

Лекція за темою «Кислотні і основні властивості органічних сполук. Класифікація органічних реакцій і реагентів. Методи встановлення будови органічних сполук»

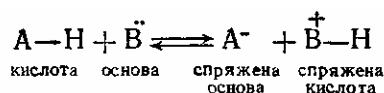
1

Кислотність і основність за теорією Бренстеда

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

Тобто за Бренстедом **кислота є донором**, а **основа — акцептором протону**. Звідси теорія одержала назву **протонної**, або **протолітичної**. Для взаємодії з протоном основа повинна мати неподілену пару електронів або π -молекулярну орбіталь.

Кислотність і основність є відносними властивостями речовини. Кислотний характер може виявлятися лише у присутності основи, і навпаки, основний характер — тільки у присутності кислоти. У цілому, **кисотно-основний процес** полягає у переносі протону від кислоти до основи і може бути **представлений такою схемою**:

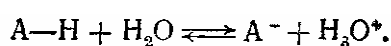


Кислота A—H , віддавши протон, перетворюється на основу A^- , яку називають **спряженою основою** даної кислоти. Основа ж $\ddot{\text{B}}$, приєднавши протон, переходить у **спряжену кислоту** $\overset{+}{\text{B}}\text{—H}$.

Кислота A—H і основа A^- , а також основа $\ddot{\text{B}}$ і кислота $\overset{+}{\text{B}}\text{—H}$ є **спряженими кислотно-основними парами**.

Багато органічних сполук можуть одночасно мати властивості і основи, і кислоти. Такі речовини називають **амфотерними**.

Мірою сили кислоти A—H є константа кислотності K_a , котра звичайно визначається за відношенням до стандартної основи — води:



У достатньо розведеному розчині K_a обчислюється за формулою

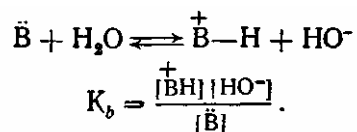
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A—H}]}$$

Чим більше K_a , тим сильніша кислота. Як правило, за значенням константи кислотності дуже малі; наприклад, для оцтової кислоти K_a при 25 °C дорівнює $1,76 \cdot 10^{-5}$. Оперувати такими малими числами незручно, тому у практичній роботі частіше користуються величинами pK_a , де $pK_a = -\lg K_a$. Так, pK_a оцтової кислоти дорівнює

4,75. **Чим менша величина pK_a , тим сильніша кислота.**

Подібно до кислот, силу основ кількісно виражають константами основності K_b .

Константа основності основи В у воді визначається з рівноваги



Чим більша K_b , тим сильніша основа. Як і у випадку з кислотами, для зручності силу основ виражають звичайно величиною pK_b , де $pK_b = -\lg K_b$. При цьому чим менше pK_b , тим сильніша відповідна основа. Однак найчастіше силу основ оцінюють константою кислотності спряженої кислоти $\overset{+}{\text{B}}\text{H}$, яку позначають як $pK_{\overset{+}{\text{B}}\text{H}}$. **Чим більша величина $pK_{\overset{+}{\text{B}}\text{H}}$, тим сильніша основа.**

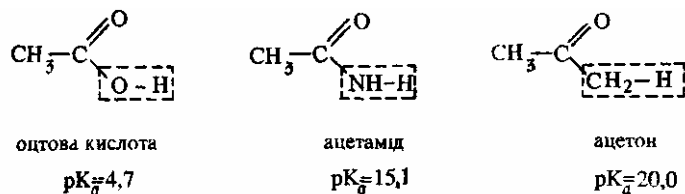
Типи органічних кислот

В залежності від природи кислотного центру (атома елемента, з яким зв'язаний атом водню, що зумовлює кислотні властивості) органічні кислоти поділяються на чотири основних типи.

1. **ОН-Кислоти:** карбонові кислоти, спирти, феноли, вода і інші сполуки, що вміщують гідроксигрупу.
2. **SH-Кислоти:** тіоли, тіолові кислоти і інші сполуки з SH-групою.
3. **NH-Кислоти:** аміни, амідні кислот, іміди.
4. **СН-Кислоти:** сполуки, які вміщують сильно полярні С—Н-зв'язки.

Сила кислот визначається стійкістю спряжених основ (аніонів), утворених після відщеплення протону. Чим стійкіша спряжена основа, тим сильніша кислота. Стійкість аніону зумовлена ступенем делокалізації негативного заряду і залежить від ряду факторів: природи кислотного центру (O, S, N, C); характеру замісника, зв'язаного з кислотним центром; природи розчинника.

При рівних інших факторах **стійкість аніонів**, а отже, і **кислотність зростає** зі збільшенням електронегативності і поляризованості атомів кислотного центру. Оскільки у межах періоду періодичної системи електронегативність атомів зростає зліва направо (поляризованість не змінюється), ОН-кислоти сильніші за відповідні NH-кислоти, а ті, у свою чергу, сильніші за СН-кислоти, наприклад:

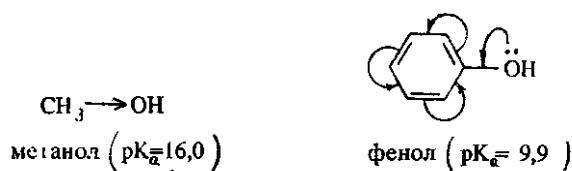


У межах групи періодичної системи електронегативність атомів зменшується зверху вниз, але збільшується їх об'єм, а отже, зростає поляризованість, тобто можливість делокалізації зовнішньої електронної хмари. Це сприяє підвищенню стабільності аніону і веде до зростання кислотності. Тому SH-кислоти мають більшу кислотність, ніж OH-кислоти, наприклад:

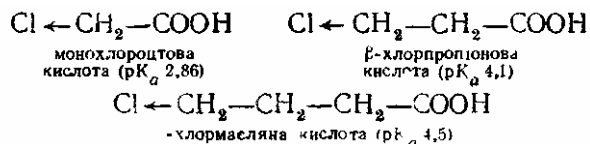


Таким чином, у залежності від природи кислотного центру органічні кислоти з однаковими радикалами можна розташувати за вростанням кислотності у такий ряд: SH-кислоти < NH-кислоти < OH-кислоти < C SH-кислоти.

У межах окремого типу кислот кислотність залежить від будови радикалу, зв'язаного з кислотним центром. Алкільні радикали завдяки +I-ефекту збільшують електронну густину у кислотному центрі і тим самим дестабілізують аніон, що веде до зменшення кислотності. Ароматичні радикали, навпаки, підвищують стійкість аніону за рахунок делокалізації негативного заряду і сприяють збільшенню кислотних властивостей, наприклад:



Замісники, введені в аліфатичні і ароматичні радикали, впливають на кислотність внаслідок виявлення ними електронних ефектів — індуктивного і мезомерного. При цьому електродонорні замісники (+I; +M-ефект) знижують кислотність, а електронно-акцепторні (—I; —M-ефект) — збільшують її. Так, введення у молекулу фенолу ($pK_a = 9,9$) електронноакцепторної групи —NO₂ веде до підвищення кислотності (у 4-нітрофенолу $pK_a = 7,1$), впровадження ж електродонорної групи —NH₂ знижує кислотність (у 4-амінофенолу $pK_a = 10,7$). В аліфатичному ряді найсильніший вплив на кислотність виявляють замісники, ближче розташовані докислотного центру, наприклад:



Поряд з природою кислотного центру і будовою радикалу значний вплив на вияв кислотних властивостей чинить також розчинник. Вплив розчинника визначається чого діелектричною проникністю ϵ і здатністю сольватувати розчинені частинки. Чим вище діелектрична проникність розчинника і сольватаційний ефект, тим стабільніші іони у розчині. При рівних інших умовах сольватація аніону протікає тим сильніше, чим менший його розмір і менш делокалізований у ньому заряд. Таким чином, вплив сольватаційного ефекту розчинника і вплив замісників на кислотність протилежні одне одному. Найефективнішим розчинником є вода, яка має високу діелектричну проникність ($\epsilon = 80$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$) і здатність до сольватації розчинених частинок.

Типи органічних основ

Як раніше відзначалось, за протонною теорією у ролі основа може виступати будь-яка речовина, здатна до приєднання протону. Для утворення хімічного зв'язку з протоном основа повинна мати неподілену пару електронів або π -молекулярну орбіталь.

У залежності від природи основного центру (атом з неподіленою парою електронів або електрони π -зв'язку) органічні основа діляться на ***n*-основи** і ***\pi*-основи**.

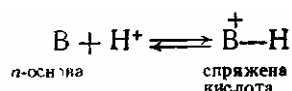
У ***n*-основах** центром основності є атом з неподіленою парою електронів. За природою центру основності ***n*-основи** класифікують на три групи:

амонієві (центр основності $\text{—}\ddot{\text{N}}\text{=}$, $\text{=}\ddot{\text{N}}\text{—}$, $\text{:}\equiv\ddot{\text{N}}$) — аміни, азометани ($\text{RCH}=\ddot{\text{N}}\text{R}$), нітрили ($\text{R—C}\equiv\ddot{\text{N}}$), азотвмісні гетероцикли;

оксонієві (центр основності $\text{—}\ddot{\text{O}}\text{—}$, $\text{—}\ddot{\text{O}}$) — спирти, прості ефіри, альдегіди, кетони, складні ефіри, амідні кислот і ін.;

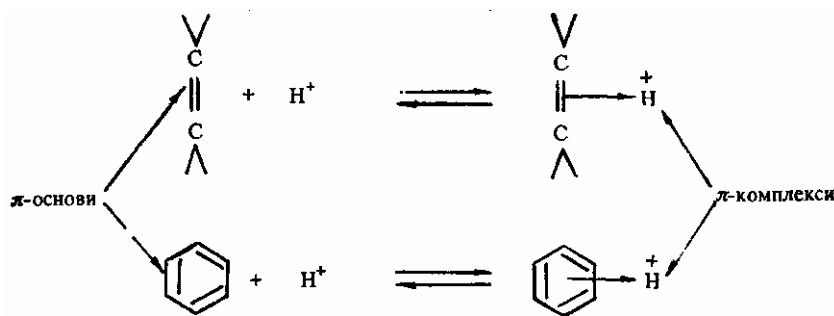
сульфонієві (центр основності $\text{—}\ddot{\text{S}}\text{—}$) — тіоспирти ($\text{R—}\ddot{\text{S}}\text{H}$), тіоефіри ($\text{R—}\ddot{\text{S}}\text{—R}$).

При взаємодії будь-якої з ***n*-основ** з протоном в якості спряженої кислоти утворюється відповідний катіон



У ***\pi*-основах** центром основності є електрони π -зв'язку. До них належать алкени, алкадієни, арени. У порівнянні з ***n*-основами** це дуже слабкі основи. У процесі взаємодії

протону з π -осною відбувається часткове перекривання s -орбіталі протону зі зв'язуючою π -МО основи, у результаті чого утворюється так званий π -комплекс:



Сила основ як і кислот, **залежить від ряду факторів**: природи основного центру; характеру замісника, зв'язаного з основним центром; природи розчинника.

