗ) виникають у межах однієї молекули з утворенням п'яти-, шести- або семичленних хелатоподібних структур (від лат. *chela* — клішня):



Міжмолекулярні водневі зв'язки (МВЗ) виникають між двома або декількома

молекулами з утворенням димерів або асоціатів:



Наявність водневих зв'язків впливає на фізичні (температура кипіння і плавлення, розчинність, в'язкість, спектральні характеристики) і хімічні властивості органічних сполук. Міжмолекулярний водневий зв'язок сприяє підвищенню температури кипіння, а часто і температури плавлення речовини.

Утворення водневого зв'язку між розчиненою речовиною і розчинником (якщо це можливо) значно збільшує, розчинність речовини.

Гібридизація атомних орбіталей

Для атома вуглецю характерні три види гібридизації за участю s - і p -орбіталей: sp^3 -, sp^2 -, sp -гібридизація. Кожному з цих видів відповідає певний валентний стан атому.

sp^3 -Гібридизація вуглецю (перший валентний стан). При sp^3 -гібридизації з однієї s - і трьох p -орбіталей утворюється чотири якісно нові, рівноцінні sp^3 -гібридні орбіталі, спрямовані у просторі під кутом $109^\circ 28'$ (від центру правильного тетраедра до його вершин). Тому sp^3 -гібридизацію називають ще тетраедричною.

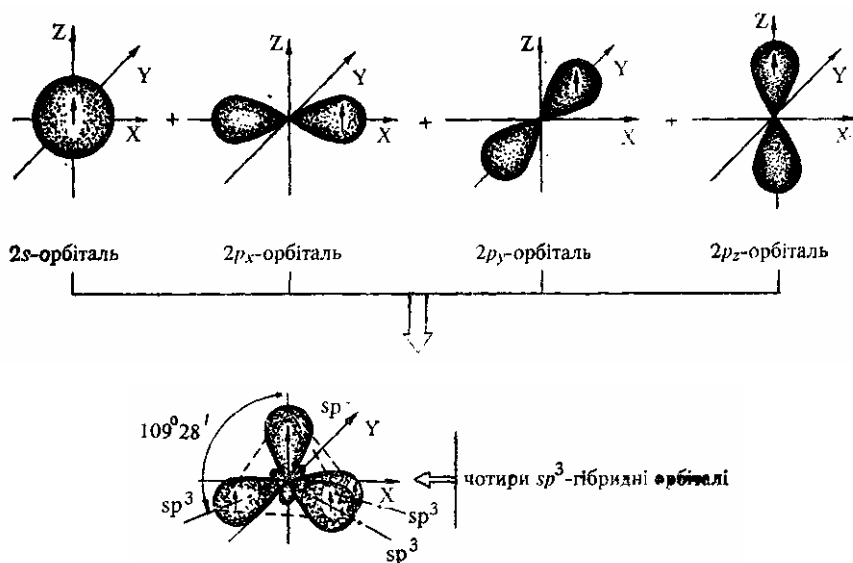
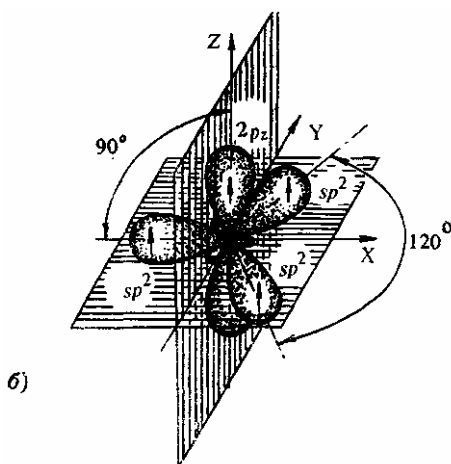
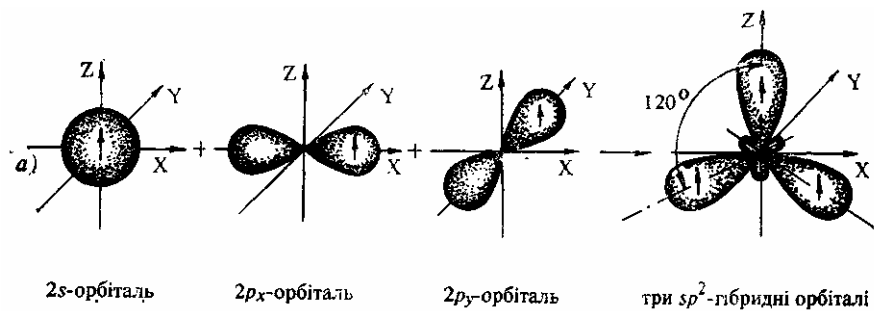
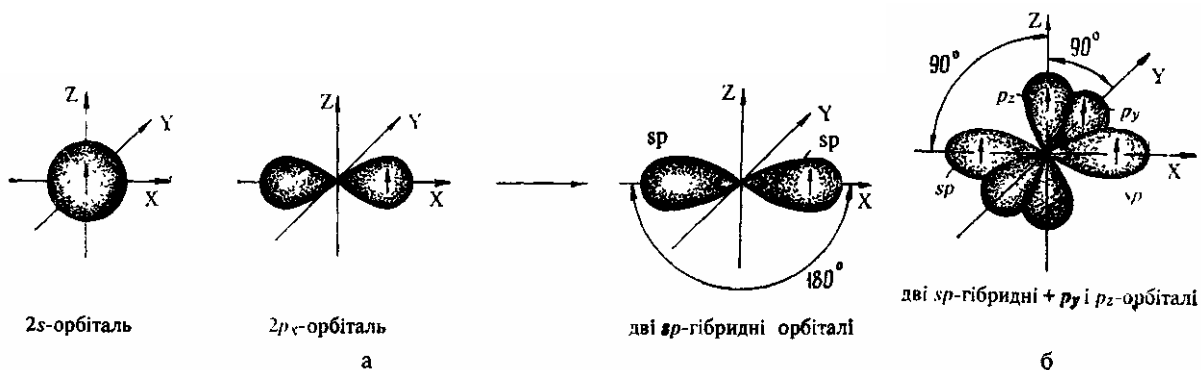


Схема утворення і розміщення у просторі гібридних sp^3 -орбіталей

sp^2 -Гібридизація вуглецю (другий валентний стан). sp^2 -Гібридизація відбувається внаслідок взаємодії однієї s - і двох p -орбіталей (p_x, p_y). У результаті утворюються три еквівалентні sp^2 -гібридні орбіталі, що лежать в одній площині під кутом 120° . Тему sp^2 -гібридизація називається ще тригональною. Залишена негібридизовансю sp^2 -орбіталь розташована у площині, перпендикулярній до площини гібридних орбіталей (рис.).



sp -Гібридизація вуглецю (третій валентний стан). sp -Гібридизація виникає у результаті злиття однієї s - і однієї p -орбіталі (p_x). При цьому утворюються дві sp -гібридні орбіталі, розташовані одна до другої під кутом 180° . Звідси sp -гібридизація називається лінійною.

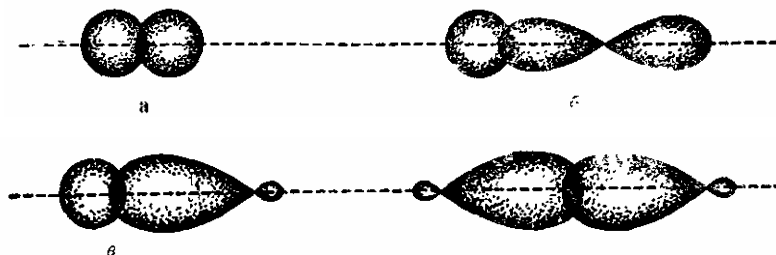


Будова атома вуглецю у sp -гібридизації.

Ковалентні σ - і π -зв'язки

У залежності від способу перекривання атомних орбіталей розрізняють ковалентні зв'язки двох типів: σ - (грец. «сігма») і π -(грец. «пі») зв'язки.

σ -Зв'язки утворюються у результаті перекривання двох різних атомних орбіталей (s, p, d) і гібридних (sp^3, sp^2, sp) вздовж лінії, з'єднуючої ядра атомів (σ -перекривання).



Поряд з перекриванням атомних орбіталей вздовж осі, з'єднуючої ядра атомів, існує так зване бокове перекривання атомних орбіталей. У ньому беруть участь тільки паралельно розташовані p -атомні орбіталі. Бокове перекривання p -орбіталей називають **π -перекриванням**, а зв'язок, який утворюється — **π -зв'язком**.

