

# Предмет біоорганічної хімії. Класифікація, номенклатура, електронні уявлення, будова реакційна здатність органічних сполук



1. Предмет та значення біоорганічної хімії
2. Класифікація та номенклатура органічних сполук
3. Способи зображення органічних молекул
4. Ізомерія органічних сполук
5. Хімічний зв'язок у біоорганічних молекулах
6. Електронні ефекти. Взаємний вплив атомів в молекулі
7. Класифікація хімічних реакцій і реагентів. Поняття про механізми хімічних реакцій

# Предмет біоорганічної хімії

**Біоорганічна хімія** — самостійний розділ хімічної науки, що вивчає будову, властивості та біологічні функції хімічних сполук органічного походження, які беруть участь в обміні речовин живих організмів.

- Об'єктами вивчення біоорганічної хімії є **низькомолекулярні біомолекули, біополімери** (білки, нуклеїнові кислоти та полісахариди), **біорегулятори** (ферменти, гормони, вітаміни, тощо), **природні і синтетичні фізіологічно активні сполуки**, в тому числі лікарські засоби та речовини з токсичною дією.
- **Біомолекули** – біоорганічні сполуки, що входять до складу живих організмів та спеціалізовані для утворення клітинних структур і участі в біохімічних реакціях, що становлять основу обміну речовин (метаболізму) та фізіологічних функцій живих клітин і багатоклітинних організмів в цілому. Головними класами **біомолекул** є амінокислоти та білки, нуклеїнові кислоти та нуклеотиди, вуглеводи та їх похідні, жирні кислоти, ліпіди та їх похідні, вітаміни, гормони, ферменти та інші біорегулятори. Крім означених біоорганічних молекул, до складу живих організмів входить певна кількість **низькомолекулярних сполук**: спирти, карбонові кислоти, аміни тощо, які є проміжними продуктами обміну речовин (метаболітами, інтермедіатами).

- **Біоелементи.** До складу біоорганічних молекул, окрім атомів Карбону (С), які становлять основу будь-якої органічної молекули, входять також Гідроген (Н), Оксиген (О), Нітроген (N), Фосфор (Р) та Сульфур (S). Ці біоелементи (“органогени”) сконцентровані в живих організмах у кількості, що понад 200 разів перевищує їх вміст в об’єктах неживої природи. Зазначені елементи становлять понад 99% елементного складу біомолекул.

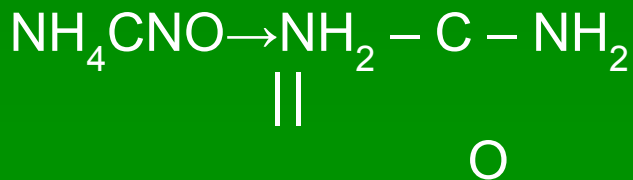
**Біоорганічна хімія** виникла із надр органічної хімії і базується на її ідеях і методах. В історії розвитку хімії для органічної хімії відведено **три етапи: емпіричний, аналітичний, структурний та сучасний.**

Період від першого знайомства людини з органічними речовинами до кінця XVIII століття вважається **емпіричним**. Основний підсумок цього періоду – люди усвідомили значення елементного аналізу і встановлення атомних і молекулярних мас. “Теорія віталізму” - “життєвої сили” (Берцеліус).

До 60-х років XIX століття продовжувався **аналітичний період**. Він позначався тим, що з кінця першої чверті XIX століття було зроблено ряд перспективних відкриттів, які нанесли нищівного удару по віталістичній теорії. Першим у цій низці був учень Берцеліуса, німецький хімік Велер. Він здійснив ряд відкриттів: **1824 р. – синтез щавлевої кислоти з диціану:**



**1828 р. – синтез сечовини з ціановокислового амонію**



# Основні положення теорії будови органічних сполук (1861)

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 одн на одного**, 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.

## Сучасне трактування:

Властивості складних речовин залежать від якісного і кількісного складу та від хімічної будови, а також від взаємного впливу атомів в молекулі.

## Значення теорії будови органічних сполук

1. Зв'язок між будовою і властивостями стверджує пізнаваність органічних речовин і відкриває широку дорогу до вивчення синтезу і структури речовин. Дійсно, з основного положення теорії випливає, що вивчення властивостей речовин дає можливість знати будову і навпаки.



2. Звідси ж випливає пояснення ізомерії (термін був введений в 1830 р. Берцеліусом), а саме, що молекули з однаковим якісним і кількісним складом володіють різними властивостями, так як мають різну будову

---

1863 р. – Бутлеров одержав третбутиловий спирт, потім його гомологи, що підтвердило явище ізомерії.

1864 р. – передбачив існування ізомерів в насиченому ряду.

1866 р. – синтезував ізобутан, ізобутилен з третбутилового спирту.

3. Важливою частиною теорії Бутлерова є вчення про взаємний вплив атомів в молекулі. Це вчення було підтверджено учнями Бутлерова – Марковніковим, Зайцевим, Поповим.

# Особливості органічних сполук



# Етапи розвитку біоорганічної хімії

Як окрема галузь знань, яка поєднує концептуальні засади та методологію органічної хімії, з одного боку, та молекулярної біохімії і молекулярної фармакології, - з іншого боку, біоорганічна хімія сформувалась в 60-90 роках ХХ сторіччя на підставі розробок хімії природних сполук та біополімерів.