При рівних інших факторах зі збільшенням **електронегативності атома основного центру**, у межах одного і того ж періоду, неподілена пара електронів утримується міцніше, а отже, **основність сполуки зменшується**. Тому оксонієві основи слабші від амонієвих.

У межах групи періодичної системи зі збільшенням поляризованості атома основного центру посилюється делокалізація неподіленої електронної пари і відповідно зменшується основність сполуки. Завдяки цьому сульфонієві основи слабші від оксонієвих. Ще слабші основні властивості мають π -основи, в яких електронна пара, що приєднує протон, не є вільною.

Таким чином, у залежності від природи основного центру **органічні основи можна розташувати за зростанням основності у такий ряд**: π -основи < сульфонієві основи < оксонієві основи < амонієві основи.

На основність органічних сполук значно впливає природа замісника, зв'язаного з основним центром. **Електронодонорні замісники збільшують електронну густину в основному центрі і ведуть до збільшення основності; електроноакцепторні, навпаки, зменшують електронну густину, а отже, зменшують основність**. Так, за рахунок електронодонорного впливу алкільних груп основність алифатичних амінів значно вища, ніж ароматичних, де у результаті спряження неподіленої пари електронів атома азоту з π -електронною системою кільця бензольне кільце виявляє електроноакцепторний характер:



Вплив розчинника на основність визначається головним чином ефектом сольватації. Аналогічно з кислотами сольватаційний ефект розчинника і електронні ефекти замісників чинять на основність протилежну дію.

Кислоти і основи Льюїса. Жорсткі і м'які кислоти і основи

У 1923 р. американський вчений Дж.Н. Льюїс запропонував електронну теорію кислот і основ, яка не суперечить теорії Бренстеда, але є більш узагальненою.

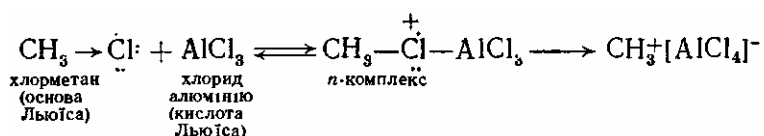
За цією теорією **основою** вважається будь-яка частинка (атом, молекула або аніон), здатна віддавати електронну пару для утворення ковалентного зв'язку, а **кислотою** — будь-яка частинка (атом, молекула, катіон), здатна приймати пару електронів з утворенням ковалентного зв'язку.

Тобто, за Льюїсом, **основа є донором, а кислота — акцептором пари електронів**. З наведеного визначення видно, що основи Льюїса тотожні основам Бренстеда. Однак кислоти Льюїса охоплюють ширше коло органічних сполук.

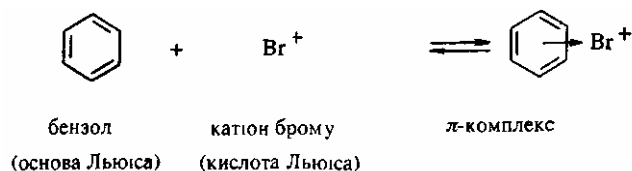
Кислотою Льюїса вважається будь-яка частинка, що має вакантну орбіталь.

Якщо у теорії Бренстеда кислота — це донор протону, то за теорією Льюїса сам протон є кислотою, оскільки має вакантну орбіталь. Тобто в уявленні електронної теорії кислота Бренстеда є сполукою, яка утворює кислоту Льюїса. Тому за теорією Льюїса до кислот відносять не тільки сполуки, які відщеплюють протон (протонні кислоти), але й інші речовини, що мають вакантну орбіталь і здатні приймати пару електронів (апротонні кислоти). Кислотами Льюїса, наприклад, є такі сполуки, як BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , ZnCl_2 , HgCl_2 та ін.

Кислотно-основний процес за Льюїсом полягає в утворенні ковалентного зв'язку між основою і кислотою за рахунок електронної пари основи і вакантної орбіталі кислоти. Так, основи Льюїса, які мають неподілені пари електронів, утворюють з кислотами Льюїса π -комплекси:



Основи Льюїса, які мають у своїй структурі π -зв'язок, утворюють з кислотами Льюїса π -комплекси:



Легкість протікання кислотно-основної реакції визначається силою кислоти і основи, а також жорсткістю або м'якістю кислоти і основи. Уявлення про жорсткі і м'які кислоти і основи (ЖМКО), впроваджене Р. Пірсоном, по суті є дальшим розвитком льюїсівської теорії. За концепцією Пірсона кислоти і основи Льюїса поділяються на жорсткі і м'які.

До **жорстких кислот** відносять кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають малий об'єм і несуть високий позитивний заряд, а отже, мають високу електронегативність і низьку поляризованість (H^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , $AlCl_3$, і ін.). Нижня вільна молекулярна орбіталь (НВМО) у жорстких кислотах має низьку енергію.

До **м'яких кислот** відносять кислоти Льюїса, в яких атоми-акцептори мають великий об'єм і несуть низький позитивний заряд, а тому мають низьку електронегативність і високу поляризованість (Ag^+ , Hg^{2+} , Pt^{2+} , I_2 , Br_2 та ін.). НВМО у м'яких кислотах має високу енергію.

До **жорстких основ** відносять основи Льюїса, в яких атоми-донори мають високу електронегативність і низьку поляризованість (H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , $R-OH$, $R-O^-$, $R-O-R$, NH_3 , $R-NH_2$, NH_2NH_2 , NH_2^- і ін.). Верхня занята молекулярна орбіталь (ВЗМО) у жорстких основах має низьку енергію.

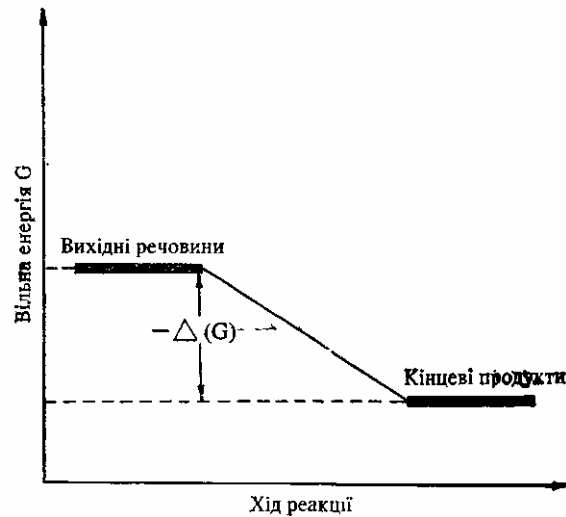
До **м'яких основ** відносять основи Льюїса, в яких атоми-донори мають низьку електронегативність і високу поляризованість (RSH , RS^- , $R-S-R$, HS^- , J^- , CN^- , $R-CN$, C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^- та ін.). ВЗМО у м'яких основах має високу енергію.

Виходячи з загального положення, згідно з яким ефективніше протікає взаємодія між орбіталями з близькими енергіями, жорсткі кислоти переважно реагують з жорсткими основами, а м'які кислоти — з м'якими основами (принцип ЖМКО).

Слід відзначити, що поняття «жорсткі» і «м'які» кислоти і основи не пов'язані з поняттями «сильні» і «слабкі» кислоти і основи. Так, м'яка основа H^- і жорстка — $C_2H_5O^-$ є сильними, а м'яка основа HS^- і жорстка основа CH_3COO^- є слабкими основами.

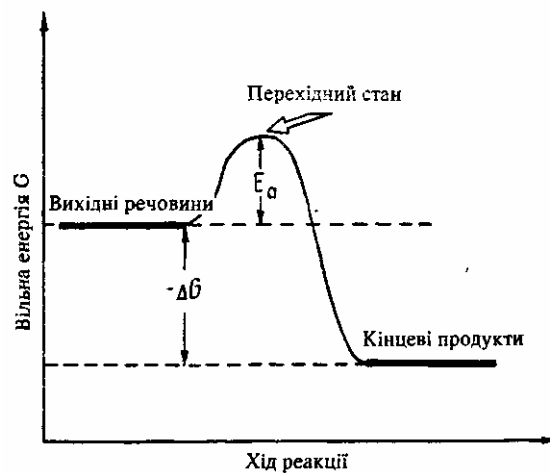
Енергетичні умови протікання реакцій

Можливість протікання тієї чи іншої реакції визначається не лише хімічною природою молекул, що реагують, але й рядом інших факторів, серед яких важливе значення мають енергетичні. Оскільки будь-яка система прямує, як відомо, до стану з можливо меншою потенціальною енергією, реакція може відбуватись лише за умови, якщо вільна енергія вихідних речовин $G_{\text{вих}}$ більша вільної енергії кінцевих продуктів $G_{\text{кін}}$ реакції, тобто коли зміна вільної енергії ΔG від'ємна.



Зміна вільної енергії системи у процесі реакції

Однак від'ємна величина ΔG є необхідною, але недостатньою умовою для самочинного протікання реакції. Звичайно на шляху до продуктів реакції молекулам вихідних речовин доводиться переборювати енергетичний бар'єр, званий **енергією активації E_a** .

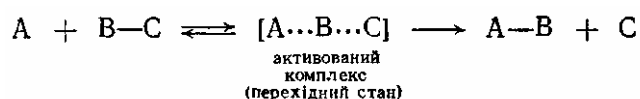


Енергетична діаграма для одностадійної реакції

Енергія активації необхідна для здійснення активних зштовхувань реагуючих молекул, тобто зштовхувань, які приводять до хімічної взаємодії. Максимум на

енергетичній діаграмі реакції (див. рис.) відповідає так званому **перехідному стану** або **активованому комплексу**. **Перехідний стан** являє собою гранично нестійке сполучення реагуючих молекул, яке утворюється внаслідок перерозподілу електронної густини хімічних зв'язків у молекулах реагентів при їх наближенні.

Наприклад, у реакції $A+B-C \rightarrow A-B+C$ у міру зближування атома А з молекулою В—С відбувається послаблення зв'язку В—С і одночасно починає формуватись зв'язок між атомами А і В. У результаті утворюється активований комплекс $A\cdots B\cdots C$, в якому внаслідок перерозподілу електронної густини атом В однаковою мірою зв'язаний з атомами А і С. Активований комплекс перебуває у стані рівноваги з вихідними реагентами, а потім при подальшому зменшенні відстані між атомами А і В синхронно протікають процеси утворення зв'язку А—В і розриву зв'язку В—С:



Характер перехідного стану визначає селективність (вибірковість) протікання реакції в якомусь одному переважному напрямку з декількох можливих. Чим стабільніший перехідний стан, тим менша енергія активації, а чим менша енергія активації, тим вища швидкість реакції.

Типи механізмів реакцій

При розгляді типів механізмів реакцій для зручності умовно прийнято одну з реагуючих речовин називати **субстратом**, а другу — **атакуючим реагентом**.

У залежності від способу розриву зв'язків в атакуючому реагенті і субстраті розрізняють три типи механізмів реакцій: **гомолітичний** (радикальний), **гетеролітичний** (іонний) і **періциклічний** (молекулярний).

Гомолітичним, або **вільнорадикальним**, називають механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах у кожного з фрагментів, що утворюються, залишається по одному електрону. Такі частинки називають **радикалами**: $A \sim B \rightarrow A^\bullet + B^\bullet$. Вільнорадикальний механізм позначають символом «**R**».