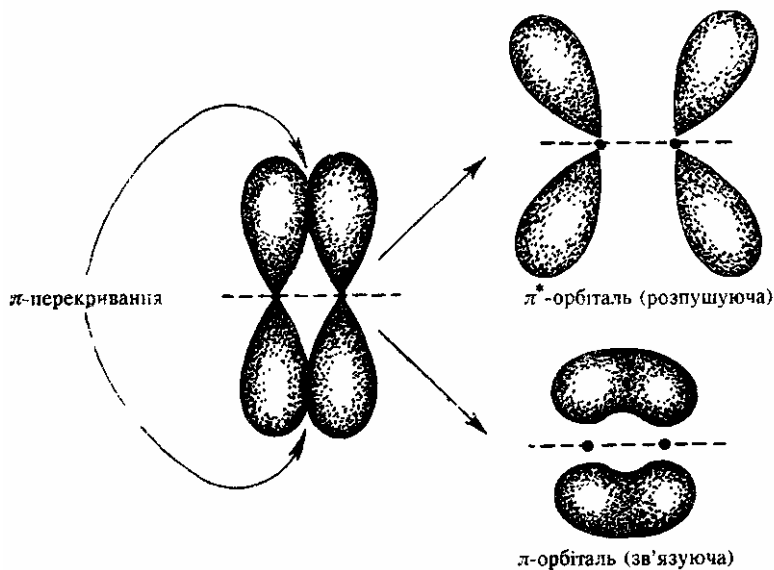
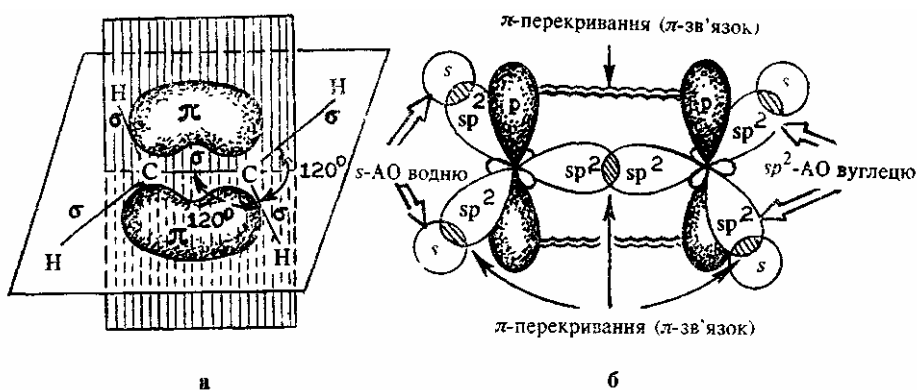
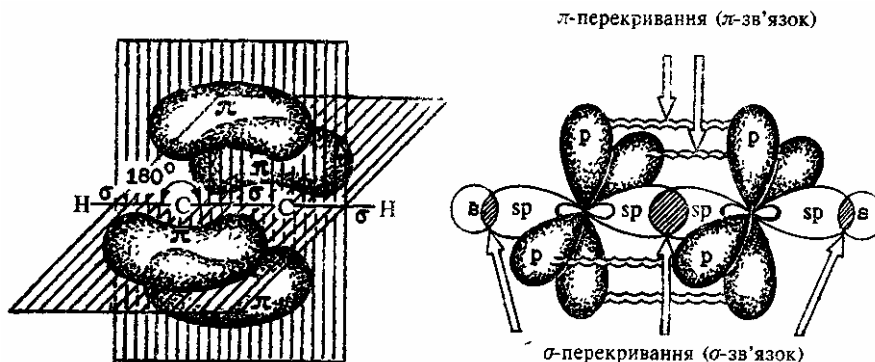


Схема перекриття атомних орбіталей при утворенні π -зв'язку



Утворення π -зв'язку в молекулі етилену

У молекулі етилену між атомами вуглецю утворюється подвійний зв'язок, який являє собою сполучення σ - і π -зв'язків. При цьому π -зв'язок розташований у площині, перпендикулярній площині σ -зв'язку.



Утворення π -зв'язку в молекулі ацетилену

У молекулі ацетилену вуглецеві атоми перебувають у sp -гібридизації і утворюють між собою потрійний зв'язок, який складається з одного σ - і двох π -зв'язків.

Взаємний вплив атомів в органічних сполуках

В органічних сполуках розрізняють два види електронних зміщень: зміщення електронної густини по ланцюгу σ -зв'язків — **індуктивний ефект** і зміщення по системі π -зв'язків — **мезомерний ефект**.

Індуктивний ефект

У молекулі *n*-бутану всі вуглець-вуглецеві зв'язки неполярні, електронна густина розподілена симетрично і молекула не має дипольного моменту. Введення у молекулу *n*-бутану атома хлору (1-хлорбутан) приводить до поляризації не лише зв'язку $C-Cl$, але і сусідніх вуглець-вуглецевих зв'язків. Атом хлору, маючи більшу електронегативність, ніж вуглець, стягає електрони σ -зв'язку $C-Cl$ у свій бік. Поляризація зв'язку $C-Cl$ викликає електронну асиметрію молекули і появу дипольного моменту.

Передача електронного впливу вздовж ланцюга σ -зв'язків називається індуктивним (індукційним) ефектом.

Індуктивний ефект позначається буквою «*I*», напрямок зміщення електронної густини σ -зв'язків—прямою стрілкою (\rightarrow).

Дія індуктивного ефекту найсильніше виявляється на двох найближчих σ -зв'язках.

Через слабку поляризованість σ -зв'язків індуктивний ефект через 3—4 зв'язки загасає.

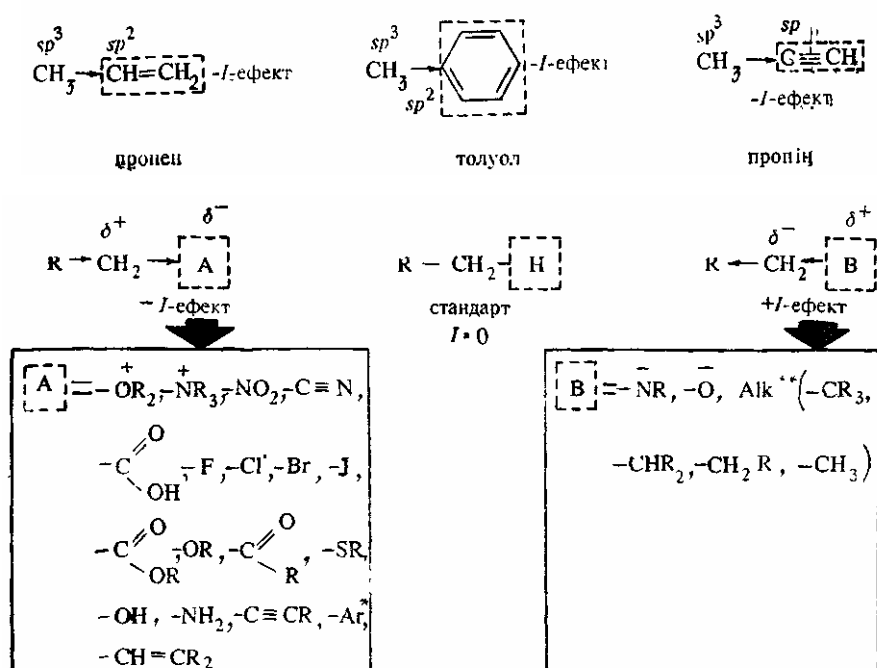
У залежності від напрямку електронного впливу замісника розрізняють індуктивний ефект позитивний ($+I$) і негативний ($-I$). В якості стандарту для оцінки напрямку індуктивного ефекту замісника прийнятий індуктивний ефект атома водню, який, враховуючи невеликий дипольний момент зв'язку С—Н, вважається рівним нулю.

Замісники, що притягають до себе електрони σ -зв'язку у більшому ступені, ніж атом водню, виявляють **негативний індуктивний ефект ($-I$)**, а замісники, що відштовхують від себе електрони зв'язку сильніше атома водню, виявляють **позитивний індуктивний ефект ($+I$)**.

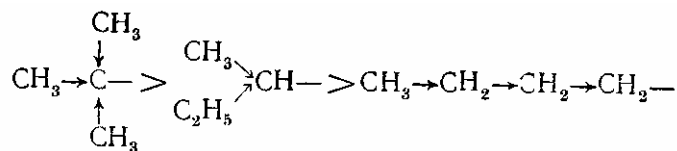
Під притяганням і відштовхуванням мається на увазі різниця у положенні електронів зв'язку, зумовлена різною електронегативністю атома водню і замісників.

Нижче наведені деякі важливі замісники, розташовані у порядку зменшення $-I$ або $+I$ -ефектів по відношенню до водню.

Негативний індуктивний ефект замісника, як правило, тим більший, чим вища електронегативність атома, зв'язаного з вуглецевим ланцюгом.



Найбільший позитивний індуктивний ефект виявляють замісники, що несуть негативний заряд. Серед алкільних груп більші електронодонорні властивості мають третинні радикали, потім вторинні і, нарешті, первинні:



У ряду первинних алкільних радикалів позитивний індуктивний ефект зростає зі збільшенням вуглецевого ланцюга.

Таким чином, на підставі вищевикладеного можна зробити такі **висновки**:

1. Індуктивний ефект виявляється завжди при наявності у молекулі атомів з різною електронегативністю.
2. Індуктивний ефект розповсюджується лише через σ -зв'язки і завжди в одному напрямку.
3. Індуктивний ефект загасає в ланцюгу через 3—4 σ -зв'язки.

Мезомерний ефект (ефект спряження)

На відміну від індуктивного ефекту, по-іншому відбувається передача електронного впливу замісника по спряженій системі π -зв'язків.

Спряженою називається система, що складається з простих і кратних зв'язків, які чергуються, або ж коли поряд з вуглецевим атомом, що утворює кратний зв'язок, знаходиться атом з неподіленою парою p -електронів або атом, що має вакантну p -орбіталь.

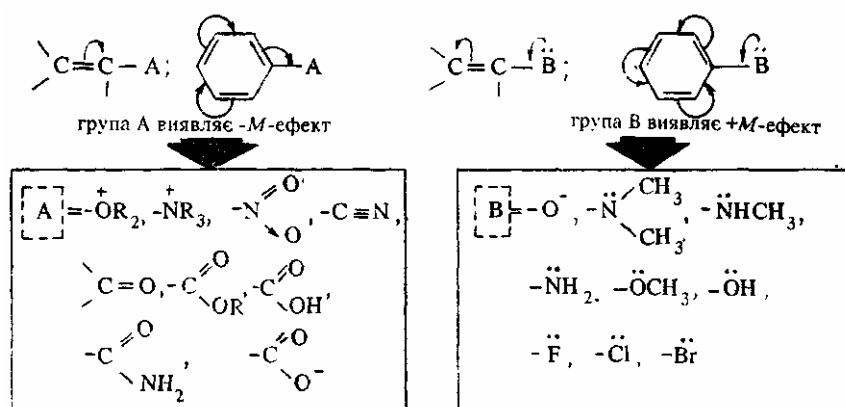
Процес передачі електронного впливу замісника по спряженій системі π -зв'язків називають мезомерним ефектом (M) або ефектом спряження (C). Мезомерний ефект виявляється лише у тому випадку, коли замісник включений у спряжену систему молекули.

Так, аміногрупа у молекулі аніліну і альдегідна група в акролеїні входять у спряжену систему і, як наслідок, виявляють мезомерний ефект, а у молекулі бензиламіну аміногрупа мезомерного ефекту не виявляє. Розрізняють мезомерний ефект замісника позитивний ($+M$) і негативний ($-M$).