Фундаментальний внесок у формування сучасної біоорганічної хімії було зроблено завдяки роботам У. Стейна, С. Мура, Ф. Сенгера (аналіз амінокислотного складу та визначення первинної структури пептидів та білків), Л. Полінга та Х. Астбері (визначення будови  $\alpha$ -спіралі та  $\beta$ -структури та їх значення в реалізації біологічних функцій білкових молекул), Е. Чаргаффа (особливості нуклеотидного складу нуклеїнових кислот), Дж. Уотсона, Фр. Кріка, М. Уілкінса, Р. Франкліна (встановлення закономірностей просторової структури молекули ДНК), Г. Корани (хімічний синтез гену) тощо.

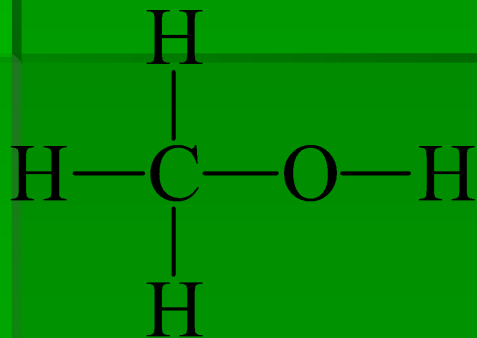
# Способи зображення будови органічних сполук

**Молекулярна формула** – формула органічної сполуки, що вказує на кількість атомів кожного елемента в молекулі.

Наприклад:  $C_5H_{12}$  – пентану,  $C_6H_6$  – бензену тощо.

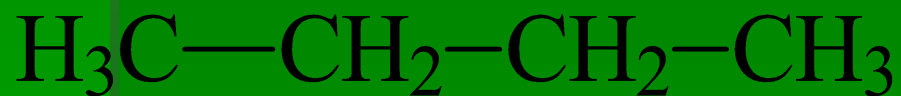
**Структурна формула** — це зображення послідовності зв'язування атомів в молекулі.

## Структурна формула



Спрощені формули будови іноді називають **раціональними**

# Структурні формули



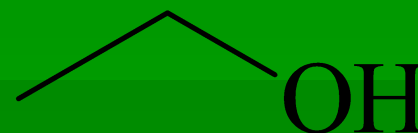
***n*-бутан**



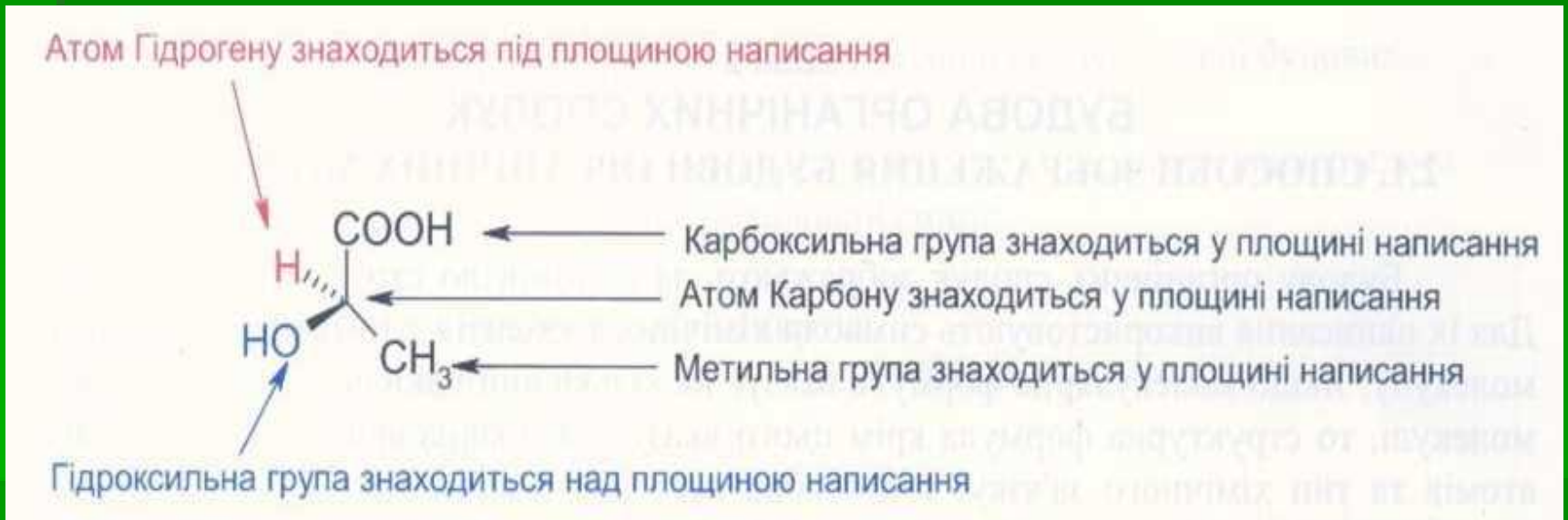
Спрощені структурні формули



**етиловий спирт**



Для написання стереохімічних формул (формули, що зображують просторову будову молекул) використовують „клиновидні” записи. Жирним „клином” позначають хімічний зв’язок, який розміщений над площиною написання (скерований до читача), пунктирним „клином” – хімічний зв’язок, який розміщений під площиною написання (скерований від читача). Зв’язки, що лежать у площині написання, позначають прямою лінією.