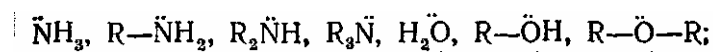
Гетеролітичним, або **іонним**, називають механізм, в якому при розриві зв'язків у реагуючих молекулах обидва електрони залишаються на одному з фрагментів, що утворюються. Такі частинки називають іонами: $A :|B \rightarrow A^- + B^+$.

У залежності від електронної природи **атакуючого реагенту**, реакції, що протікають за іонним механізмом, поділяють на **нуклеофільні** (символ «N») і **електрофільні** (символ «E»). У нуклеофільних реакціях атакуючим реагентом є **нуклеофіл** (Nu^-), в електрофільних — **електрофіл** (E^+).

Нуклеофільними (шукаючими ядра) називають реагенти, які віддають електронну пару при утворенні хімічного зв'язку з субстратом.

До **нуклеофільних реагентів відносять**: молекули, які містять одну або декілька неподілених пар електронів; іони, що несуть негативний заряд (аніони); молекули, які мають центри з підвищеною електронною густиною.

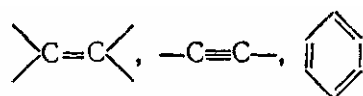
Нижче наведені найважливіші нуклеофільні реагенти: а) нейтральні молекули, що мають неподілені пари електронів:



б) аніони:



в) сполуки, які містять центри з підвищеною електронною густиною:



Нуклеофіли здатні утворювати ковалентний зв'язок з субстратом, атакуючи в його молекулі центри з пониженою електронною густиною.

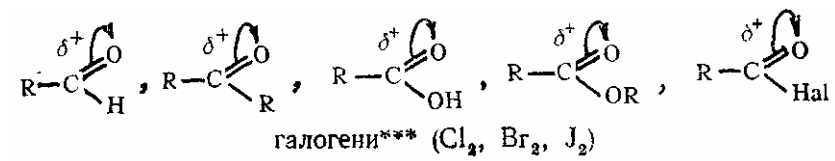
Електрофільними (шукаючими електрони) називають реагенти, що приймають електронну пару від субстрату при утворенні з ним хімічного зв'язку.

До електрофільних реагентів відносять катіони та нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь або центри з пониженою електронною густиною. Типовими електрофільними реагентами є:

а) нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь— SO_3 , кислоти Льюїса (AlCl_3 , FeBr_3 , SnCl_4 , BF_3 і ін.);

б) катіони — протон (H^+), іони металів (Me^{n+}), арилдіазоній-іони ($\text{Ar}-\text{N}_2^+$), протонований триоксид сірки (HSO_3^+), нітроній-іон (NO_2^+), нітрозоній-іон (NO^+) і ін.;

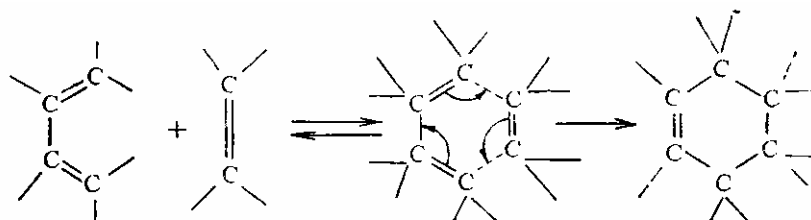
в) молекули, що мають центри з пониженою електронною густиною: галогенпохідні вуглеводнів (R-Hal), сполуки з карбонільною групою



Електрофільні реагенти здатні утворювати ковалентний зв'язок з субстратом, атакуючи в його молекулі центри з підвищеною електронною густиною.

Електрофільні і нуклеофільні реакції, подібно процесам окислення і відновлення, нерозривно пов'язані між собою, тобто залежно від того, яка з реагуючих речовин приймається за атакуючий реагент, а яка за субстрат, одну і ту ж реакцію можна назвати як електрофільною, так і нуклеофільною. Однак найчастіше субстратом вважають речовину зі складнішою структурою або речовину, молекули якої надають атом вуглецю для утворення нового зв'язку.

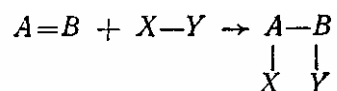
Поза гомо- і гетеролітичними відомі реакції, які протікають по так званому **періциклічному (молекулярному) механізму**. Молекулярний механізм характеризується одночасним (узгодженим) розривом і утворенням зв'язків у реагуючих молекулах. Молекулярні реакції протікають без утворення іонів або радикалів, вони супроводжуються синхронним переміщенням електронів у субстраті і реагенті. Типовим прикладом молекулярної реакції є приєднання діонів до алканів:



Типи органічних реакцій

Величезну кількість органічних реакцій можна розділити на декілька основних типів.

1. Реакції приєднання (позначаються символом «A»):



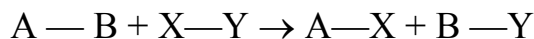
Вони характерні для сполук, які мають кратні зв'язки між атомами вуглецю, вуглецю і кисню, вуглецю і азоту, азоту і азоту, а також сполук, вміщуючих атоми з неподіленими електронними парами і вакантними орбіталями.

Реакції приєднання можуть відбуватись за такими можливими механізмами:

а) електрофільне приєднання (символ A_E);

- б) нуклеофільне приєднання (A_N);
- в) вільнорадикальне приєднання (A_R);
- г) молекулярне (синхронне) приєднання.

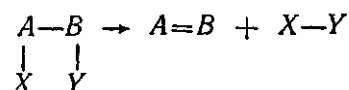
2. Реакції заміщення (позначаються символом «S»):



Вони характерні для усіх класів органічних сполук і можуть протікати за такими механізмами:

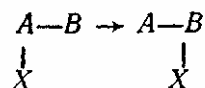
- а) електрофільне заміщення (символ S_E);
- б) нуклеофільне заміщення (S_N);
- в) вільнорадикальне заміщення (S_R).

3. Реакції відщеплення (елімінування) (позначаються символом «E»):



Від органічних сполук найчастіше відщеплюються такі речовини, як вода, галогеноводні, аміак. Реакції відщеплення характерні для галогенопохідних вуглеводнів, спиртів, галогене-, гідрокси-і амінокислот.

4. Перегрупування



Перегрупування включають перехід (міграцію) окремих атомів або груп від одного фрагменту молекули до іншого. До них вельми схильні ненасичені сполуки.

5. Реакції окислення і відновлення. Ці реакції супроводжуються зміною ступеня окислення атома вуглецю, який є реакційним центром. Процеси окислення і відновлення нерозривно пов'язані між собою. Однак при класифікації органічних реакцій окислення і відновлення розглядається за відношенням до органічної речовини.

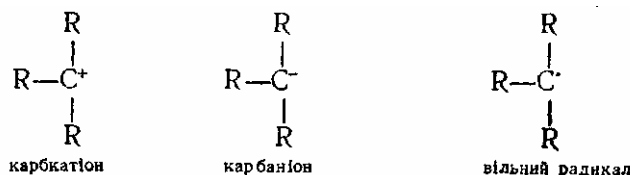
За кількістю молекул, що беруть участь у стадії, котра визначає швидкість реакції, розрізняють **мономолекулярні** та **біномолекулярні** реакції, які позначають цифровими індексами 1 і 2 відповідно. У лімітуючій (найповільнішій) стадії мономолекулярної реакції беруть участь молекули одного реагенту, у біномолекулярній — молекули двох реагентів.

Проміжні активні частинки

Перетворення вихідних речовин у продукти реакції у більшості випадків протікає

за складним механізмом, що включає утворення проміжних активних частинок (інтермедіатів). Звичайно це короткоживучі частинки, які швидко перетворюються у більш стійкі молекули. Однак деякі інтермедіати мають достатньо високу стабілізацію і можуть бути виділені з реакційного середовища у вільному стані.

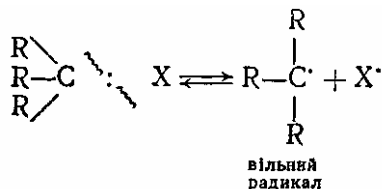
В якості проміжних активних частинок найчастіше зустрічаються карбокатиони, карбаніони і вільні радикали:



Карбокатиони і карбаніони утворюються внаслідок гетеролітичного розриву зв'язку C—X, де X — атом водню або інший замісник;



Вільні радикали утворюються при гомолітичному розриві зв'язку:

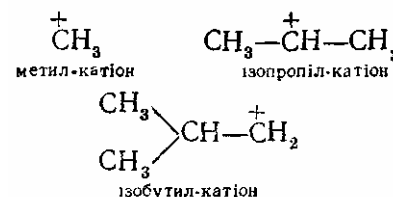
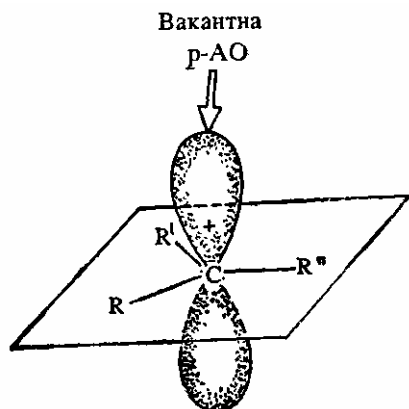


Карбокатиони

Карбокатионами називаються органічні катіони, які вміщують позитивно заряджений атом вуглецю.

Атом вуглецю, що несе позитивний заряд, перебуває у карбокатионі у sp^2 -гібридизації: три його σ -зв'язки з іншими атомами розташовані в одній площині; р-атомна орбіталь, вісь якої перпендикулярна до площини σ -зв'язків, є вакантною.