Позитивний мезомерний ефект виявляють замісники, які надають електрони у спряжену систему. До них відносять атоми, що містять неподілені пари електронів або негативний заряд, а також атомні групи, котрі мають на першому атомі неподілені електронні пари або негативний заряд.

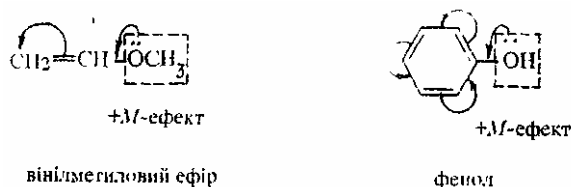
Негативний мезомерний ефект виявляють замісники, які відтягають на себе електронну густину спряженої системи. —*M*-Ефект мають замісники, перший атом яких несе позитивний заряд, а також атомні групи, в яких перший атом зв'язаний кратним зв'язком з електронегативнішим атомом, ніж він сам.

Напрямок зміщення електронної густини π -зв'язків і неподілених пар електронів зображають зігнутою стрілкою (\curvearrowright), початок котрої вказує, які електрони зміщуються, а кінець — зв'язок або атом, до якого вони зміщуються. Нижче наведені деякі замісники, розташовані у порядку зменшення +*M*- або —*M*-ефектів:



Розрізняють чотири основних типи прояву мезомерного ефекту в органічних сполуках.

1. Взаємодія замісника, який має +*M*-ефект, з π -електронною системою молекули:



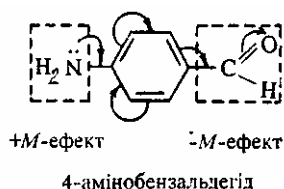
2. Взаємодія замісника, що виявляє —*M*-ефект, з π -електронною системою молекули:



3. Взаємодія двох замісників з +*M*-ефектом —*M*-ефектом, зв'язаних σ -зв'язком:



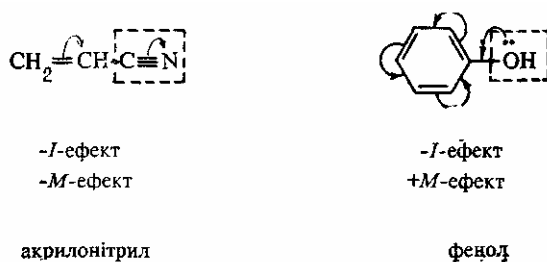
4. Взаємодія замісників, маючих +*M*-ефект і —*M*-ефект, через π -електронну систему молекули:



Важливо відзначити, що на відміну від індуктивного ефекту передача електронного впливу замісника за спряженою системою відбувається на значно більшу відстань, практично не згасаючи.

Сумісний прояв індуктивного і мезомерного ефектів замісників

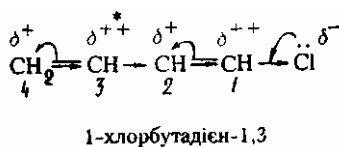
Включені в спряжену систему замісники викликають поляризацію зв'язків за рахунок індуктивного і мезомерного ефектів. Ці ефекти можуть співпадати і не співпадати за напрямком:



Для більшості замісників індуктивний і мезомерний ефекти співпадають за напрямком. У замісників, що містять атоми з неподіленими електронними парами, індуктивний і мезомерний ефекти мають протилежні напрямки і ніби «гасять» один другого.

Замісники, які підвищують електронну густину в молекулі, називають **електронодонорними**, а замісники, що знижують її — **електроноакцепторними**.

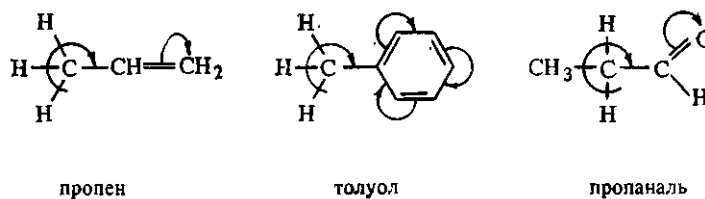
Внаслідок сумісного вияву індуктивного і мезомерного ефектів замісника відбувається альтернування (чергування) поляризації у спряженій системі за значенням зарядів:



Надспряження (гіперкон'югація)

Поряд з обговореним раніше π , π - і p , π -спряженням у молекулах деяких органічних сполук має місце особливий вид спряження, званий **надспряженням** або

гіперкон'югацією. Надспряження характерне для речовин, в котрих атом вуглецю, який несе принаймні один атом водню, зв'язаний з ненасиченим угрупованням:



У молекулах таких сполук електронна густина σ -зв'язків C—H вуглецю, зв'язаного з ненасиченим угрупованням, зміщується у бік кратного зв'язку. Таке зміщення електронів називають надспряженням і схематично зображують зігнутою стрілкою.

Ефект надспряження тим вищий, чим більше є атомів водню при вуглецю, зв'язаному с ненасиченою системою:

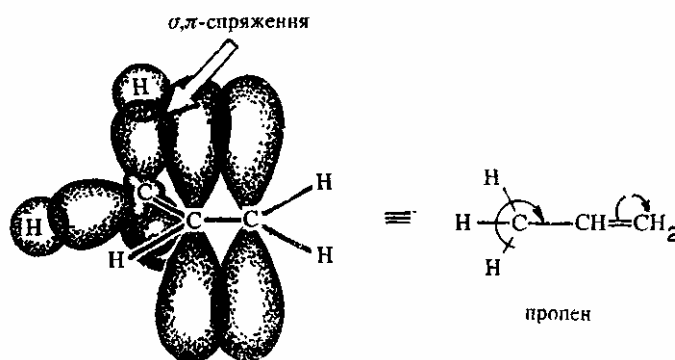
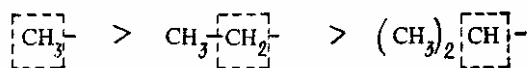


Схема перекривання σ -орбіталі зв'язку C—H з π -орбіталлю кратного зв'язку в молекулі пропену

У результаті надспряження ці атоми водню активізуються (протонуються) і виявляють підвищену реакційну здатність.

Ізомерія — явище, що полягає в існуванні сполук, однакових за якісним і кількісним складом, але різних за порядком зв'язування атомів у молекулі або розташуванням їх у просторі, а внаслідок цього маючих різні фізичні і хімічні властивості.

Вперше термін «ізомери» був впроваджений у 1830 р. шведським хіміком Й.Я. Берцеліусом. Теоретичне ж обґрунтування ізомерії належить російському хіміку О.М. Бутлерову. З розвитком органічної хімії поняття ізомерії поширилось за рахунок уявлень про просторову будову органічних сполук (Я. Вант-Гофф, Ж.А. Ле-Бель, 1874 р.).

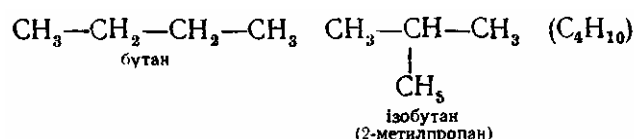
Розрізняють два основних види ізомерії — структурну і просторову (стереоізомерія).



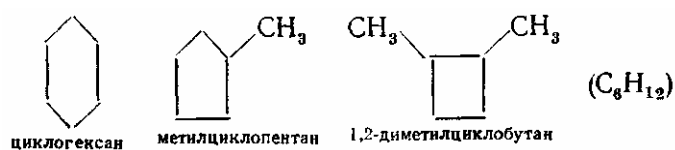
Структурна ізомерія

Структурні ізомери відрізняються один від другого послідовністю зв'язування атомів у молекулі, тобто структурою, їх ще називають ізомерами будови. Структурна ізомерія підрозділяється на ізомерію вуглецевого ланцюга, ізомерію положення і ізомерію функціональних груп.

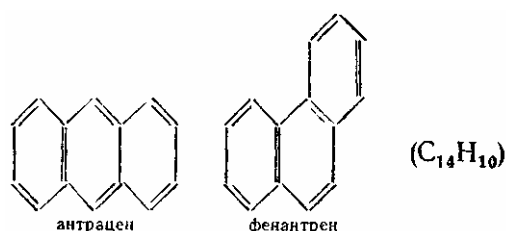
Ізомерія ланцюга зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів, утворюючих вуглецевий скелет молекули:



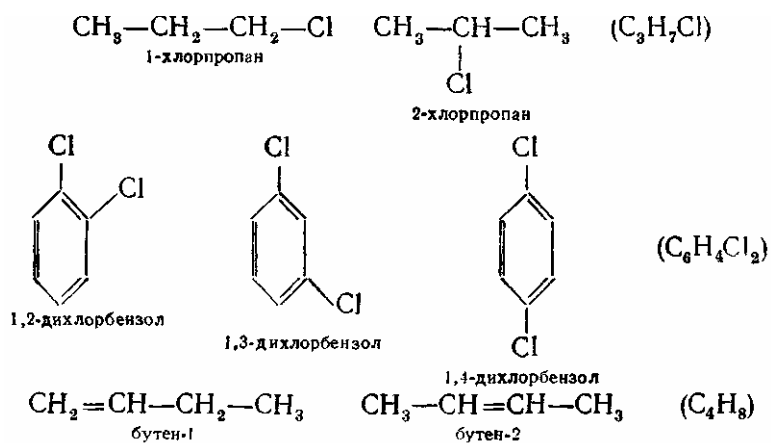
Для органічних сполук циклічної будови ізомерія ланцюга може бути кикликана різною величиною циклу



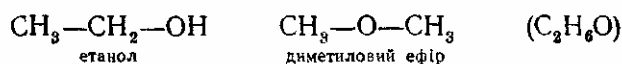
і різним способом з'єднання циклів



Ізомерія положення зумовлена різним положенням однакових функціональних груп або кратних зв'язків при тому самому вуглецевому скелеті молекули:

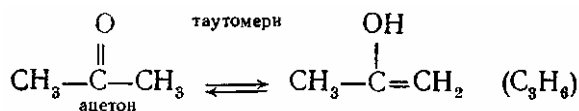


Вид структурної ізомерії, коли ізомери відрізняються функціональними угрупованнями, називають **ізомерією функціональних груп**. Наочним прикладом такої ізомерії є етанол і диметиловий ефір:

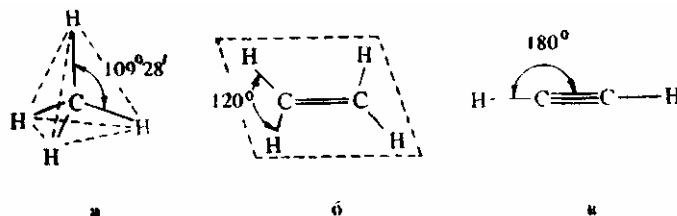


Якщо ізомерія ланцюга і положення виявляється, як правило, у межах одного класу органічних сполук, то у випадку ізомерії функціональних груп ізомери належать до різних класів.