# Класифікація органічних сполук за будовою вуглецевого скелету і природою функціональної групи

Велике число органічних сполук спонукало хіміків провести їх класифікацію. В основу класифікації всіх органічних сполук покладено дві класифікаційні ознаки:

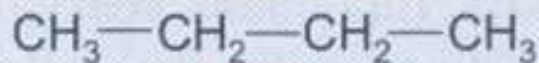
- Будова карбонового скелета
- Природа функціональних груп

Класифікація за способом будови карбонового скелета:



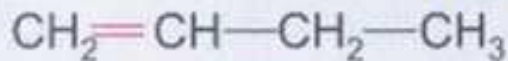
Ациклічні сполуки називають ще аліфатичними. До них належать речовини з незамкнутим карбоновим ланцюгом. Ациклічні сполуки поділяють на насичені  $C_n H_{2n+2}$  (алкани, парафіни) та ненасичені. До останніх відносять алкени  $C_n H_{2n}$ , алкіни  $C_n H_{2n-2}$ , алкадієни  $C_n H_{2n-2}$ .

Насичені:

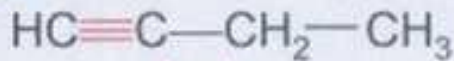


Алкан

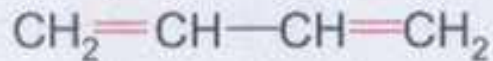
Ненасичені:



Алкен



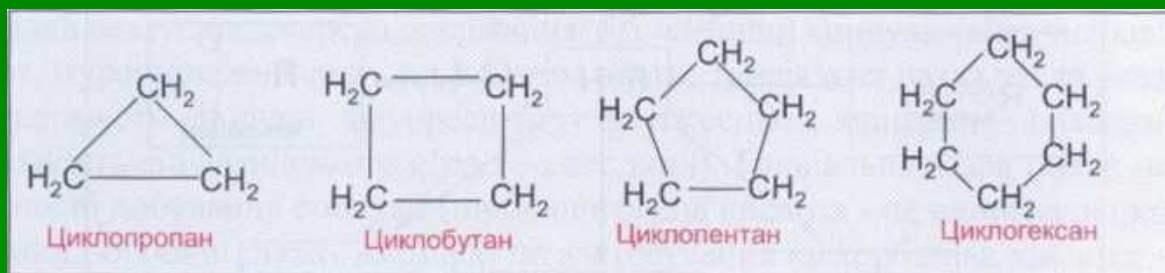
Алкін



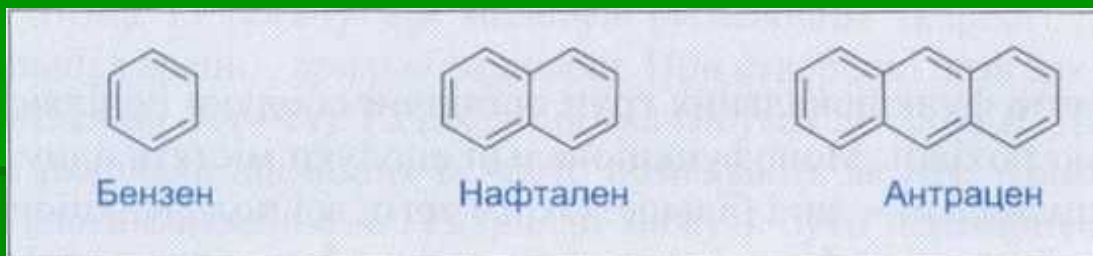
Алкадієн



**Циклічні сполуки** у складі своїх молекул містять кільця (цикли). Якщо до складу циклів входять лише атоми Карбону, то такі сполуки називають **карбоциклическими**. У свою чергу карбоциклическі сполуки поділяють на **аліциклическі** та **ароматичні**. До аліциклических вуглеводнів (циклоалканів) відносять циклопропан і його гомологи - циклобутан, циклопентан, циклогексан і т.д.



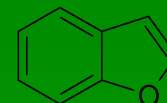
**Ароматичні вуглеводні** містять одне або більше бензенових ядер.



Якщо ж кільця побудовані з атомів різних елементів, то такі сполуки належать до **гетероциклических**.



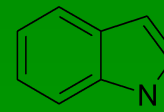
Тіфен



бензо[b]фуран



пірол



індол

## Класифікація за природою функціональної групи

**Функціональна група** – це атом або група певним чином зв'язаних атомів, наявність якої в молекулі органічної речовини надає їх характерних властивостей і визначає його приналежність до того чи **іншого класу сполук**.

Функціональна група і її назва	Клас речовин	
-Hal (-F, -Cl-, -Br, -J)	галогено-	Галогенопохідні вуглеводнів
-OH	гідроксильна	Спирти, феноли
-SH	тіольна, меркапто-	Тіоспирти
-OR	алкокси-	Етери
>C=O	карбонільна	Альдегіди, кетони
-COOH	карбоксильна	Карбонові кислоти
-SO <sub>3</sub> H	сульфо-	Сульфо кислоти
-COOR	алкоксикарбонільна	Естери
-C(O)NH <sub>2</sub>	амідна	Аміди кислот
-NO <sub>2</sub>	нітро-	Нітросполуки
-NH <sub>2</sub>	аміно-	Аміни

## Номенклатурні системи в органічній хімії – тривіальна, раціональна та міжнародна (IUPAC)

- **Тривіальна (історична) номенклатура** пов'язана із процесом одержання речовин (пірогалол – продукт піролізу галової кислоти), джерела походження, з якого одержували (мурашина кислота) та інше. Тривіальні назви сполук широко застосовують у хімії природних і гетероциклічних сполук (цитраль, гераніол, тіофен, пірол, хінолін та ін.).
- В основі **раціональної номенклатури** використовується принцип поділу органічних сполук на гомологічні ряди: усі речовини в певному гомологічному ряді розглядаються як похідні найпростішого представника даного ряду – першого або іноді другого. Зокрема, в алканів – метану, в алкенів – етилену і т. п.