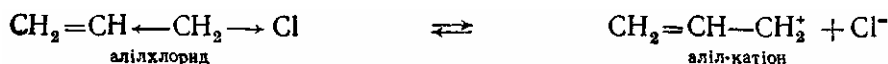
Назви карбокатионів складаються додаванням до найменування відповідного радикалу слова «катіон»:



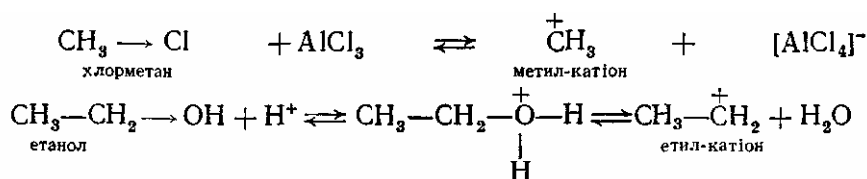
Просторова будова карбкатиону

Карбкатиони найчастіше утворюються за одним з двох нижче-наведених способів:

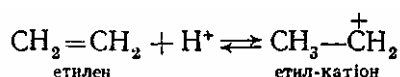
1. Пряма іонізація сполук у сильно полярних середовищах характерна для речовин, в яких атом вуглецю зв'язаний з замісником сильно полярним ковалентним зв'язком, наприклад:



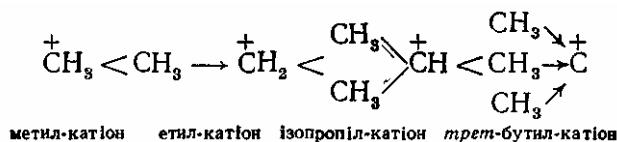
Процес іонізації помітно активізується у присутності каталізатору, зокрема кислот Льюїса або протону:



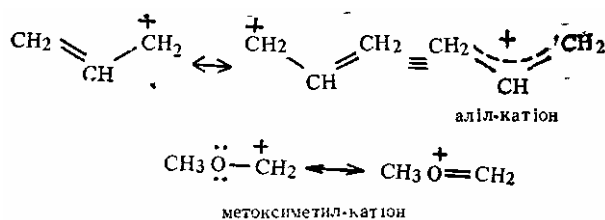
2. Приєднання протону або іншої електрофільної частинки до одного з атомів, зв'язаних між собою подвійним або потрійним зв'язком:



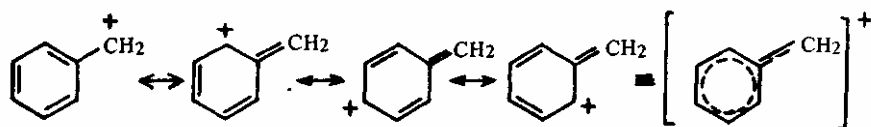
Стійкість карбкатионів визначається можливістю делокалізації (розсередження) заряду у молекулі. Чим у більшій мірі позитивний заряд розподілений між іншими атомами у молекулі, тим стійкішим є катион. Ступінь делокалізації заряду у карбкатионі зумовлений його будовою. Електронодонорні групи збільшують електронну густину у катіонному центрі, а отже, і сприяють делокалізації позитивного заряду у катіоні, надаючи йому тим самим стабілізуючого впливу. Так, за рахунок збільшення +I-ефекту і ефекту гіперкон'югації з боку алкільних груп стійкість алкільних карбкатионів зростає при переході від первинного до третинного:



Якщо позитивно заряджений атом вуглецю зв'язаний с атомом вуглецю у sp^2 -гібридизації або гетероатомом, маючи неподілену пару електронів (O, N, галоген), стійкість карбкатиону значно підвищується внаслідок делокалізації заряду по спряженій системі*



Аналогічним чином відбувається делокалізація заряду у карбкатионах, позитивно заряджений атом вуглецю яких перебуває у спряженні з π -електронною системою бензольного кільця. Можливість такої делокалізації приводить до сильнішого зростання стійкості карбкатиону:



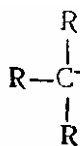
Електроноакцепторні замісники, навпаки, збільшують електронний дефіцит у катіонному центрі, і тим самим дестабілізують карбкатион.

Поряд зі структурними особливостями великий вплив на стабільність карбкатионів справляють зовнішні фактори, і зокрема сольватація катіонів молекулами розчинника, тобто утворення навколо кожного катіону оболонки з молекул розчинника. Чим у більшому ступені сольватований катіон, тим вища його стійкість. При інших рівних умовах сольватаційний ефект тим вищий, чим менший розмір іону і чим менше делокалізований у ньому заряд. Сольватна оболонка у значній мірі екранує заряд катіону і послаблює його взаємодію з іншими іонами, перешкоджаючи таким чином взаємній нейтралізації різноіменно заряджених іонів. Сольватаційна здатність розчинника визначається діелектричною сталою ϵ . Найбільшу сольватаційну здатність має вода ($\epsilon=80$) і сірчана кислота ($\epsilon=84$).

Оскільки карбкатиони найчастіше є короткоживучими проміжними частинками, які при невеликій енергії активації вступають у подальші хімічні перетворення, виявляють їх в основному за допомогою інструментальних методів — ЯМР- і УФ-спектроскопії.

Карбаніони

Карбаніонами називають органічні аніони, які містять негативно заряджений атом вуглецю, тобто тривалентний атом вуглецю з неподіленою парою електронів:

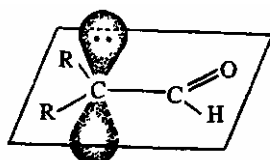


У залежності від структури аніону аніонний центр може мати тетраедричну або площинну будову.

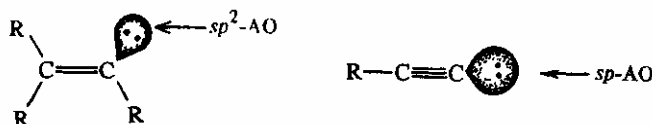
Тетраедрична будова характерна для насичених карбаніонів і карбаніонів, у яких аніонний центр не перебуває у спряженні з π -електронами кратного зв'язку. У таких карбаніонах негативно заряджений атом вуглецю перебуває у sp^3 -гібридизації, а вільна електронна пара займає sp^3 -гібридну орбіталь:



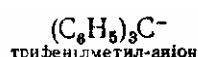
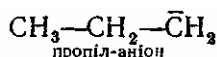
Карбаніони, в яких неподілена пара електронів аніонного центру перебуває у спряженні з π -електронами кратного зв'язку, мають площинну будову. При цьому негативно заряджений атом вуглецю перебуває у sp^2 -гібридизації, а вільна електронна пара займає p-атомну орбіталь:



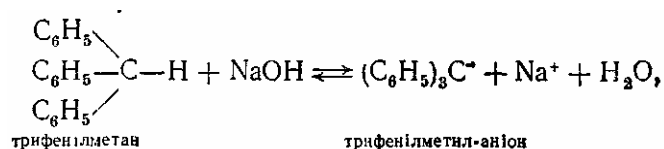
Площинну структуру мають також карбаніони, в яких аніонний центр містить подвійний або потрійний зв'язок. У таких карбаніонах вільна електронна пара займає sp^2 - або sp -гібридну орбіталь відповідно:



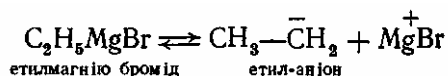
Назви карбаніонів складаються додаванням до назви відповідного радикалу слова «аніон»:



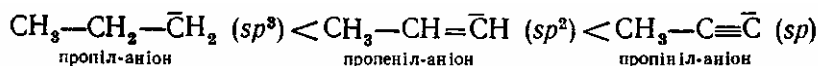
Карбаніони утворюються за дії сильних основ на сполуки з достатньо полярним зв'язком С—Н



а також унаслідок іонізації металоорганічних сполук:

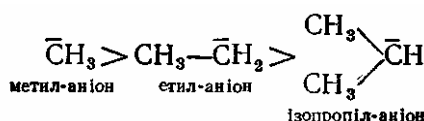


Стійкість карбаніонів визначається можливістю делокалізації негативного заряду. Чим у більшій мірі заряд розсосереджений між іншими атомами у молекулі, тим стійкіший карбаніон. Ступінь делокалізації негативного заряду визначається передусім будовою карбаніону. До структурних факторів, які визначають стійкість, відносяться стан гібридизації атома вуглецю аніонного центру, а також природа і число замісників, з якими він зв'язаний. При інших рівних умовах стійкість карбаніонів зростає зі збільшенням *s*-характеру гібридної орбіталі, яку займає неподілена пара електронів аніонного центру:



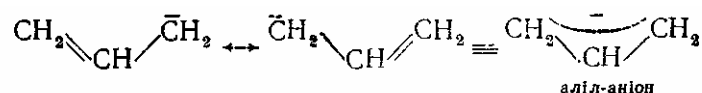
Інакше кажучи, стійкість карбаніонів зростає зі збільшенням електронегативності атома вуглецю аніонного центру.

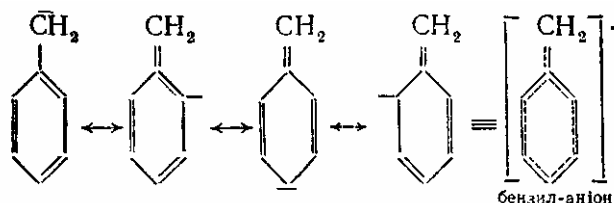
Істотно впливають на стійкість карбаніонів електронна природа і число замісників, з якими зв'язаний аніонний центр. Електронодонорні замісники підвищують електронну густину в аніонному центрі і тим самим дестабілізують карбаніон. Так, стійкість простих алкіланіонів зменшується у ряду:



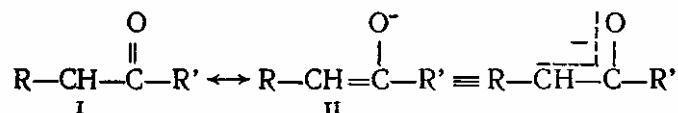
Електроноакцепторні замісники (*-I*-ефект) відтягають електронну густину з аніонного центру (делокалізують негативний заряд) і, отже, підвищують стійкість карбаніону.

Стійкість карбаніонів значно підвищується внаслідок спряження неподіленої пари електронів аніонного центру з π -електронами кратних зв'язків або π -електронною системою бензольного кільця. У цьому випадку негативний заряд делокалізується по всій спряженій системі:





Ще стійкіші карбаніони, в яких аніонний центр спряжений з кратним зв'язком вуглець — кисень:



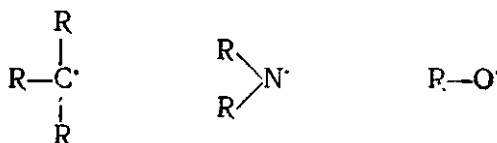
Оскільки атом кисню має більшу електронегативність, ніж вуглець, а отже, здатний сильніше утримувати негативний заряд, внесок структури II у резонансний гібрид більший за внесок структури I. Тому карбаніони такого типу називають енолят-аніонами. Як і у випадку карбокатионів, великий вплив на стійкість карбаніонів, поряд зі структурними особливостями, має сольватаційний ефект розчинника. Чим у більшому ступені сольватований аніон молекулами розчинника, тим вища його стійкість.

Для виявлення карбаніонів найчастіше використовують спектроскопію в ультрафіолетовій і видимій областях, а також метод ядерного магнітного резонансу.

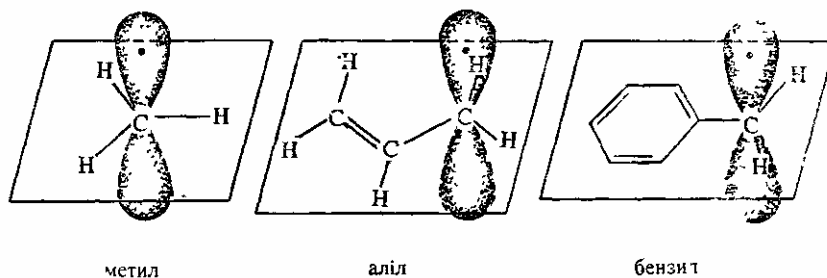
Вільні радикали

Вільними радикалами називають незаряджені частинки, які містять неспарений електрон (одноелектронну орбіталь).