У деяких випадках два структурних ізомери можуть перебувати у стані динамічної рівноваги один з другим. Таке явище називають **таутомерією**, а структурні ізомери — **таутомерами**:



Просторова ізомерія (стереоізомерія)



Конфігурації атома вуглецю (а — тетраедрична; б — площинна; в — лінійна)

Речовини, що мають однаковий склад і порядок зв'язування атомів у молекулі, але відрізняються одна від другої їх розташуванням у просторі, називають **просторовими ізомерами** або **стереоізомерами**.

Для характеристики просторових відмінностей у стереоізомерії використовують поняття конфігурація і конформація.

Конфігурацією називають те або інше відносне розташування атомів молекули у просторі.

Наприклад, у молекулі метану CH_4 атом вуглецю має тетраедричну конфігурацію. Його просторова модель являє правильний тетраедр, у центрі якого перебуває вуглецевий атом, а у кутах — атоми водню. Кут між зв'язками метану, рівний $109^\circ 28'$, називають нормальним або тетраедричним (рис.). Якщо вуглець зв'язаний з різними замісниками, кути між зв'язками незначно відхиляються від нормального. Так, у молекулі трихлорметану CHCl_3 валентний кут $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ дорівнює 112° .

В етилені $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ атом вуглецю має площинну конфігурацію (всі атоми лежать в одній площині, валентний кут 120°), в ацетилені — лінійну (атоми розміщені лінійно, валентний кут 180°).

Поняття конформація відображає тонші особливості просторової будови молекул.

Конформацією називають різне просторове розташування атомів або атомних груп у молекулах певної конфігурації, зумовлене обертанням навколо σ -зв'язків.

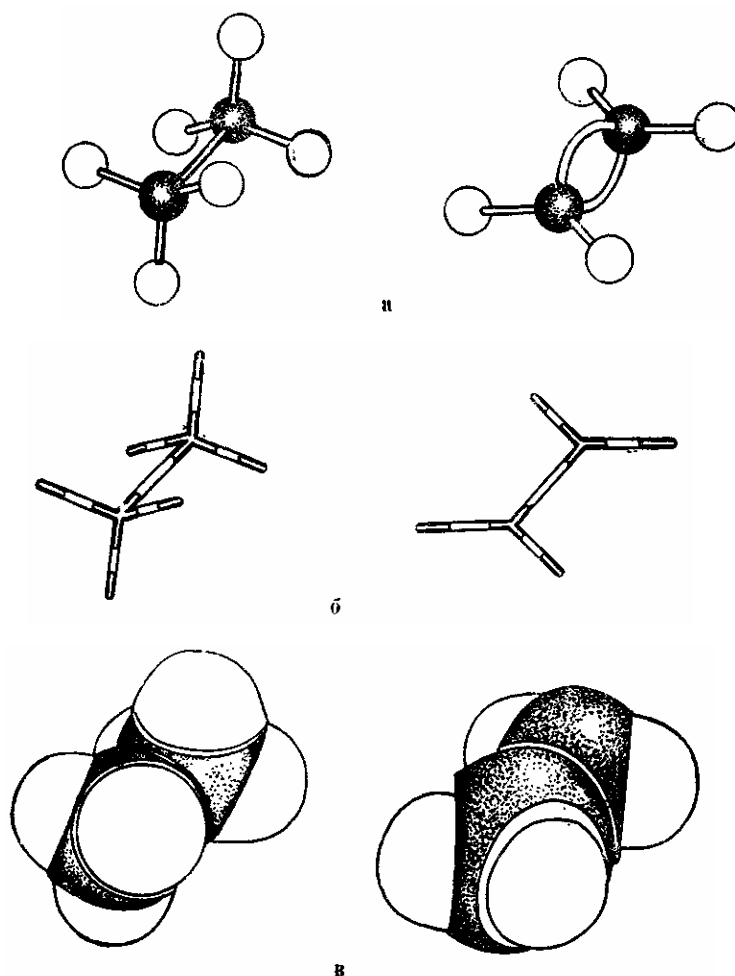
Так, у молекулі етану $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ внаслідок обертання навколо вуглець-вуглецевого зв'язку змінюється просторове розташування однієї метильної групи відносно іншої. При цьому молекула набуває численних конформаций.

Органічні сполуки, які відрізняються одна від одної тільки конфігурацією молекул (без урахування можливих конформацій), називають **конфігураційними ізомерами**. Розрізняють конфігураційні ізомери оптичні і геометричні.

Стереоізомери, які мають різне просторове розміщення атомів або атомних груп, зумовлене обертанням навколо простого вуглець-вуглецевого зв'язку, називають **конформаційними ізомерами**.

Способи зображення просторової будови

Для зображення просторової будови органічних сполук використовують молекулярні моделі і стереоформули.



Моделі молекули етану (зліва) і етилену (справа):

а — кульо-стрижньові; б — Драйдинга; в — півсферичні (Стюарта — Бріглеба)

Молекулярні моделі. Наочніше уявлення щодо просторової будови молекули дають молекулярні моделі. Звичайно застосовують три основних типи моделей: кульо-стрижньові, скелетні (моделі Драйдинга) і півсферичні (моделі Стюарта—Бріглеба).

В кульо-стрижньових моделях молекул атоми подані різноколірними кульками, а хімічні зв'язки — стрижнями (рис.). Дульки зв'язані одна з другою стрижнями з урахуванням взаємного розташування атомів у просторі. Кульо-стрижньові моделі зручні для розгляду валентних кутів і обертання навколо простих зв'язків, однак вони не відображають відносних розмірів атомів та міжатомних відстаней у молекулі.

Моделі Драйдинга, на відміну від кульо-стрижньових, обмежуються зображенням лише скелету (кістяка) молекули, тобто хімічних зв'язків між атомами, до того ж міжатомні відстані у цих моделях пропорційні дійсним (у масштабі $0,1 \text{ нм} = 2,5 \text{ см}$).

Півсферичні моделі Стюарта—Бріглеба зображують реальні молекули з

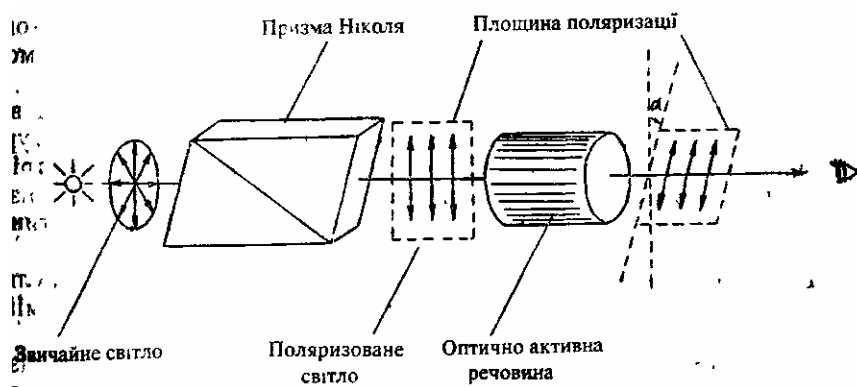


Схема утворення поляризованого світла і обертання площини поляризації оптично активною речовиною

При проходженні поляризованого світла крізь оптично активну речовину площина поляризації обертається на певний кут α вправо або вліво (див. рис.). Якщо речовина відхиляє площину поляризації вправо (при спостереженні назустріч променю), її називають **правообертаючою**, якщо вліво — **лівообертаючою**. Праве обертання позначають знаком (+), ліве — знаком (—).

Кут обертання α залежить від природи оптично активної речовини, товщини шару оптично активного середовища, крізь яке проходить поляризоване світло, і його довжини хвилі. Для розчинів кут α залежить також від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини. У меншій мірі оптичне обертання залежить від температури.

Для порівняльної оцінки оптичної активності різноманітних сполук використовують величину $[\alpha]$ — **питоме обертання**. Питоме обертання є константою оптично активної речовини. Воно характеризує оптичну активність розчину з концентрацією оптично активної речовини 1 г/мл при товщині шару 1 дм.

Обов'язковою умовою для виявлення органічною сполукою оптичної активності є **асиметрія** (відсутність симетрії) його молекул.

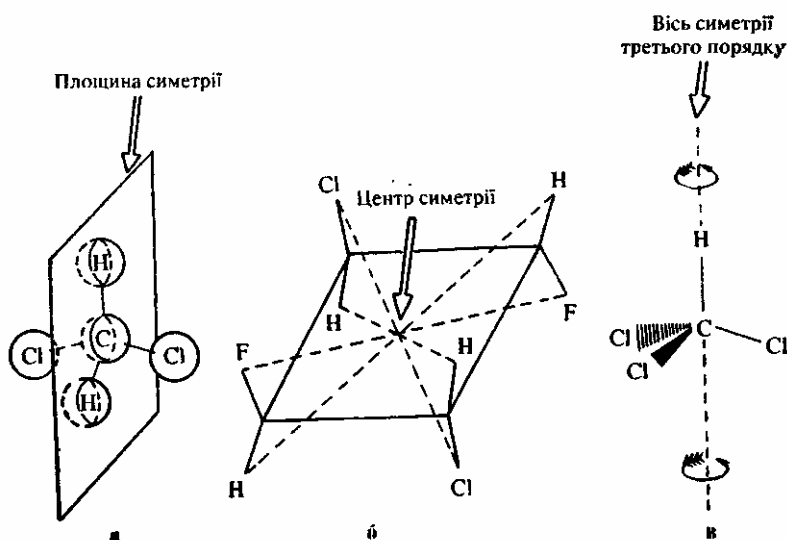
Оскільки молекула являє собою тримірне утворення, її будову можна розглядати з точки зору симетрії геометричних фігур. Основними елементами симетрії є площина, центр і вісь симетрії.