## Міжнародна номенклатура (IUPAC).

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

Розглянемо **замісникову та радикально-функціональну** номенклатуру ІЮПАК.

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

**Замісникова номенклатура.** Правила номенклатури.

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

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

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

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

В ациклічних сполуках – це головний вуглецевий ланцюг, у карбоциклічних і гетероциклічних – цикл. За головний вуглецевий ланцюг обирають той, котрий містить максимальне (у порядку убиваючої значимості) число: 1) функціональних груп; 2) кратних зв'язків; 3) атомів Карбону; 4) замісників.

**Замісником** називають будь-який атом або групу атомів, котрі не входять до родоначальної структури. **Замісник** – це залишок молекули вуглеводню, що утворюється в результаті видалення одного або декількох атомів Гідрогену. Утворену вільну валентність позначають рисою. За кількістю вільних валентностей розрізняють одно- дво- і тривалентні замісники. В залежності від природи атома Карбону розрізняють **первинні, вторинні і третинні**.

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

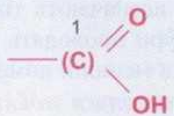
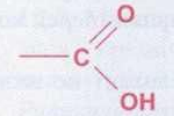
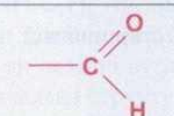
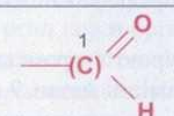
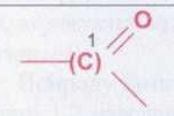
5. Складають назву сполуки, дотримуючись такої послідовності:

- алфавітний порядок функціональних груп, окрім старшої, та вуглеводневих радикалів (префікс);
- назва родоначальної структури (корінь);
- кратні зв'язки і старшу функціональну групу (суфікс), наприклад: = зв'язок – “ен”,  $\equiv$  зв'язок – “ин(ін)”; кількість замісників: ди – (два), три – (три), тетра – (чотири), пента – п'ять, тощо.

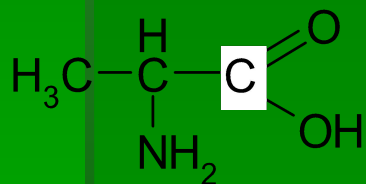
**Деякі характеристичні групи, які позначають тільки у префіксі (перший тип):**

<b>Г р у п а</b>	<b>Н а з в а</b>
-OR	алкокси-
-Br	бромо-
-I	йодо-
-NO	нітрозо-
-NO <sub>2</sub>	нітро-
-F	флуоро-
-Cl	хлоро-
-SR	алкілтіо-

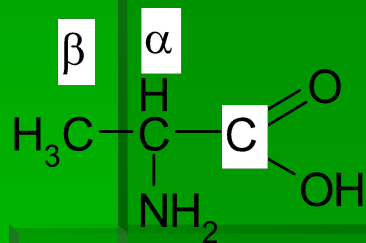
## Деякі характеристичні групи, які позначають як у префіксі, так і в суфіксі (другий тип)

Група	Позначення у префіксі	Позначення у суфіксі
	—	-ова кислота
	карбокси-	-карбонова кислота
-SO <sub>3</sub> H	сульфо-	-сульфо кислота
	карбоніл (форміл)	карбальдегід
	—	-аль
	-оксо	-он
-OH	гідрокси-	-ол
-SH	-меркапто	-тіол
-NH <sub>2</sub>	-аміно	-амін

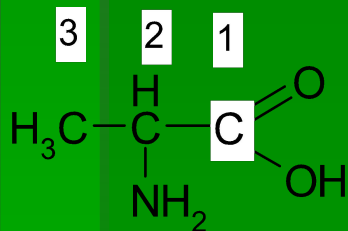
У випадку наявності в сполучі декількох функціональних груп, то саме старша функціональна група визначає приналежність до класу, а замісники позначають літерами грецького алфавіту  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  і т. д., причому літерою  $\alpha$  позначається перший атом від функціональної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



аланін (тривіальна назва)



$\alpha$ -амінопропіонова кислота (радикально-функціональна)



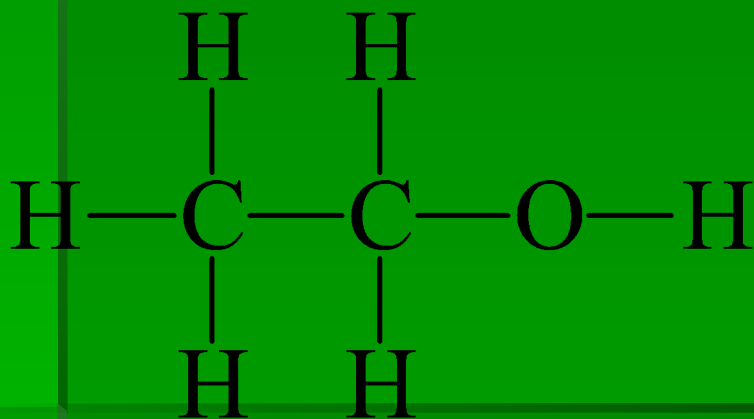
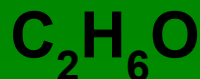
2-амінопропанова кислота (замісникова ІЮПАК)



# Ізомерія

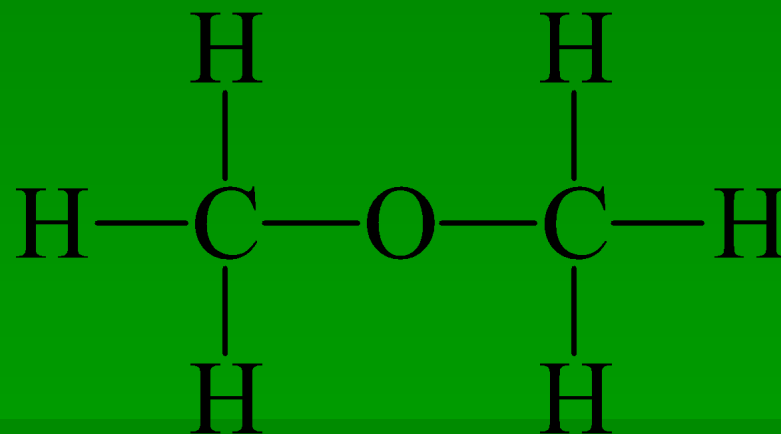
В органічній хімії дуже часто зустрічається явище ізомерії.