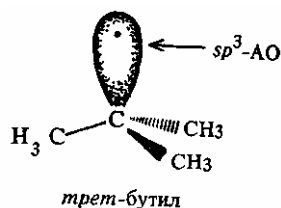
В органічних вільних радикалах неспарений електрон може перебувати при атомі вуглецю, а також при атомах азоту, кисню і інших елементів:



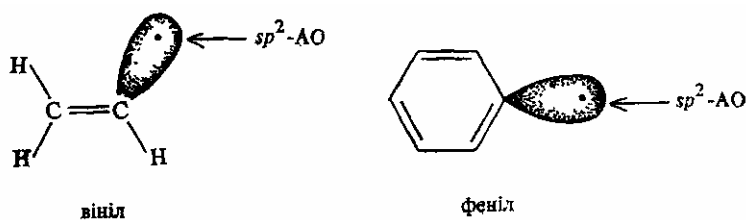
Найчастіше зустрічаються вільні радикали, які несуть неспарений електрон на атомі вуглецю. У таких радикалах атом вуглецю з неспареним електроном може мати площинну і тетраедричну конфігурацію. Прості алкільні радикали, а також радикали, в яких вуглець з неспареним електроном перебуває у спряженні з π -електронами кратного зв'язку або бензольного кільця, мають площинну будову радикального центра, тобто атом вуглецю перебуває у sp^2 -гібридизації, неспарений електрон займає p -атомну орбіталь:



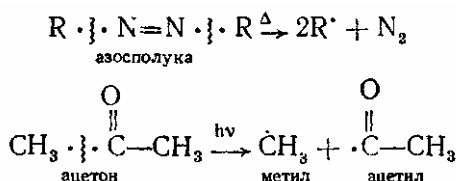
Третинні алкільні радикали мають тетраедричну будову радикального центру; неспарений електрон займає sp^3 -гібридну орбіталь:



Як і у випадку карбаніонів, якщо атом вуглецю з неспареним електроном бере участь в утворенні подвійного зв'язку, радикальний центр має площинну будову, а неспарений електрон перебуває на sp^2 -гібридизованій орбіталі:

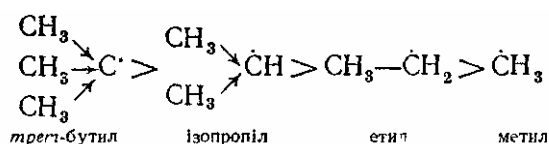


Вільні радикали утворюються внаслідок гомолітичного розриву ковалентного зв'язку у молекулі, який відбувається в основному при термічних і фотохімічних впливах:



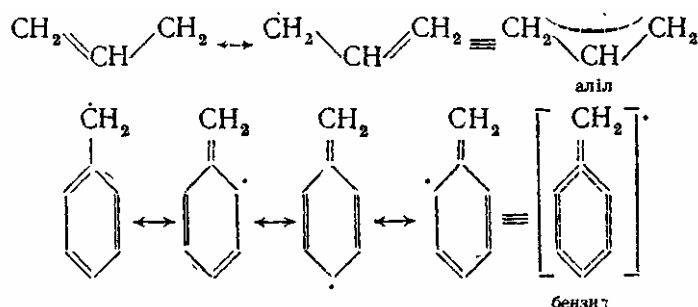
Стійкість вільних радикалів, аналогічно карбокатионам і карбаніонам, залежить від їх структури і визначається можливістю делокалізації неспареного електрона. Чим більша делокалізація, тим вища стійкість.

У ряду алкільних радикалів стійкість змінюється за порядком третинний > вторинний > первинний > CH_3 , наприклад:



Алкільні групи за рахунок +I-ефекту збільшують електронну густину у

радикальному центрі і тим самим частково заповнюють одноелектронну орбіталь другим електроном, приводячи, по суті, до делокалізації. Вільні радикали, в яких одноелектронна орбіталь перебуває у спряженні з π -електронною системою кратних зв'язків, є стійкішими, тому що у даному випадку делокалізація неспареного електрона відбувається по всій спряженій системі:



Незважаючи на те що бензильні і алільні радикали стійкіші ніж прості алкільні, усі вони мають високу реакційну здатність і існують лише як проміжні частинки. Поряд з тим є і довгоживу вільні радикали. Так, радикал трифенілметил $(C_6H_5)_3C$ зберігається у вільному стані у розчині за кімнатної температури довгий час.

Оскільки вільні радикали володіють неспареним електроном, вони мають магнітний момент і є парамагнітними частинками. Ця властивість використовується для їх виявлення. Метод, заснований на вимірюванні магнітних властивостей неспарених електронів, одержав назву електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Цей метод аналогічний ядерному магнітному резонансу, однак замість ядерного спіну у ньому фіксують спін електрону.

Методи встановлення будови органічних сполук.

Перш ніж розпочати вивчення будови органічної сполуки, хімік повинен виділити з реакційної суміші або природних джерел індивідуальну речовину у чистому вигляді і провести оцінку її чистоти.

Для виділення і очистки органічних сполук звичайно використовують перекристалізацію, перегонку, екстракцію, хроматографію та інші методи. **Для оцінки чистоти** визначають фізичні константи (температура плавлення або кипіння), хроматографічні характеристики, показник заломлення та ін. Докладний опис методів виділення, очистки і доведення індивідуальності органічних сполук наведено у практичних посібниках з органічної хімії.

Після одержання речовини у хімічно чистому вигляді встановлюють її будову

(структуру), тобто визначають природу і число атомів, що входять до складу молекули, послідовність їх зв'язування, розташування у просторі і тип хімічного зв'язку між ними.

Існує два основних підходи до встановлення будови органічних сполук. Якщо досліджувана речовина була раніше вивчена, для доказу її структури визначають фізичні константи і спектральні характеристики, які порівнюють з літературними даними. Якщо ж органічна сполука одержана вперше, спочатку її піддають якісному і кількісному елементному аналізу, тобто встановлюють, які елементи і в якій кількості входять до складу (див. практичні посібники з органічної хімії). Потім визначають молекулярну масу речовини. З цією метою застосовують криоскопічний (за зниженням температури замерзання) і ебуліоскопічний (за підвищенням температури кипіння) методи, які розглядаються у курсі фізичної хімії. У теперішній час для визначення молекулярної маси широко використовується метод маспектрометрії.

На підставі молекулярної маси і даних елементного аналізу встановлюють молекулярну формулу (брутто-формулу) речовини. Нарешті, визначають структуру вуглецевого скелету, природу і положення функціональних груп, встановлюють певні фрагменти молекули і розташування атомів у просторі. Для цього використовують хімічні і фізичні (інструментальні) методи. На підставі одержаних даних виводять структурну або стереохімічну формули.

Хімічні методи

Застосування хімічних методів для встановлення будови органічних сполук, **основане на використанні якісних реакцій**, дозволяє визначити структуру вуглецевого скелету молекули, виявити функціональні групи, кратні зв'язки і т. д. Наприклад, наявність у сполуці альдегідної групи виявляють реакцією «срібного дзеркала», подвійний зв'язок визначають за знебарвленням бромної води. Іноді з метою ідентифікації проводять деструкцію (розщеплення) вуглецевого скелету молекули або одержують різні похідні, які визначають шляхом порівняння з відомими речовинами. Усі ці реакції розглядаються у розділах, в яких характеризується реакційна здатність відповідних класів.

Фізичні (інструментальні) методи

В останні роки поряд з хімічними методами виключно важливого значення для дослідження будови органічних сполук набувають фізичні (інструментальні) методи. У

ряді випадків інструментальні методи відіграють вирішальну роль при доказі структури речовини. Завдяки фізичним методам часто одержують таку інформацію про будову, яку не дають хімічні методи. Наприклад, тільки за допомогою фізичних методів можна визначити відстані і кути між атомами у молекулі, їх взаємне розташування у просторі, внутрішньомолекулярні і міжмолекулярні взаємодії. Перевага інструментальних методів над хімічними полягає також у тому, що у процесі аналізу досліджувана речовина, як правило, піддається слабким діям, не змінюється і не витрачається, що дозволяє використовувати їх для вивчення будови нестійких і малостійких речовин, розв'язувати структурну задачу при наявності невеликої кількості речовини. З тим самим зразком можна провести серію різних вимірювань.

До найважливіших фізичних методів дослідження будови відносяться: спектральні — інфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР), ультрафіолетова (УФ-) спектроскопія і спектроскопія у видимій області спектру, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), мас-спектрометрія; дифракційні — рентгенографія, електроннографія, нейтронографія.

Кожний окремий метод має обмежені можливості і однозначно не може вирішити структурну задачу. Тому частіше для вивчення структури використовують комплекс фізичних методів. Найкращі результати при такому підході дає сумісне використання ядерного магнітного резонансу, інфрачервоної, ультрафіолетової спектроскопії і мас-спектрометрії.

В основу спектральних методів покладена властивість органічних молекул вбирати електромагнітне випромінювання у певному діапазоні електромагнітного спектру. Електромагнітне випромінювання можна охарактеризувати декількома взаємозв'язаними параметрами: енергією (E), довжиною хвилі (λ), частотою (ν) або хвильовим числом ($\tilde{\nu}$):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}; \lambda = \frac{hc}{E}; \nu = \frac{c}{\lambda}; \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda},$$

де c — швидкість світла; h — стала Планка.

Між енергією і частотою, або хвильовим числом, існує пряма залежність, а між енергією і довжиною хвилі — зворотна, тобто чим вища енергія випромінювання, тим менша його довжина хвилі, більша частота і хвильове число.

Енергія випромінювання звичайно виражається в електронно-вольтах (eV), частота

— у герцах (Гц) або мегагерцах (МГц), довжина хвилі—у нанометрах (нм), хвильове число — в обернених сантиметрах (см^{-1}).

У залежності від довжини хвилі електромагнітне випромінювання поділяється на декілька областей: рентгенівська, ультрафіолетова (УФ), видима, інфрачервона (ІЧ), мікрохвильова і радіочастотна (табл.).

Області електромагнітного спектру

Назва області	Межі довжин хвиль
Рентгенівська	10^{-3} —10 нм
Ультрафіолетова (УФ):	
дальня	10—200 нм
ближня	200—400 нм
Видима	400—800 нм
Інфрачервона (ІЧ):	
ближня	0,8—2,5 мкм
середня	2,5—50 мкм
дальня	50—1000 мкм
Мікрохвильова	0,1—100 см
Радіочастотна	1—1000 м

енергія (E) ↑
частота (ν) ↑

Вбирання молекулою електромагнітного випромінювання відбувається квантами ($h\nu$). При цьому молекула переходить з основного енергетичного стану у збуджений. Слід відзначити, що органічні молекули взаємодіють з випромінюванням вибірково.

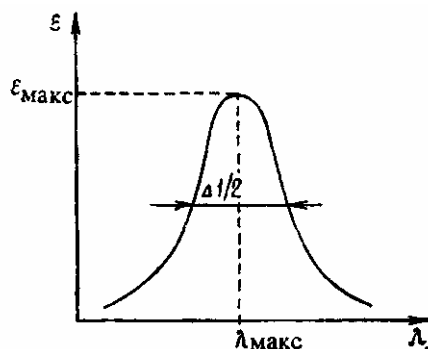
Молекула обирає лише ті кванти електромагнітного випромінювання, енергія яких відповідає різниці енергій (ΔE) двох квантових станів молекули — основного (E_1) і збудженого (E_2): $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$.