Площина симетрії — це уявна площина, яка проходить крізь молекулу, розділяючи її на дві дзеркально рівні частини (рис.).

Центром симетрії називають уявну точку всередині молекули, рівновіддалену від

однакових атомів, розташованих на прямій, що проходить крізь цю точку (рис.).

Віссю симетрії називається уявна вісь, що проходить крізь молекулу, при обертанні навколо якої на кут $360^\circ/n$ (n — ціле число, рівне 2, 3, 4 і т. д.) молекула суміщається зі своїм вихідним станом. Число n визначає **порядок осі симетрії**. Якщо n дорівнює 2, 3 і т. д., то вісь симетрії називають відповідно віссю другого, третього і т. д. порядку. Наприклад, молекула хлороформу (рис.) суміщається зі своїм вихідним станом при кожному оберті навколо зв'язку С—Н на кут $360^\circ/3 = 120^\circ$. Отже вісь, що проходить крізь молекулу вздовж зв'язку С—Н, називається віссю симетрії третього порядку.



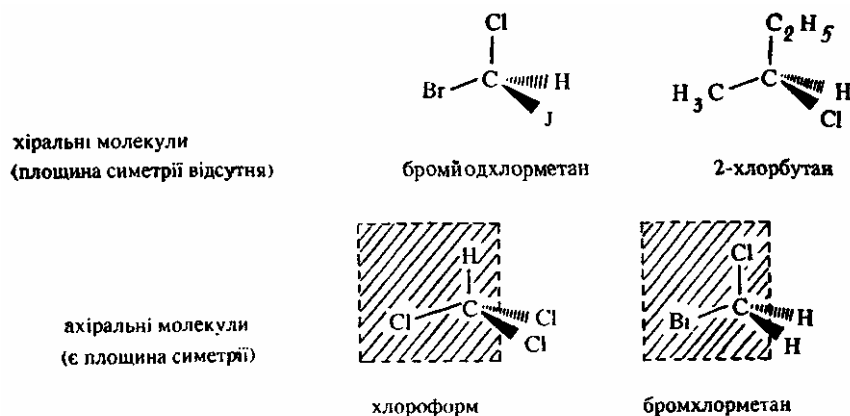
Елементи симетрії органічних молекул:

а — дихлорметан; б — дифтор-2,4-дихлорциклобутан; в — хлороформ

Різноманітні об'єкти, у тому числі і молекули, що не мають площини, центру і осі симетрії, мають властивість не суміщатись зі своїм дзеркальним зображенням. Цю властивість називають **хіральністю**, а молекули, що її мають, — **хіральними**. Наочним прикладом хіральності може правити ліва і права руки, які є віддзеркаленням одна другої, але разом з тим їх неможливо сумістити при будь-якому способі накладання. З цієї причини рукавичка з лівої руки не придатна для правої і навпаки.

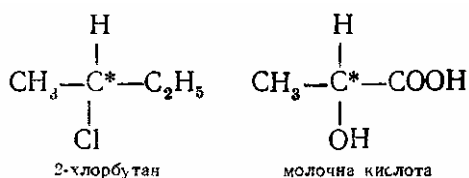
Молекули, що мають бодай один елемент симетрії, завжди ідентичні зі своїм дзеркальним відбиттям і називаються **ахіральними**. Хіральність молекули можна легко встановити шляхом побудови моделі молекули і моделі її дзеркального зображення з наступним їх суміщенням. Якщо моделі не суміщаються — молекула хіральна, якщо суміщаються — ахіральна. Такий самий висновок можна зробити і на підставі стереохімічних формул молекул за наявністю або відсутністю елементів симетрії,

найчастіше усього площини симетрії:

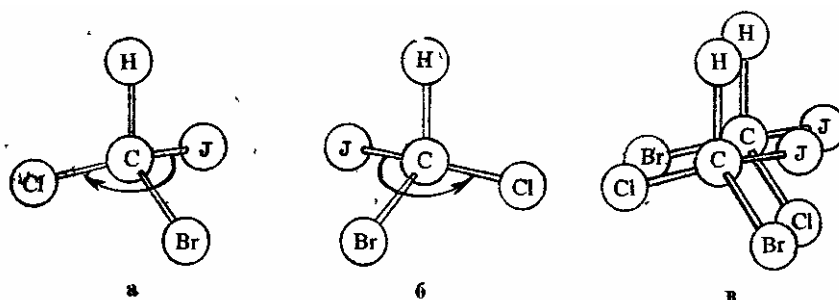


Хіральність молекул зумовлена асиметрією їх будови і є обов'язковою умовою для прояву речовиною оптичної активності.

Сполуки з одним асиметричним атомом вуглецю. Однією з причин виникнення хіральності органічних молекул є наявність в їх структурі sp^3 -гібридизованого атому вуглецю, зв'язаного з чотирма різними замісниками. Такий атом вуглецю називається **хіральним**, або **асиметричним**. Часто для нього застосовують більш загальну назву — хіральний центр. У структурних формулах асиметричний атом вуглецю прийнято позначати зірочкою — C^* :



Молекули, які містять один асиметричний атом вуглецю, існують у вигляді двох ізомерів, що відносяться один до другого як хіральний предмет до свого дзеркального відбиття. Такі ізомери називають **енантіомерами**.



Моделі енантіомерних молекул бромідохлорметану

Енантіомери однакові за фізичними і хімічними властивостями. Суттєва різниця їх полягає у тому, що вони по-різному відносяться до поляризованого світла, а

саме: обертають площину поляризації на той самий кут, але у протилежних напрямках (якщо один обертає ліворуч, то другий на такий самий кут — праворуч). Тому їх ще називають **оптичними ізомерами** або **оптичними антиподами**. До того ж енантіомери з різною швидкістю реагують з іншими хіральними сполуками і, як правило, мають різну фізіологічну активність.

Суміш рівних кількостей енантіомерів називають **рацемічною**. Така суміш не має оптичної активності, тому що однакове за значенням, але протилежне за напрямком обертання взаємно компенсується. Для позначення рацемічної суміші перед назвою сполуки ставиться символ (\pm).

Зображення оптичних ізомерів на площині. Для зображення просторової будови оптичних ізомерів на площині можуть бути використані стереохімічні формули. Наприклад, енантіомери бутанолу-2, зображені за допомогою стереохімічних формул, мають такий вигляд:

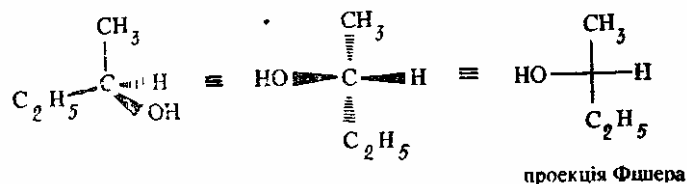


Однак стереохімічні формули незручні для опису просторової будови молекул з декількома асиметричними атомами. Тому найчастіше оптичні ізомери зображують на площині за допомогою **проекційних формул Фішера**.

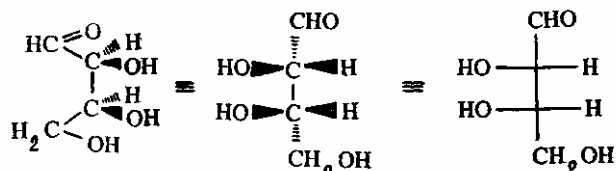
Для їх одержання необхідно керуватись певними правилами розташування тетраедричної моделі молекули у просторі. Спочатку модель молекули розташовують таким чином, щоб головний вуглецевий ланцюг був орієнтований вертикально, до того ж зверху знаходився той його кінець, з якого згідно з номенклатурою ІЮПАК починали нумерацію атомів. Потім модель орієнтують у просторі так, щоб асиметричний атом вуглецю перебував у площині креслення, замісники, розташовані горизонтально, були над площиною, а вертикально — за площиною креслення. При проектуванні такої моделі на площину одержують проекційну формулу Фішера, в якій зв'язки, що перебувають за площиною, зображують вертикальними лініями, а розташовані над площиною — горизонтальними. Асиметричний атом вуглецю при цьому розташований у точці перетину вертикальної і горизонтальної ліній і звичайно не позначається символом.

Використовуючи для наочності клиновидну форму зображення зв'язків, одержання проекційної формули Фішера одного з енантіомерів бутанолу-2 можна

подати таким чином:



Аналогічні прийоми застосовують при побудові проєкцій Фішера для молекул, що містять декілька асиметричних атомів вуглецю:

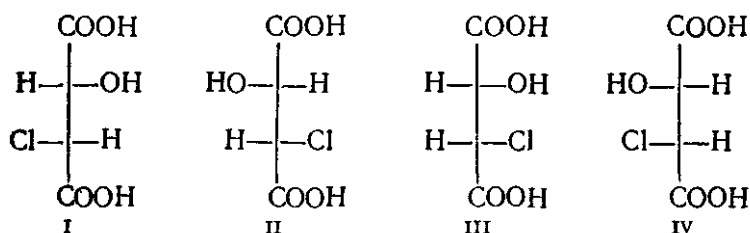


Сполуки з декількома асиметричними атомами вуглецю. Якщо молекула має декілька асиметричних атомів вуглецю, то число можливих ізомерів збільшується.