• *Ізомери* - це сполуки, що мають однаковий якісний і кількісний склад, але різну будову, а значить і різні фізико-хімічні властивості.



етиловий спирт

$$T_{\text{кип}} = 78 \text{ } ^\circ\text{C}$$



диметиловий ефір

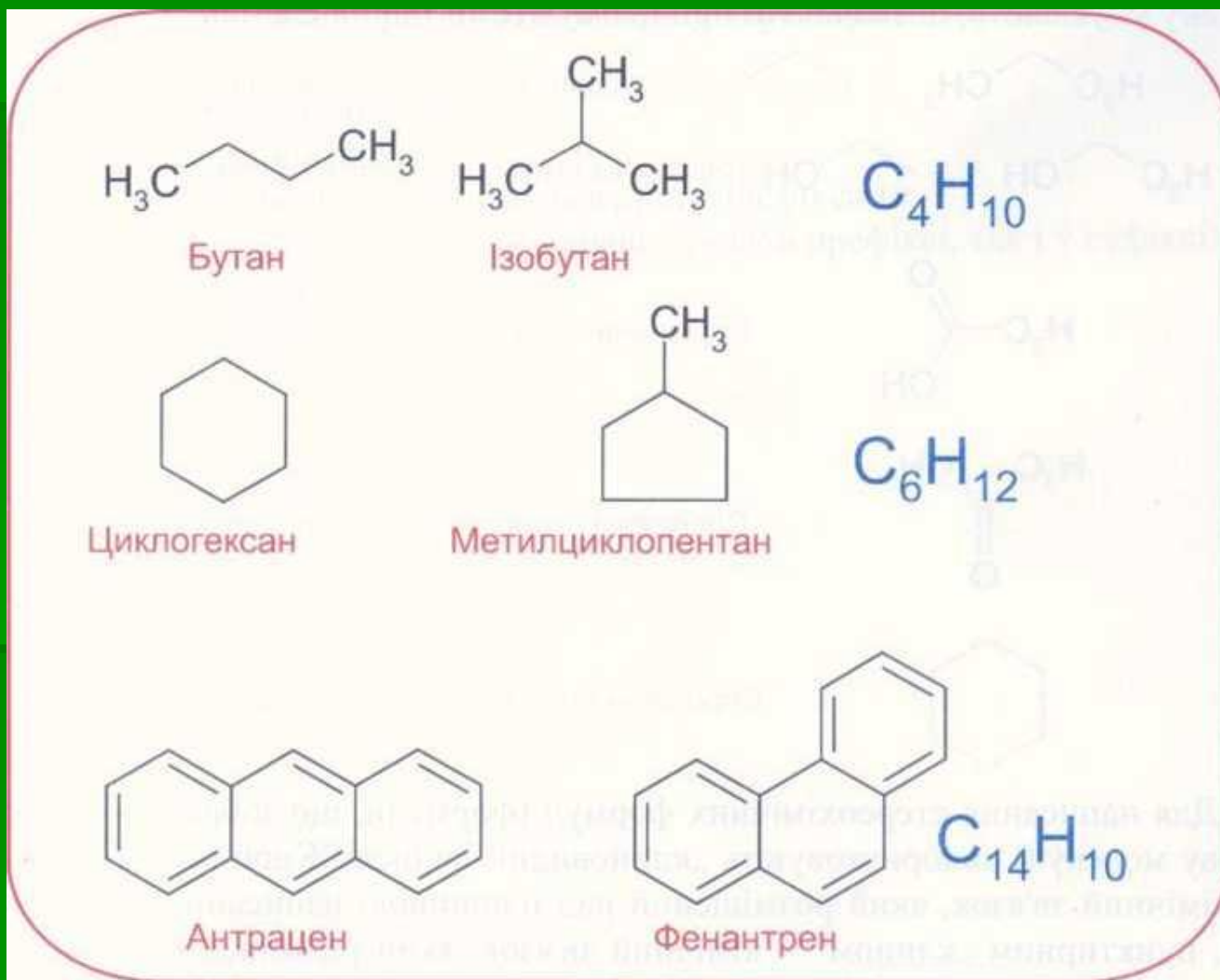
$$T_{\text{кип}} = -24 \text{ } ^\circ\text{C}$$

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

## Ізомерія

Структурна		Просторова (Сtereоізомерія)	
<p>Статична</p> <p>1. Ізомерія вуглецевого скелету</p> <p>2. Ізомерія положення функціональної групи</p> <p>3. Ізомерія самих функціональних груп (метамерія)</p>	<p>Динамічна (таутомерія)</p>	<p>Конфігураційна</p> <p>Оптична</p> <p>1. Енантіомерія</p> <p>2. Діастереомерія</p>	<p>Конформаційна (поворотна)</p> <p>Геометрична</p>