Поглинена енергія в ультрафіолетовій і видимій областях спектра використовується молекулою на збудження електронів. Спектроскопія, що вивчає електронні переходи у молекулах, називається **електронною спектроскопією**. Енергія інфрачервоного випромінювання витрачається речовиною на збудження коливань атомних груп у молекулі і є предметом вивчення інфрачервоної спектроскопії. Радіочастотне випромінювання викликає зміну спінового стану атомних ядер, який вимірюється спектроскопією ядерного магнітного резонансу.

У реальних умовах вбирання речовиною енергії випромінювання відбувається не строго при певній довжині хвилі, відповідній енергії переходу молекули у збуджений стан, а у деякому інтервалі довжин хвиль — у вигляді так званої спектральної смуги

(рис.) Для характеристики спектральних смуг використовують три основних параметри: положення максимуму ($\lambda_{\text{макс}}$), інтенсивність вбирання у максимумі ($\epsilon_{\text{макс}}$) і півширину ($\Delta\lambda/2$)—ширину смуги вбирання при $\epsilon_{\text{макс}}/2$ (див. рис.).

Необхідно відзначити, що переходів у молекулі, а отже, і смуг вбирання може бути велика кількість. У сукупності спектральні смуги утворюють спектр вбирання сполуки. Кожній речовині відповідає характерний лише для неї спектр, що дозволяє відрізнити сполуки одну від другої.



Основні характеристики спектральної смуги:

$\lambda_{\text{макс}}$ — положення максимуму; $\epsilon_{\text{макс}}$ — інтенсивність поглинання у максимумі;

$\Delta\lambda/2$ — напівширина

Електронна спектроскопія

Електронна спектроскопія вивчає спектри вбирання в ультрафіолетовому (ультрафіолетова спектроскопія) і видимому (спектроскопія видимої області) діапазонах електромагнітного випромінювання. Спектри вбирання в ультрафіолетовій і видимій областях зумовлені електронними переходами у молекулах, тому їх ще називають **електронними спектрами**. При вбиранні молекулою енергії, що відповідає енергетичній різниці двох її електронних станів, електрони, які утворюють σ - і π -зв'язки, а також неподілені електрони (n -електрони) збуджуються і переходять на вищі енергетичні рівні. За методом молекулярних орбіталей, електронні переходи розглядають як переміщення електронів зі зв'язуючих σ - і π - і незв'язуючих n -МО на розпушуючі σ^* - і π^* -МО. При цьому і можливі чотири типи електронних переходів: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ і $n \rightarrow \pi^*$.

Переходи $\sigma \rightarrow \sigma^*$ спостерігаються в органічних сполуках, вміщуючих лише σ -електрони (σ -зв'язки), наприклад в алканах і циклоалканах. Якщо до складу органічної сполуки входять гетероатоми з неподіленими парами електронів (N, O, S, галогени і інші), вбирання електромагнітного випромінювання може бути зумовлене як $\sigma \rightarrow \sigma^*$, так і

$n \rightarrow \sigma^*$ -переходами. У молекулах з кратними зв'язками поряд з $\sigma \rightarrow \sigma^*$ і $n \rightarrow \sigma^*$ -переходами спостерігаються $n \rightarrow \pi^*$ - і $n \rightarrow \sigma^*$ -переходи. Як видно з рис., переходи $\sigma \rightarrow \sigma^*$ і $n \rightarrow \sigma^*$ потребують більшої енергії. Вони відбуваються при вбиранні випромінювання у дальній ультрафіолетовій області. Переходи ж n - і π -електронів на розпушуючі π^* -МО-низькоенергетичні (див. рис.) і виявляються, як правило, у вигляді вбирання у ближній ультрафіолетовій (200—400 нм) і видимій (400—800 нм) областях.

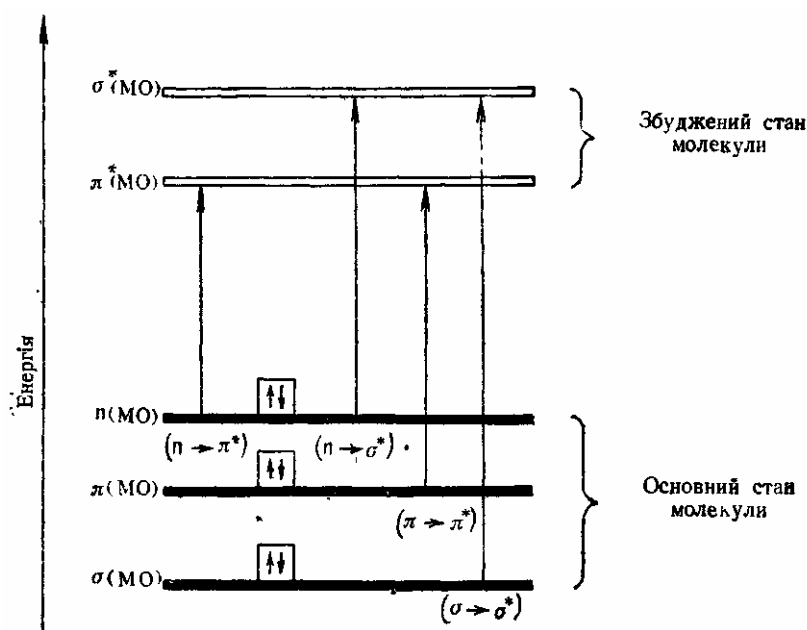


Рис. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей і типи електронних переходів у молекулах

Поряд з енергією вбирання, електронні спектри характеризуються інтенсивністю вбирання. **Інтенсивність вбирання** ϵ визначає ймовірність електронного переходу кожного типу, тобто переходи, які відбуваються з більшою ймовірністю, мають більшу інтенсивність вбирання, і навпаки. З більшою ймовірністю відбуваються електронні переходи між МО одного типу симетрії ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ і $n \rightarrow \pi^*$).

Такі переходи є дозволеними за симетрією і мають більшу інтенсивність. Переходи типу $n \rightarrow \sigma^*$ і $n \rightarrow \pi^*$ є забороненими за симетрією і відбуваються з малою ймовірністю, а отже, мають малу інтенсивність вбирання.

Оскільки сучасні спектрофотометри не дозволяють виміряти вбирання у дальній ультрафіолетовій області за рядом причин (обмежена прозорість матеріалу кювет і оптичних деталей спектрофотометру, вбирання випромінювання повітрям), метод електронної спектроскопії використовується в основному для аналізу органічних сполук, вміщуючих кратні зв'язки. Атомне угруповання, яке вміщує один або декілька кратних

зв'язків, називається **хромофором**. Наявність у структурі речовини хромофору зумовлює вибіркове вбирання випромінювання у ближній ультрафіолетовій і видимій області, яке зв'язане з $\pi \rightarrow \pi^*$ або $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Розрізняють хромофори ізольовані і спряжені. До перших відносять групи з одним кратним зв'язком, до других - системи зі спряжених кратних зв'язків.

У табл. наведені характеристики вбирання деяких ізольованих і спряжених хромофорів. Як бачимо, в молекулах зі спряженими хромофорами вбирання відбувається у більш довгохвильовій області і з більшою інтенсивністю, ніж в аналогічних системах з ізольованими хромофорами. Максимум вбирання хромофору у певних межах може змінюватись у залежності від його оточення, тобто від будови молекули. До збільшення довжини хвилі і підвищення інтенсивності вбирання приводить включення у систему хромофору так званих **ауксохромів** — груп, вміщуючих гетероатом з неподіленими парами електронів, наприклад: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ і ін. (див. табл.).

Особливу структуру електронних спектрів мають ароматичні сполуки, де спряжена система замкнена у цикл. Так, бензол має три смуги вбирання, зумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами. Впровадження у бензолне кільце різних замісників веде до згладження тонкої структури і невеликого зміщення смуги вбирання у довгохвильову область.

У цілому для характеристики спектральних змін хромофору викликаних модифікацією структури або заміною розчинника, використовують спеціальну термінологію: зміщення смуги вбирання у бік більших довжин хвиль називають **батохромним зсувом**; зміщення смуги вбирання у бік менших довжин хвиль — **гіпсохромним зсувом**; збільшення інтенсивності вбирання — **гіперхромним ефектом**; зменшення інтенсивності вбирання — **гіпохромним ефектом**. І електронні спектри звичайно вимірюють у розчинах, розведе них у розчинниках, які не вбирають вище 200 нм. Цим умовам відповідають насичені вуглеводні, вода, спирти, прості ефіри і ін. При дослідженні електронних спектрів вимірюється оптична густина розчину D :

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

де I_0 — інтенсивність світлового потоку, падаючого на речовину; I — інтенсивність потоку, який пройшов через речовину.

Сполука *	Хромофор	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Тип переходу
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$		162	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		217	20900	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\left[\begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{N} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$		231	4200	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$		186	450	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$		160	20000	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$		230	12600	$\pi \rightarrow \pi^*$
		327	40	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$		187	1000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		271	16	$n \rightarrow \pi^*$
		183	46000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		203	7400	$\pi \rightarrow \pi^*$
		255	220	$\pi \rightarrow \pi^*$
		234	8300	$\pi \rightarrow \pi^*$
		286	1500	$\pi \rightarrow \pi^*$

За законом Бугера — Ламберта — Бера,

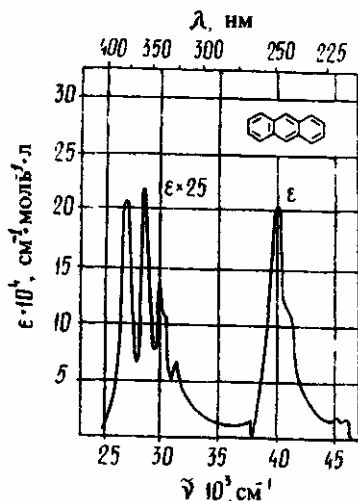
$$D = \epsilon c l,$$

де c — концентрація речовини у розчині, моль/л; l — товщина шару розчину, см; ϵ — коефіцієнт пропорціональності, званий «молярним коефіцієнтом вбирання».

Молярний коефіцієнт вбирання ϵ служить мірою поглинальної здатності молекули і ϵ є величиною, характеристичною для кожної речовини.

Електронний спектр вбирання, одержаний автоматично або записаний за точками, являє собою графік, де на осі абсцис відкладається енергія випромінювання (звичайно довжина хвилі або хвильове число), а на осі ординат — молярний коефіцієнт вбирання ϵ (рис).

Електронна спектроскопія використовується для ідентифікації сполук, дослідження будови і кількісного аналізу.



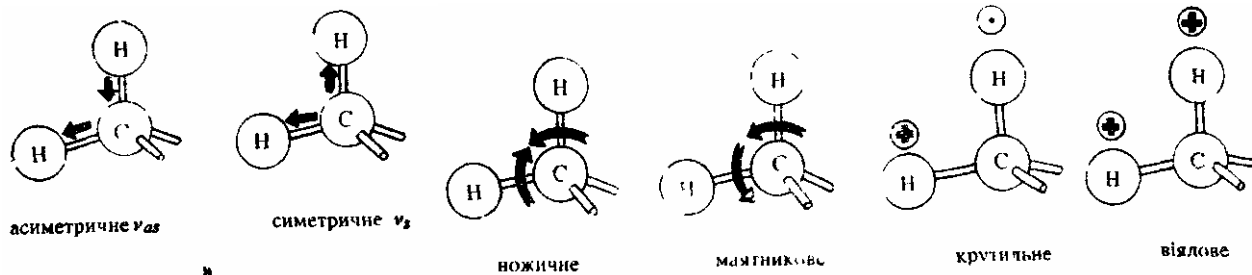
Електронний спектр поглинання антрацену

Інфрачервона спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ) заснована на властивості органічних речовин вбирати випромінювання інфрачервоного діапазону електромагнітного спектру. При взаємодії органічних молекул з інфрачервоним випромінюванням ($4000\text{—}400\text{ см}^{-1}$) відбувається збудження їх коливних рухів і перехід на вищий коливний рівень.