Загальну кількість стереоізомерів у молекулі, що вміщує декілька асиметричних атомів вуглецю з різним набором замісників, можна обчислити за формулою $N = 2^n$, де N — кількість ізомерів, n — число асиметричних атомів вуглецю.

Так, при наявності у молекулі двох нееквівалентних асиметричних атомів вуглецю число ізомерів дорівнює $2^2 = 4$, коли міститься три — кількість стереоізомерів дорівнює $2^3 = 8$ і т. д.

Наприклад, хлоряблучна кислота $\text{HOOC}-\text{CHON}-\text{CHCl}-\text{COOH}$ має два асиметричних атоми вуглецю і існує у вигляді чотирьох просторових ізомерів:

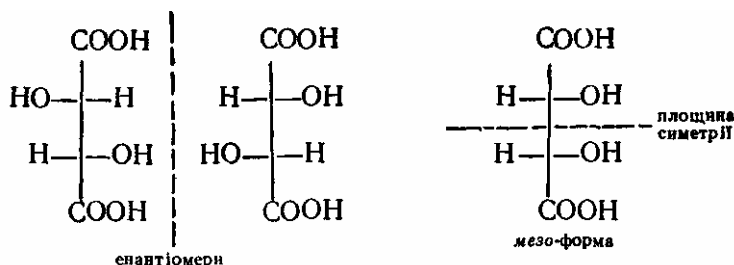


Сtereoізомери I і III, I і IV, а також II і III, II і IV не є дзеркальним відбиттям один одного. Вони мають однакову конфігурацію при одному асиметричному атомі вуглецю, але різну при другому. Такі стереоізомери називають **діастереомерами**. На відміну від енантіомерів, діастереомери мають різні фізичні і хімічні властивості та різне значення питоме обертання.

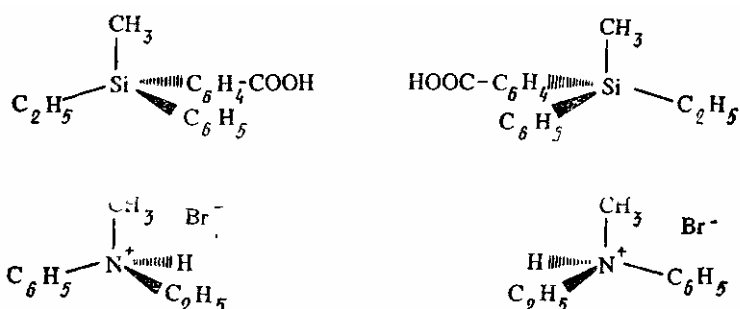
Коли молекула містить два асиметричних атоми вуглецю з однаковим набором замісників, число стереоізомерів зменшується з чотирьох до трьох. У даному випадку

один з ізомерів має площину симетрії, тому він сумісний зі своїм дзеркальним відбиттям. Цей ізомер називається *мезо-формою*.

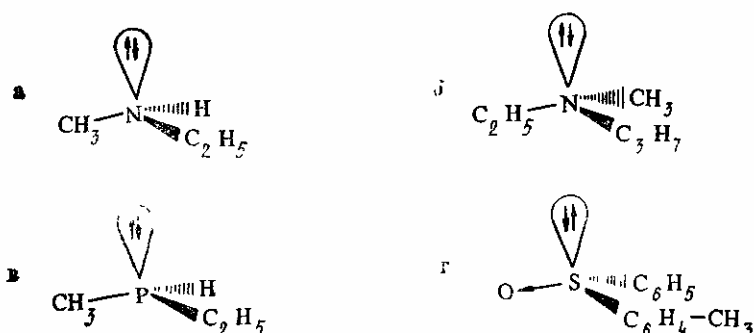
Прикладом сказаного може служити винна кислота, що має лише три ізомери: два енантіомери і одну мезо-форму:



Оптична активні сполуки з іншими асиметричними атомами. Окрім вуглецю молекула може мати в якості асиметричного центру і інші атоми, зв'язані з чотирма різними замісниками. Це, зокрема, атоми кремнію, азоту, фосфору. Такі молекули виявляють оптичну активність і утворюють стійкі оптичні ізомери, наприклад:



Поряд з цим існують асиметрично збудовані сполуки, у молекулах яких хіральний центр (азот, фосфор, сірка) зв'язаний не з чотирма, а з трьома різними групами. Роль четвертого замісника у даному випадку виконує неподілена електронна пара. Прикладами таких сполук можуть служити вторинні (а) і третинні (б) аміни, фосфіни (в) і сульфоксиди (г).



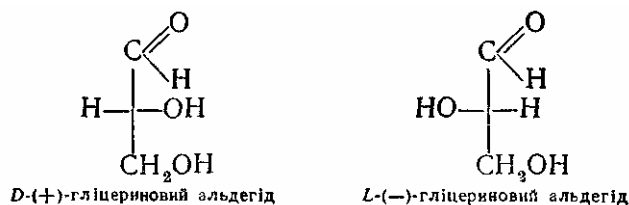
Слід відзначити, що конфігураційні ізомери сполук з тривалентним

асиметричним центром вкрай нестійкі. При звичайних умовах відбувається швидко протікаючий процес взаємоперетворення енантімерів один у другого, тому виділити оптично активні ізомери вдається лише у рідких випадках. Окрім розглянутих вище прикладів оптична ізомерія властива також деяким речовинам, що не мають асиметричних атомів.

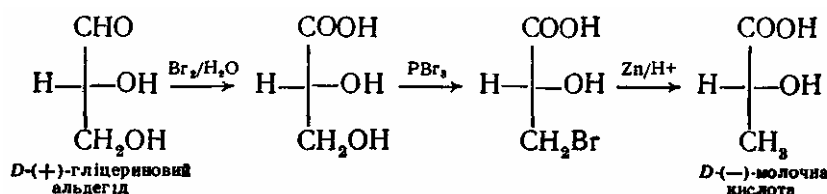
Номенклатура оптичних ізомерів. Оскільки оптичні ізомери відрізняються один від другого лише конфігурацією молекул і відношенням до поляризованого світла, у номенклатурі їх поряд з назвою, яка відображає хімічну будову, вказується також конфігурація і напрямок обертання площини поляризованого світла.

Відхилення площини площиннополяризованого променю праворуч позначають у назві оптичного ізомеру знаком (+), а ліворуч—знаком (—). Щоб сказати, який енантімер з пари має праве, а який — ліве обертання, необхідно знати дійсне розташування навколо хірального центру, тобто **абсолютну конфігурацію молекул**. Важливо відзначити, що напрямок і кут обертання площини поляризації не пов'язані будь-яким чином з конфігурацією. Визначення абсолютної конфігурації молекул виявилось для хіміків досить складним завданням. Лише у 1951 р. методом рентгеноструктурного аналізу було вперше встановлено абсолютну конфігурацію натрій-рубідієвої солі (+) -винної кислоти. До цього часу конфігурація оптичних ізомерів встановлювалась методом порівняння зі спеціально обраною стандартною речовиною. Така конфігурація одержала назву відносної.

У 1906 р. російським вченим М. О. Розановим в якості стандарту для встановлення відносної конфігурації був запропонований **гліцеринний альдегід**. Правообертаючому ізомеру гліцеринного альдегіду була довільно приписана абсолютна конфігурація, у фішерівській проекції якої група—ОН знаходиться праворуч. Таку конфігурацію позначили буквою *D*. Лівообертаючому енантімеру гліцеринного альдегіду відповідно була приписана дзеркальна конфігурація, яку позначили буквою *L* (група —ОН у проекції Фішера розташована ліворуч):



Гліцериновий альдегід обрано в якості стандарту з тієї причини, що за допомогою ряду хімічних реакцій його можна перетворити у багато інших оптично активних сполук, не торкаючи зв'язку з асиметричним атомом вуглецю. Так, без порушення конфігурації хірального центру (+) -гліцериновий альдегід можна перетворити у (—)-молочну кислоту. Отже, (—)-молочна кислота буде мати таку ж конфігурацію, що й (+)-гліцериновий альдегід, тобто *D*-конфігурацію:



D, L-Система позначення конфігурації, незважаючи на її широке використання, має обмежену область застосування. Іноді сполука містить такі замісники навколо асиметричного центру, що неможливо порівняти конфігурації сполуки і гліцеринового альдегіду.

В останній час в органічній хімії все ширше почала застосовуватись запропонована Каном, Інгольдом і Прелогом універсальна номенклатурна система позначення абсолютної конфігурації оптичних ізомерів — так звана *R, S*-система.

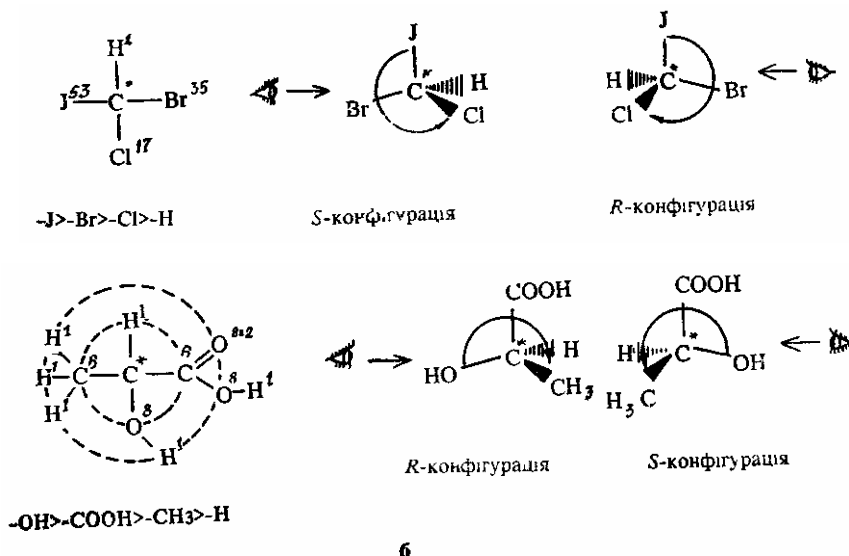
***R, S*-Система основана на визначенні напрямку послідовного спадання старшинства замісників, зв'язаних з асиметричним атомом вуглецю.**

Старшинство замісників встановлюється шляхом підрахунку атомних номерів елемента, спочатку безпосередньо зв'язаних з хіральним центром, а потім, якщо це необхідно, елементів наступних елементних шарів. Чим більший атомний номер, тим старший замісник.