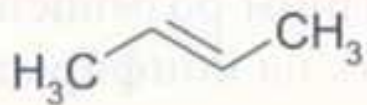
# Приклади ізомерів карбонового ланцюга



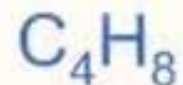
# Приклади ізомерів положення



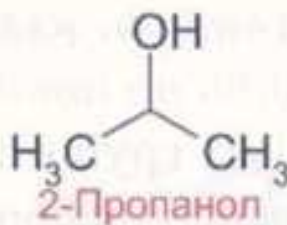
1-Бутен



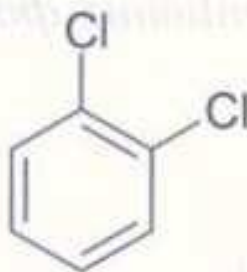
2-Бутен



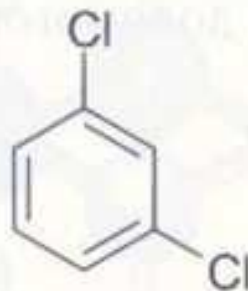
1-Пропанол



2-Пропанол



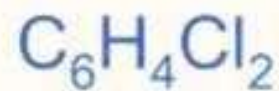
1,2-Дихлоробензен



1,3-Дихлоробензен



1,4-Дихлоробензен



**Таутомерія** – динамічна структурна ізомерія, яка пов'язана з оборотним перенесенням атомів у вигляді катіона або аніона від однієї молекули до іншої. Найчастіше відбувається перенесення протона  $H^+$  і тому таку таутомерію називають **прототропною**. До неї належить таутомерія, що пов'язана з підвищеною рухливістю атома Гідрогену в  $\alpha$ -положенні до електроноакцепторних груп.

**Види таутомерії:**

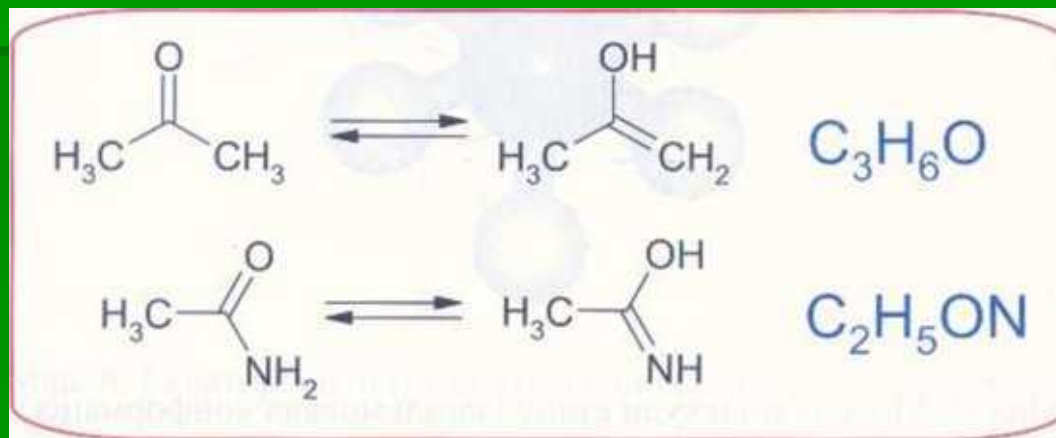
1) Кето-енольна

2) Нітро-аци-нітро таутомерія

3) Лактим-лактамна таутомерія

4) Азольна таутомерія

5) Імін-енамінна таутомерія 6) Нітрозо-оксимна таутомерія

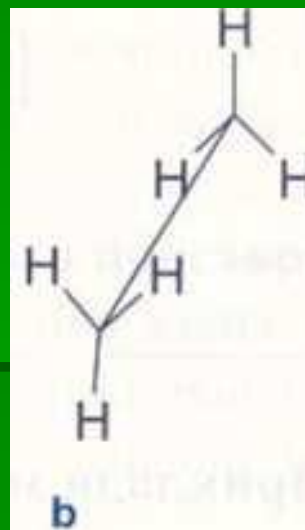
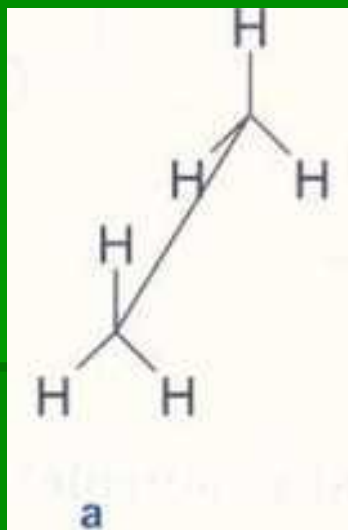


# Просторова ізомерія

У випадку просторової ізомерії порядок сполучення атомів у молекулі є однаковим. Такі ізомери різняться між собою різним розміщенням у просторі атомів та атомних груп. Просторову ізомерію поділяють на **конформаційну та конфігураційну**.

## Конформаційні ізомери

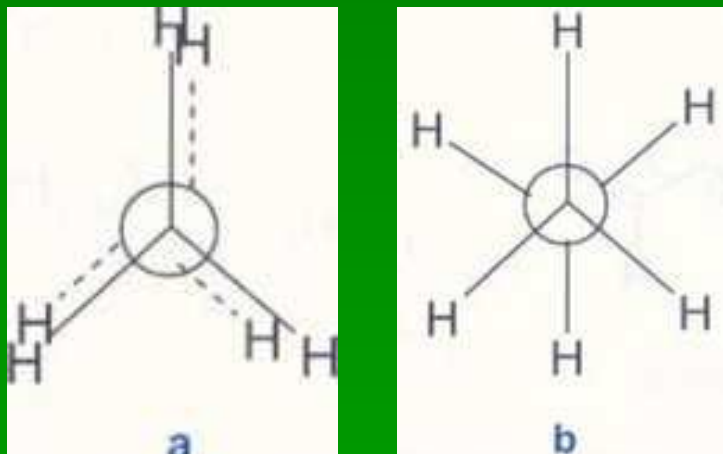
- **Конформацією** називають структури, які виникають в результаті обертання фрагментів молекули відносно поодинокого зв'язку.