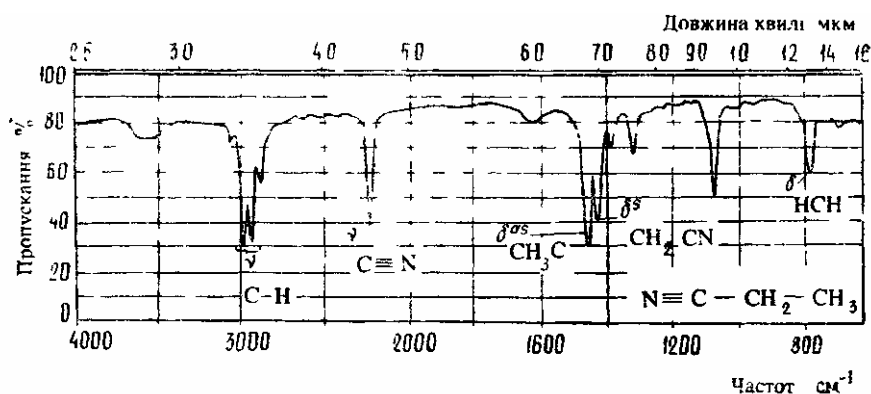
Розрізняють два основних типи коливань у молекулах — валентні і деформаційні (рис.). Коливання, що відбуваються вздовж осі зв'язку атомів (розтягування — скорочення зв'язку), називаються **валентними** і позначаються ν . Коливання, зумовлені зміною валентних кутів (атоми відхиляються від осі зв'язку), називаються **деформаційними** (позначаються δ). В свою чергу, валентні коливання поділяються на **симетричні** (ν_s) і **асиметричні** (ν_{as}). У симетричних валентних коливаннях усі зв'язки розтягуються і скорочуються одночасно, в асиметричних — розтягання і скорочення зв'язків відбувається по черзі. Серед деформаційних коливань розрізняють ножичні, маятникові, крутильні і віялові (див рис.).

Принцип ІЧ-спектроскопії полягає в тому, що при опроміненні речовини інфрачервоним випромінюванням з безперервно змінною частотою певні ділянки спектру випромінювання вбираються молекулою, викликаючи збільшення амплітуди коливань відповідних зв'язків. У результаті промінь, що проходить через речовину, і послаблюється в областях вбирання; при реєстрації його інтенсивності після проходження зразку записується ІЧ-спектр. ІЧ-спектр звичайно зображають у вигляді залежності пропускання T , вираженого у процентах, від хвильового числа в обернених сантиметрах або довжини хвилі у мікрометрах (мкм) (рис. 7.5).



Коливання у метиленовій групі:

а — валентні (ν); б — деформаційні (сим'оли + I - означають коливання в напрямку, перпендикулярному площині рисунку)



Інфрачервоний спектр пропіонітрилу

Важливо відзначити, що у багатоатомних молекулах коливання окремих пар атомів або атомних груп, відбуваються практично і незалежно від решти молекули. Кожна така група має власну, їй властиву частоту коливань, яка незначно змінюється при переході від однієї речовини до другої. Такі частоти і відповідні їм смуги вбирання одержали назву **характеристичних**. У табл. наведені характеристичні частоти для ряду груп, які часто зустрічаються. Знаходження у спектрі характеристичних частот є головною задачею функціонально-структурного аналізу речовини за її спектром.

ІЧ-спектри органічних сполук можна виміряти у газоподібному стані (для летких речовин), у рідкому (для рідин), у твердій фазі (для кристалічних) і у розчині. У ролі розчинників частіше використовують тетрахлорид вуглецю, хлороформ, сірковуглець, тетрахлоретилен і ін. Вода як розчинник в ІЧ-спектроскопії не використовується, оскільки кювети ІЧ-спектрометрів виготовляють з розчинних солей (KBr, NaCl, LiF).

Інтерпретацію ІЧ-спектрів починають, як правило, з високочастотної області ($3700\text{—}2900\text{ см}^{-1}$).

Характеристичні частоти вбирання деяких груп атомів в інфрачервоній області

Угрупування атомів	Сполука	Інтервал частот, cm^{-1}	Інтенсивність смуги
>C-H	Алкани	2960—2850	Сильна
$=\text{C-H}$	Алкени, ацени	3100—3010	Середня
$\equiv\text{C-H}$	Алкіни	3300	Сильна
>C-C<	Алкани	1500—600	Слабка
>C=C<	Алкени	1680—1620	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Алкіни	2260—2100	Змінна
$-\text{C}\equiv\text{N}$	Нітрили	2300—2200	Змінна
>C-O-	Спирти	1300—1000	Сильна
>C=O	Альдегіди	1740—1720	Сильна
>C=O	Кетони	1725—1705	Сильна
C=O	Кислоти	1750—1700	Сильна
$-\text{O-H}$ (неасоційовані)	Спирти, феноли	3650—3590	Змінна
$-\text{O-H}$ (асоційовані)	Спирти, феноли	3400—3200	Сильна, широка
$-\text{O-H}$ (асоційовані)	Кислоти	3000—2500	Змінна, широка
$-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{matrix}$	Аміни первинні	3500—3300 (дві смуги)	Середня
>N-H	Аміни вторинні	3500—3300 (одна смуга)	Середня

Потім проводять віднесення смуг вбирання в області $2500\text{—}1900\text{ cm}^{-1}$, яку називають **областю потрійних зв'язків**. Тут виявляються смуги вбирання зв'язків $\text{C}\equiv\text{C}$ і $\text{C}\equiv\text{N}$.

Важливе значення в аналізі ІЧ-спектрів має область $1900\text{—}1300\text{ cm}^{-1}$, звана областю подвійних зв'язків. У ній спостерігаються смуги вбирання вельми важливих функціональних груп і структурних фрагментів: C=O , C=N , N=N , NO_2 , C=C алкенів, ароматичних сполук і ін. Тут вбирають карбонільні сполуки, карбонові кислоти і їх похідні, нітросполуки, гетероцикли та ін. Область менше 1300 cm^{-1} містить велике число смуг, багато з яких важко віднести до певного типу коливань, бо вони зумовлені коливаннями вуглецевого скелету усєї молекули. Характер спектру у цій області істотно змінюється навіть при незначних змінах у структурі сполуки. Ця область суворо індивідуальна для кожної органічної речовини, тому її називають областю «відбитків пальців».

Метод ІЧ-спектроскопії широко використовується для встановлення будови та ідентифікації органічних сполук, доказу ідентичності речовин, вивчення внутрішньо- і міжмолекулярних взаємодій, здійснення контролю за ходом реакцій.

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу

Спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР) заснована на властивості ядер деяких атомів, перебуваючи у зовнішньому магнітному полі, вбирати випромінювання у діапазоні радіочастот.

Важливо відзначити, що вбирання енергії радіочастотного випромінювання характерне тільки для ядер, що мають магнітний момент. До них належать ядра з непарною сумою протонів і нейтронів, тобто такі, які мають спінове квантове число, не рівне нулю: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P та ін. Такі ядра поведуть себе у зовнішньому магнітному полі як магніти.

У теперішній час в органічній хімії широко застосовується спектроскопія ЯМР на протонах (H), звана протонним магнітним резонансом (ПМР).

Суть спектроскопії ПМР полягає в тому, що при вміщенні органічної речовини у магнітне поле ядра атомів водню (протони), які мають магнітний момент, орієнтуються віссю обертання вздовж напрямку силових ліній магнітного поля. При цьому можливі дві орієнтації магнітного моменту протонів відносно напрямку зовнішнього магнітного поля — вздовж напрямку поля (паралельна орієнтація, $\text{спін} = +1/2$) і супроти напрямку поля (антипаралельна

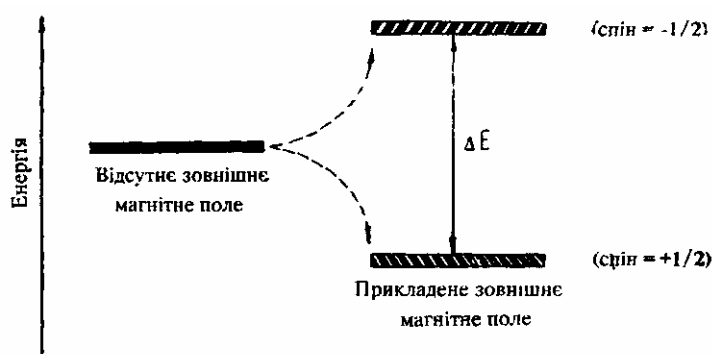


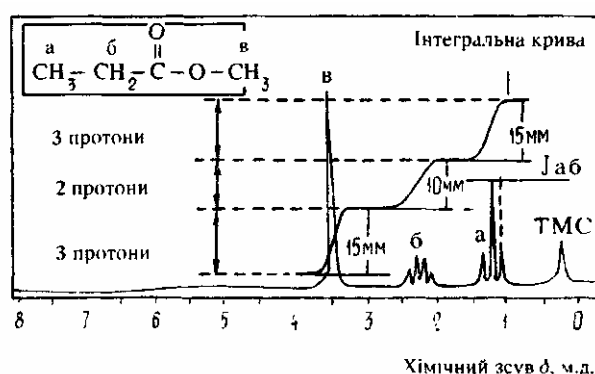
Схема розщеплення енергетичних ршень протону у зовнішньому магнітному полі орієнтація, $\text{спін} = -1/2$). Першій орієнтації відповідає стан з нижчою енергією, ніж другій (рис.). Отже, більша частина протонів звичайно займає нижчий енергетичний стан, їх перехід на вищий енергетичний рівень відбувається за вбиранням речовиною радіочастотного випромінювання з енергією, рівною енергетичній різниці (ΔE) рівней, і

супроводжується переорієнтацією спіну (спін+1/2 змінюється на—1/2). Поглинена енергія фіксується на спектрограмі у вигляді піку (сигналу).

Слід відмітити, що електронна оболонка, яка оточує протон, частково заступає (екранує) його від дії зовнішнього магнітного поля. Тому протони, що мають різне електронне оточення, здійснюють енергетичні переходи і вбирають випромінювання при різних частотах. Якщо, наприклад, у молекулі метану (CH_4) всі атоми водню мають однакове електронне оточення і геометричне положення, то і вбирати (резонувати) вони будуть при одній частоті. У той самий час у молекулі етилового спирту ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$) можна виділити три групи протонів: протони метильної групи ($\text{CH}_3\text{—}$), метиленової ($\text{—CH}_2\text{—}$) і протон гідроксилу (—OH), які мають різне електронне оточення. Отже, і резонувати вони будуть за різних частот.