Наприклад, у молекулі бромйодхлорметану (рис. а) замісники утворюють слідуєчий ряд послідовно спадаючого старшинства: J, Br, Cl, H. Якщо два або більше атомів, безпосередньо зв'язаних з асиметричним центром, однакові, то порядок старшинства замісників, у склад яких входять ці атоми, визначається аналогічним чином за другим елементним шаром, тобто шляхом підрахунку суми атомних номерів елементів, безпосередньо зв'язаних з атомами першого шару, причому атомні номери елементів, зв'язаних подвійним зв'язком, подвоюються, а потрійним — потроюються.

Так, у молекулі молочної кислоти (рис. б) за першим елементним шаром ($_8\text{O}$, $_6\text{C}$,

^1H , ^6C) видно, що найстаршим замісником є група —OH , а наймолодшим —H .



Визначення конфігурації за R, S-системою:

а — бромйодхлорметану; б — молочної кислоти

Після встановлення старшинства замісників відповідно до R, S-системи опис конфігурації стереоізомерів, модель молекули або її стереохімічну формулу розглядають таким чином, щоб наймолодший замісник (найчастіше це атом водню) був найвіддаленішим від спостерігача (див. рис. б). Якщо при цьому три інші замісники розташовані в просторі так, що їх старшинство послідовно спадає за годинниковою стрілкою, абсолютна конфігурація позначається буквою R (від лат. Rectus — правий), якщо ж старшинство замісників спадає проти годинникової стрілки, конфігурацію позначають буквою S (від лат. Sinister — лівий).

Рацемічні форми. В індивідуальному вигляді органічні сполуки з хіральними молекулами утворюються лише внаслідок складних біохімічних процесів, що протікають у живих організмах за участю ферментів. При синтетичних методах їх добування, як правило, утворюються рівні кількості лівообертаючого і правообертаючого енантіомерів, які складають так звану **рацемічну форму**. Рацемічна форма не має оптичної активності. У газоподібному та рідкому агрегатному стані, а також в розчинах рацемічна форма являє собою суміш рівного числа енантіомерних молекул, тому вона має ті ж властивості, що і індивідуальні енантіомери (температура кипіння, показник заломлення, ІЧ-спектри).

У твердому стані рацемічна форма може існувати у вигляді суміші дзеркально ідентичних кристалів індивідуальних енантіомерів, які одержали назву — **рацемічна**

суміш, або являти собою молекулярну сполуку, кристали якої побудовані із молекул ліво-і правообертаючого ізомеру, які суворо чергуються. Така рацемічна форма називається **рацемічною сполукою** або **рацематом**. Рацемати відрізняються від індивідуальних енантіомерів фізичними властивостями (температура плавлення, розчинність) і спектральними характеристиками (ІЧ-спектри в твердому стані). Так, температура плавлення (+) -винної і (—)-винної кислот дорівнює 170 °С, а рацемічна винна кислота (виноградна) плавиться при температурі 204—206 °С.

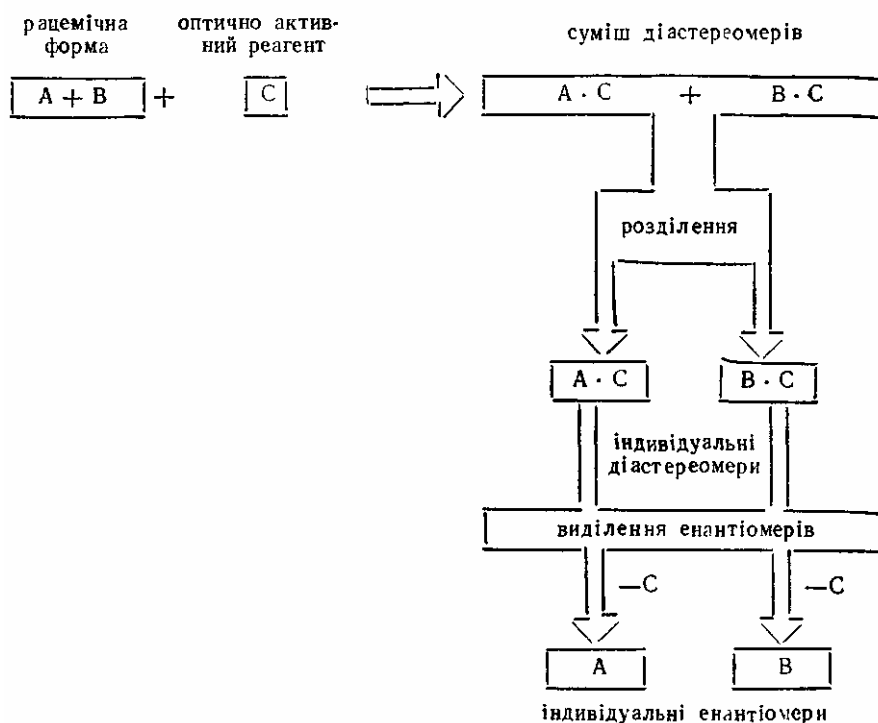
Методи розділення рацемічних форм на енантіомери. Для розділення рацемічних форм на енантіомери, що їх складають, застосовують механічний, біохімічний і хімічний методи.

Механічний метод можна використовувати у тих випадках, коли енантіомери, які утворюють рацемічну форму, кристалізують з розчину окремо. При цьому кристали ліво-і правообертаючого ізомерів відрізняються один від другого за зовнішнім виглядом, як хіральный предмет відрізняється від свого дзеркального зображення. Такі кристали можуть бути розділені механічно. Цим методом у 1848 р. Л. Пастер вперше розділив на енантіомери натрійамонійну сіль виноградної кислоти. Оскільки роздільна кристалізація енантіомерів властива лише деяким рацемічним формам, метод механічного розділення має обмежене застосування.

Біохімічний метод ґрунтується на вибіркового вживанні деякими мікроорганізмами будь-якого одного з двох енантіомерів рацемічної форми. У результаті другий ізомер може бути виділений з залишку у чистому вигляді. Цим методом у 1857 р. Л. Пастер за допомогою плісньового грибка *Penicillium glaucum* з рацемічної винної (виноградної) кислоти одержав (—)-винну кислоту. Застосування біохімічного методу розділення обмежене необхідністю пошуку відповідного мікроорганізму, а також тим, що не кожна речовина може вживатись мікроорганізмами. Окрім цього, один з енантіомерів у процесі розділення пропадає. Однак біохімічний метод використовують для промислового добування *L*- α -амінокислот.

Хімічний метод заснований на перетворенні енантіомерів рацемічної форми у діастереомери з наступним їх розділенням і виділенням індивідуальних енантіомерів. Діастереомери одержують взаємодією рацемічної форми з будь-яким оптично активним

реагентом. Розділення рацемічних форм хімічним методом можна представити у загальному вигляді такою схемою:



Окрім розглянутих методів розділення рацемічних форм застосовуються також хроматографічні методи.

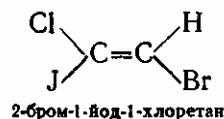
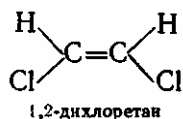
Геометрична ізомерія

Геометричними ізомерами називають речовини, що мають однаковий склад і послідовність зв'язування атомів у молекулах, але різне розташування замісників у просторі відносно площини подвійного зв'язку або площини циклу.

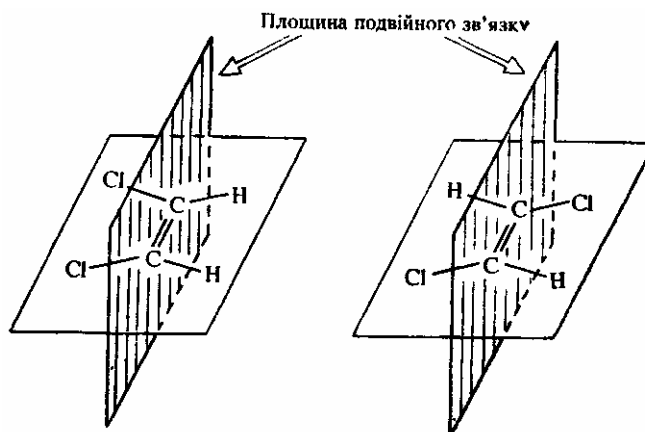
Поява цього виду ізомерії зумовлена неможливістю вільного обертання навколо подвійного зв'язку у молекулі і σ -зв'язків, що утворюють цикли.

Геометрична ізомерія спостерігається в органічних сполуках з подвійним зв'язком і в аліциклічних сполуках.

Геометрична ізомерія сполук з подвійним зв'язком. Вона найбільш розповсюджена серед органічних сполук, молекули яких містять подвійний вуглець-вуглецевий зв'язок. При цьому геометрична ізомерія можлива лише у тому випадку, коли у кожного з вуглецевих атомів, що утворюють подвійний зв'язок, є два різні замісники, наприклад:

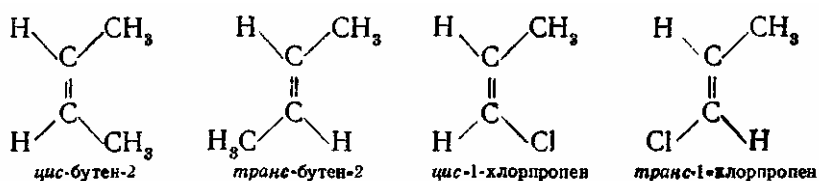


Молекули таких сполук можуть існувати у вигляді двох просторових ізомерів, що відрізняються один від другого розташуванням замісників відносно площини подвійного зв'язку (рис.).