а- затінена, б- загальмована

## Просторова ізомерія (конформаційні ізомери)

При повороті метильних груп етану утворюється безліч структур, граничними з яких є затінена і загальмована конформації. Для їх позначення використовують два способи написання - за допомогою *перспективних формул або проекцій Ньюмена*.

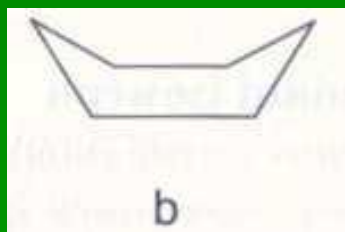
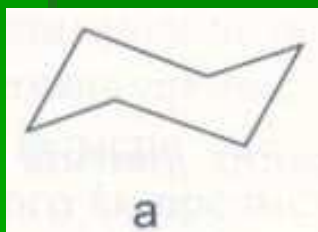


Проекції Ньюмена конформацій етану :  
а-затінена, б-загальмована

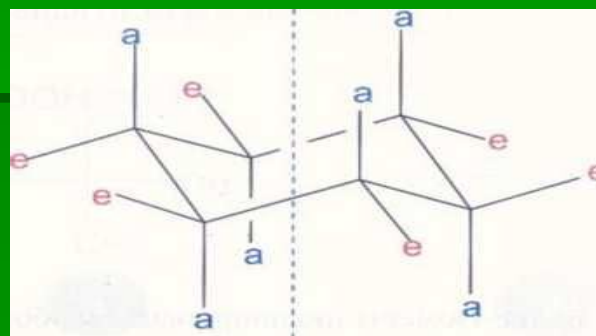
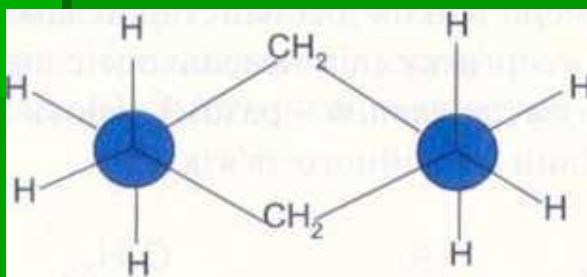
Для написання проекцій Ньюмена атом Карбону, який знаходиться ближче до спостерігача, позначають крапкою, а атом Карбону, що знаходиться далі від спостерігача – колом.

# Просторова ізомерія (конформаційні ізомери)

Конформаційні ізомери характерні і для деяких циклічних систем, наприклад, для циклогексану, який може існувати у формі „крісла” (а) та „ванни” (b):



Для зображення конформаційних форм циклогексану за допомогою проєкцій Ньюмена використовують ті ж прийоми, що і у випадку алканів. Шість С - Н зв'язків, які є паралельними до осі симетрії циклогексану, називають *аксіальними*, а інші шість зв'язків, розміщені до осі під кутом  $109^{\circ}28'$  називають *екваторіальними*.



Проекція Ньюмена циклогексану (конформація крісла): екваторіальні (e) та аксіальні (a) зв'язки циклогексану.



# Просторова ізомерія (конфігураційні ізомери)

- **Конфігурацією** називають певне розташування атомів і атомних груп довкола якогось елемента молекули. Найчастіше таким елементом молекули є подвійний зв'язок або асиметричний (хіральний) атом Карбону. За цією ознакою конфігураційні ізомери поділяють на два типи - **геометричні (цис-, транс-)** ізомери та **дзеркальні (оптичні)** ізомери.

**Геометричні ізомери** - ізомери, які виникають в результаті різного розташування атомів та атомних груп молекули відносно подвійного зв'язку.

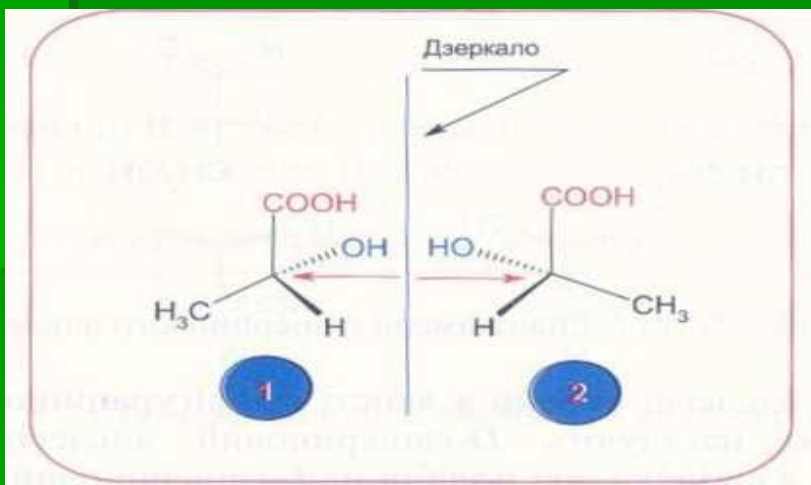


У тому випадку, коли при атомах Карбону подвійного зв'язку знаходяться чотири різних замісники, використовується **E-Z-номенклатура**. При цьому *E*-ізомерами називають ті ізомери в яких два найстарші замісники знаходяться по різні боки від площини подвійного зв'язку (від німецького слова *entgegen* напроти), а *Z*-ізомери (від німецького слова *zusammen* - разом) мають два найстарші замісники з одного боку відносно площини подвійного зв'язку.