Кількісною характеристикою ступеню екранування ядер є хімічний зсув δ , який являє собою відстань між сигналом ядер певного типу і сигналом ядер еталонної речовини. За еталон для вимірювання хімічних зсувів протонів звичайно використовують тетраметилсилан [ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]. У молекулі ТМС міститься 12 еквівалентних сильно екранованих протонів, тому у спектрі ПМР спостерігається один інтенсивний сигнал, який легко розпізнається у сильному полі (у правій частині спектру). Для протонів ТМС хімічний зсув прийнятий рівним нулю.

Хімічні зсуви сигналів протонів більшості органічних сполук знаходяться в інтервалі 0—10 м.д. У табл. наведені значення хімічних зсувів окремих протонів у різних класах органічних сполук.



ПМР-спектр метилпропіонату ($J_{аб}$ —константа спін-спінової взаємодії)

На значення хімічних зсувів істотно впливають сусідні атоми і групи. Електронодонорні замісники збільшують електронну густину навколо протона і зміщують сигнал у сильне поле. Електроно-акцепторні, навпаки, дезекранують протон і

зсувають сигнал у слабке поле. Однак для деяких сполук спостерігаються істотні відхилення від цієї залежності внаслідок значного впливу кільцевих струмів, які виникають у ненасичених групах, особливо в ароматичних системах і сполуках з потрійним зв'язком. Такі струми можуть як дезекранувати протони (ароматичні сполуки), так і екранувати їх (сполуки з потрійним зв'язком).

Інтервали хімічних зсувів протонів різного типу

Сполука	Тип протону	δ , м. д.
Алкани*	$\text{H}_2\text{C}-\text{H}$ 	0,8—1,0
	$\text{HC}-\text{H}$ / \	1,0—1,4
	$\text{>C}-\text{H}$ / \	1,3—1,6
Циклоалкани*	$\text{HC}-\text{H}$ / \	1,4—1,8
Етилен и	$=\text{CH}-\text{H}$	4,3—5,4
	$=\text{RC}-\text{H}$	5,1—6,0
Ацетилен и	$\equiv\text{C}-\text{H}$	2,3—3,1
Похідні бензолу	$\text{C}_{ar}-\text{H}$	6,5—8,2
Гетероароматичні сполуки	$\text{>C}-\text{H}$ / \	6,0—9,2
Альдегіди	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	9,0—10,0
Спирти**	$-\text{C}-\text{O}-\text{H}$	1,0—4,5
Феноли**	$\text{C}_{ar}-\text{O}-\text{H}$	4,5—9,0
Кислоти**	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	10—13
Аміни аліфатичні	$\text{>N}-\text{H}$ / \	0,5—2,0
Аміни ароматичні	$\text{C}_{ar}-\text{N}-\text{H}$ 	3,0—4,0

Велике значення при розв'язуванні структурної задачі за допомогою спектрів ПМР має інтенсивність сигналів, яка визначається площею під резонансною кривою, і є величиною, пропорційною кількості протонів певного типу. У спектрі ПМР інтенсивність записується у вигляді кривої, що робить в області кожного сигналу сходинку, висота якої пропорційна площі відповідного сигналу (рис.). Відношення висот сходинок на цій кривій показує співвідношення кількості протонів різних типів.

Таким чином, кількість сигналів у спектрі ПМР показує, скільки груп еквівалентних протонів міститься у зразку, хімічний зсув вказує на належність протонів

до певного угруповання, а інтенсивність сигналу визначає кількість протонів у кожній групі.

Цінну інформацію про будову органічної сполуки дає форма (структура) сигналів спектра ПМР. Протони одного типу, достатньо віддалені від інших протонів у молекулі, дають резонансний сигнал у вигляді вузького піку з одним максимумом (синглетний сигнал). Якщо протони різних типів, які мають різне електронне оточення або геометричне положення, розділені двома або трьома ковалентними зв'язками то резонансний сигнал виявляється на спектрі не у вигляді синглету, а розщиплюється на ряд ліній різної інтенсивності, розташованих на різній відстані одна від другої. Такий сигнал називають **мультиплетом**, а явище — **спін-спіноюю взаємодією**.

Спін-спінова взаємодія зумовлена взаємним впливом магнітних полей сусідніх протонів і спостерігається тільки у тому випадку, коли протони не еквівалентні і відстань між ними не перевищує двох-трьох ковалентних зв'язків. Відстань між найближчими лініями мультиплету вимірюється у герцах і носить назву константи **спін-спінової взаємодії J** .

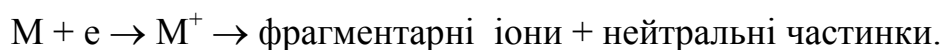
Мультиплетність (M), тобто ступінь розщеплення сигналу, залежить від кількості сусідніх протонів і визначається за формулою $M = n+1$, де n — кількість сусідніх протонів. У наведеному на рис. спектрі ПМР метилпропіонату протони групи $—OCH_3$ не вступають у спін-спінову взаємодію і проявляються у вигляді синглету (в), три еквівалентні протони групи CH_3 мають два сусідні протони і внаслідок спін-спінової взаємодії ($n+1=3$) дають сигнал у вигляді триплету (а). Протони метиленової групи (CH_2), взаємодіючи з трьома протонами CH_3 -групи ($n+1=4$), виявляються на спектрі у вигляді квартету (б).

У більш складних випадках, коли розщеплення сигналу викликане спін-спіноюю взаємодією з двома або більше групами нееквівалентних протонів, мультиплетність сигналу визначається добутком мультиплетностей, зумовлених кожною з цих груп окремо.

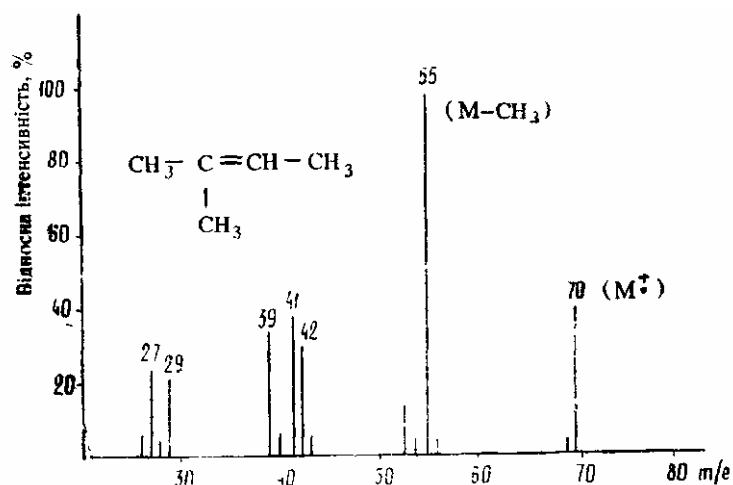
Мультиплетність і константа спін-спінової взаємодії мають важливе значення для структурного аналізу. Мультиплетність вказує на число протонів поблизу від даного. Константа спін-спінової взаємодії залежить від природи хімічного зв'язку і просторового розташування взаємодіючих протонів, що дозволяє застосовувати спектроскопію ПМР для вивчення стереохімічних особливостей молекул.

Мас-спектрометрія

Мас-спектрометрія відноситься до деструктивних методів аналізу. Вона заснована на іонізації молекул досліджуваної речовини і реєстрації спектру мас утворених іонів. Існує декілька методів іонізації, але найбільш розповсюджений у теперішній час так званий метод електронного удару, коли речовина у газовій фазі піддається бомбардуванню пучком прискорених електронів. У цих умовах спочатку з нейтральної молекули (М) вибивається один електрон і утворюється позитивно заряджений іон — **молекулярний іон** (катіон-радикал M^+), котрий потім зазнає ряд послідовних розпадів з утворенням більш дрібних позитивно заряджених іонів (фрагментарних іонів) та нейтральних частинок:



Після прискорення у сильному електростатичному полі потік позитивно заряджених іонів диференційовано розділяється у змінному магнітному полі залежно від відношення їх маси до заряду (m/e) і реєструється у вигляді спектру. З огляду на те що звичайно заряд іону дорівнює одиниці, величина m/e є мірою маси частинок. У мас-спектрі кожен позитивно заряджений іон виявляється у вигляді окремого сигналу (піку), положення якого визначається масою іона (точніше відношенням маси до заряду), а інтенсивність (висота) сигналу пропорційна кількості іонів з даною масою (рис.).



Мас-спектр 2-метилбутану-2 при іонізації електронним ударом (70 еВ)

При низькій енергії пучка електронів (порядку 10 еВ) найінтенсивніший пік у спектрі, як правило, відповідає молекулярному іону вихідної молекули. При вищих енергіях іонізації (звичайно 70 еВ) інтенсивність піку молекулярного іону спадає за

рахунок його подальшого розпаду. Напрямок розпаду молекулярного іона і наступні розпади фрагментарних іонів визначаються будовою молекули, тому мас-спектр характеристичний для кожної сполуки. У цілому розпад іонів підпорядковується звичайним для органічних реакцій закономірностям і визначається місцем локалізації заряду і стабільністю утворених при розпаді частинок. Відношення маси до заряду для молекулярного іона відповідає молекулярній масі досліджуваної речовини.

Мас-спектрометрію використовують для встановлення структури органічних сполук, їх ідентифікації і визначення молекулярної маси речовин. Висока чутливість методу, а також те, що для одержання результату достатньо невеликої кількості речовини (аж до 10^{-12} г), дозволяє широко застосовувати мас-спектрометрію у судовій експертизі.

Дифракційні методи

Дифракційні методи дослідження будови засновані на вивченні розподілу інтенсивності розсіяного речовиною випромінювання.

Як правило, у цих методах використовують рентгенівські промені (рентгенографія), прискорені електрони (електронографія) або нейтрони (нейтронографія). Внаслідок інтерференції (накладання хвиль) розсіяного випромінювання одержується дифракційна картина — система максимумів і мінімумів інтенсивності, яку фіксують на фотоплівці у вигляді плям з різним ступенем затемнення, або реєструють іншим способом. Розташування дифракційних максимумів та їх інтенсивність залежать від будови речовини, що аналізується.

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурний аналіз (рентгенографія) — метод дослідження просторового розташування атомів у молекулі, оснований на вивченні дифракції рентгенівських променів, які мають довжини хвиль, сумірні з міжатомними відстанями. За допомогою рентгеноструктурного аналізу досліджують головним чином речовини у кристалічній формі. Рентгенівські промені розсіюються внаслідок взаємодії з електронними оболонками атомів речовини. На підставі дослідження дифракційної картини (рентгенограми) будують карти електронної густини молекули, з'єднуючи точки з однаковою електронною густиною безперервною лінією. За цими даними розраховують міжатомні відстані, валентні кути і будують просторову модель молекули.

Електронографія. Електронографія — метод, оснований на явищі дифракції

прискорених електронів на ядрах атомів. Аналіз дифракційної картини (електронограми) дозволяє встановити розташування атомів, міжядерні відстані і валентні кути. Використання електронографії для великих органічних молекул утруднене через складність розшифрування дифракційної картини.