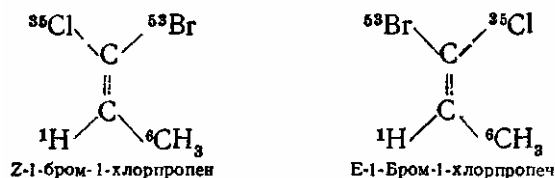
Геометричні ізомери 1,2-дихлоретану

Для позначення конфігурації геометричних ізомерів використовують *цис-транс* і *E, Z*-системи. *Цис-транс*-система позначень конфігурації має обмежене застосування, її можна використовувати лише тоді, коли зв'язані подвійним зв'язком вуглецеві атоми мають однакові замісники. Якщо однакові замісники розташовані з одного боку від площини подвійного зв'язку — конфігурацію позначають *цис-*, якщо з різних боків — *транс-*:



Тому геометричну ізомерію ще називають *цис-транс-ізомерією*.

Коли вуглецеві атоми, які утворюють подвійний зв'язок, мають усі різні замісники, як, наприклад, в 1-бром-1-хлорпропені, застосування *цис-транс*-системи стає неможливим. У таких випадках користуються *E, Z*-системою позначень.



E, Z-Система є більш загальною. Вона придатна для позначення геометричних

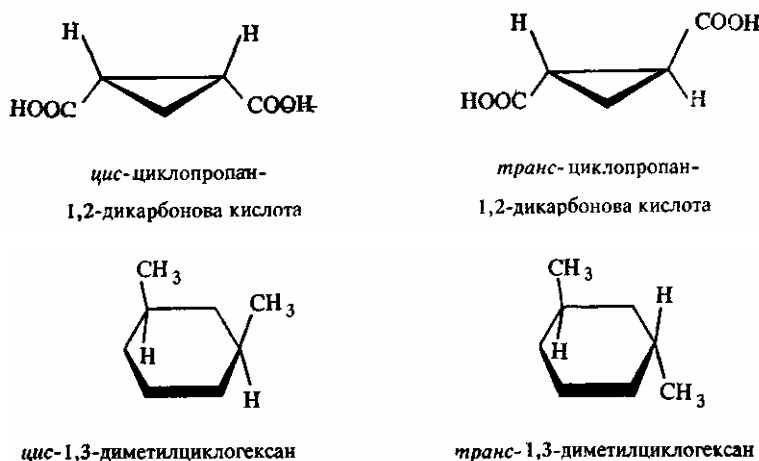
ізомерів з будь-яким набором замісників. *E*, *Z*-Система позначень конфігурації заснована на визначенні за Каном—Інгольдом—Прелогом старшинства замісників у кожного з вуглецевих атомів, зв'язаних подвійним зв'язком.

Якщо при цьому старші замісники з кожної пари розташовані з одного боку від подвійного зв'язку, **конфігурація позначається буквою *Z***, якщо по різні — **буквою *E***. Так, у наведених вище ізомерах 1-бром-1-хлорпропена старшим замісником в одного з вуглецевих атомів є атом брому, у другого — група -CH₃. Отже, ізомеру, в якому ці замісники розташовані з одного боку подвійного зв'язку, приписується *Z*-конфігурація, а ізомеру, де вони розташовані з різних боків — *E*-конфігурація.

Слід відзначити, що між *цис-транс* і *E*, *Z*-системою позначень не існує ніякого взаємозв'язку. В одному випадку *цис*-ізомер може бути *E*-ізомером, а у другому — *Z*-ізомером, наприклад:



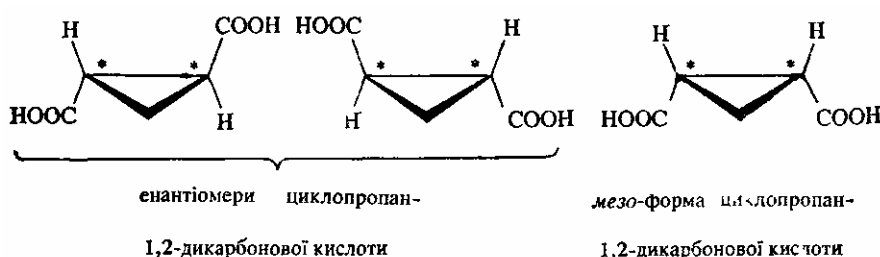
Геометрична ізомерія циклічних сполук. Подібно до подвійного зв'язку, наявність циклу у молекулі перешкоджає вільному обертанню навколо утворюючих його σ -зв'язків і тим самим створює можливість для існування геометричної ізомерії. Така ізомерія можлива при наявності у циклі двох атомів вуглецю, кожен з яких має два різних замісники. У цьому випадку два замісники при різних вуглецевих атомах можуть бути розташовані з одного боку від площини циклу — *цис*-ізомер, або з різних боків — *транс*-ізомер:



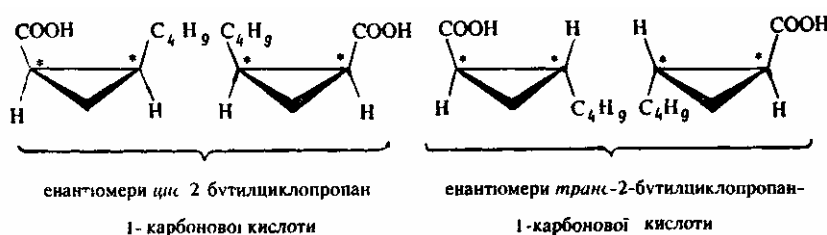
Для позначення конфігурації геометричних ізомерів циклічних сполук *E*, *Z*-система не застосовується.

На відміну від сполук з подвійними зв'язками, у циклічних сполуках геометрична ізомерія нерозривно зв'язана з оптичною, оскільки заміщені атоми вуглецю у циклі є асиметричними.

Якщо у циклі при різних вуглецевих атомах є однакові пари замісників, тобто асиметричні атоми вуглецю рівноцінні, то подібно до винної кислоти число оптичних ізомерів зменшується з чотирьох до трьох. *Цис*-ізомер у цьому випадку має площину симетрії, а тому він сумісний зі своїм дзеркальним зображенням і не має оптичної активності (*мезо*-форма). *Транс*-ізомер не має площини симетрії і існує у вигляді двох енантіомерів, наприклад:



Якщо заміщені вуглецеві атоми у циклі не рівноцінні, як, наприклад, у 2-бутилциклопропан-1-карбонової кислоти, кількість стереоізомерів відповідає формулі $N = 2^n$ і дорівнює чотирьом. У даному випадку і *цис*-ізомер, і *транс*-ізомер існує у вигляді двох енантіомерів:



Геометричні ізомери мають різні фізичні властивості (температура плавлення і кипіння, розчинність і т. д.), спектральні характеристики і хімічні властивості. Така відмінність у властивостях дозволяє доволі легко встановити їх конфігурацію за допомогою фізичних і хімічних методів.

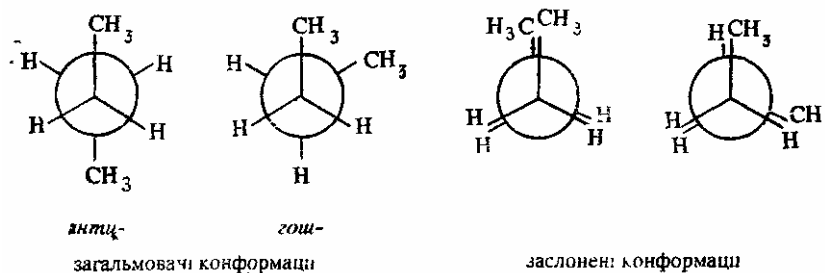
Конформаційна (поворотна) ізомерія

Конформаційна ізомерія зумовлена обертанням окремих фрагментів молекули навколо одинарних зв'язків. У результаті обертання молекула може набувати різних просторових форм, званих **конформаціями**. Так, молекула етану внаслідок обертання навколо вуглець-вуглецевого зв'язку може набувати нескінченної множини .

звичайних температурах за рахунок енергії теплового руху.

При наявності в атомів, зв'язаних одинарним зв'язком, об'ємних замісників поряд з торсійною напругою у молекулі виникає напруга Ван-дер-Ваальса. Вона зумовлена взаємним відштовхуванням замісників при наближенні на відстань, приблизно рівну сумі їх ван-дер-ваальсових радіусів. Така напруга має місце, наприклад, у молекулі *n*-бутану.

При обертанні навколо C^2-C^3 -зв'язку у *n*-бутані можливі чотири крайні конформації, з яких дві загальмовані і дві заслонені:



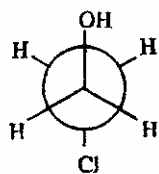
Загальмована конформація, в якій метильні групи (об'ємні замісники) максимально віддалені одна від другої (торсійний кут дорівнює 180°), дістала назву **анти-**конформації. Загальмована конформація з торсійним кутом між об'ємними групами, рівним 60° , називається **гоші-**конформацією.

Конформації з найменшим запасом енергії називають конформерами, або конформаційними (поворотними) ізомерами.

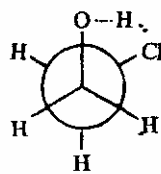
Так, *n*-бутан за 25°C існує приблизно на 70 % у формі **анти-**конформеру і на 30 % — у формі **гоші-**конформеру. Зі зниженням температури зменшується енергія теплового руху і, отже, підвищується вміст більш стійкого конформеру, а з підвищенням температури, навпаки, збільшується процентний вміст енергетичне менш вигідних конформерів. Конформери визначають властивості сполук.

На відміну від конфігураційних ізомерів, конформери перетворюються один в одного без розриву хімічних зв'язків і не піддаються розділенню. Вони виявляються тільки фізико-хімічними методами.

Слід відзначити, що далеко не завжди загальмована **анти-**конформація має найбільшу стійкість. Для ряду органічних сполук енергетичне вигіднішими виявляються загальмовані **гоші-**конформації. Так, у молекулі, етиленхлоргідрину через утворення внутрішньомолекулярного водневого зв'язку (ВВЗ) між гідроксильною групою і атомом хлору стабільнішою є загальмована **гоші-**конформація:



анти - конформація



гоші - конформація