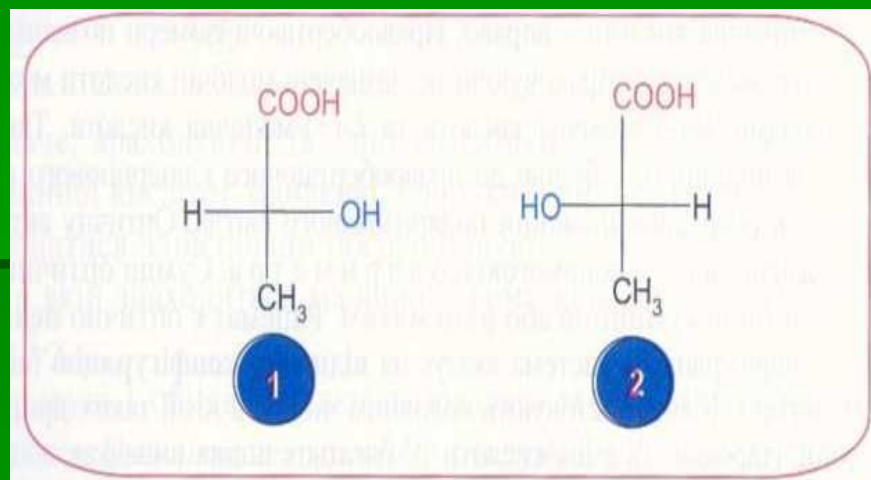
# Просторова ізомерія (дзеркальні ізомери )

• *Дзеркальні ізомери* - ізомери, що виникають в результаті різного розташування елементів молекули довколо **хірального атома Карбону**. **Хіральним атомом** називають такий атом, у якого всі чотири замісники різні. Його позначають зірочкою C\*.

Дзеркальні ізомери ще називають *енантіомерами*. Енантіомери відрізняються один від іншого як предмет і його дзеркальне відображення. Такі ізомери можна зобразити за допомогою стереохімічних формул, використовуючи для цього *клиновидні записи*.



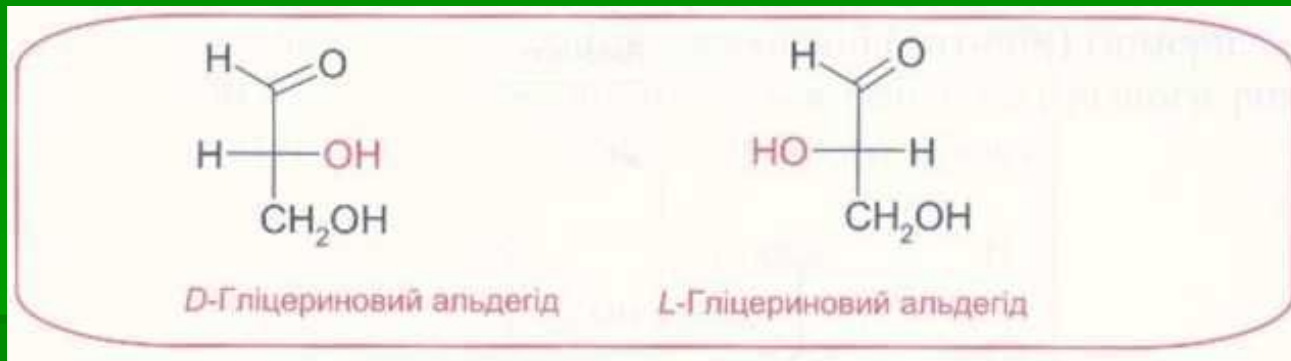
Дзеркальні ізомери молочної кислоти  
молочної кислоти



Проекції Фішера енантіомерів молекул

# Просторова ізомерія (оптична активність )

- Сполуки, які вміщують асиметричний атом Карбону є **оптично активними**.
- **Оптичною активністю** називають здатність речовини обертати на певний кут площину поляризованого світла. Наприклад, один з енантіомерів гліцеринового альдегіду обертає площину поляризованого світла **вправо**, тому його називають **D-гліцериновим альдегідом** ( від лат. *dextrum* правий), а інший енантіомер обертає площину поляризованого світла **вліво**. Це є **L-гліцериновий альдегід** (*laevus*-лівий). Ізомери D- і L-ряду називають **оптичними ізомерами** або **оптичними антиподами**.



# Просторова ізомерія (оптична активність )

Гліцериновий альдегід обрано в якості конфігураційного стандарту. Сполуки, які за будовою нагадують D-гліцериновий альдегід відносять до **D-стереохімічного ряду**, а сполуки, які подібні на L-гліцериновий альдегід належать до **L-стереохімічного ряду**. Конфігурація молекули необов'язково вказує на напрямок обертання площини поляризованого світла. Наприклад, D-молочна кислота обертає площину поляризованого світла вліво, а L-молочна кислота - вправо. **Правообертаючі ізомери позначають знаком (+), а лівообертаючі знаком (-)**. Враховуючи це, зазначені молочні кислоти можна охарактеризувати символами **D-(-)-молочна кислота** та **L-(+)-молочна кислота**. Таким чином, літера **D** вказує на подібність у будові до правообертаючого гліцеринового альдегіду, а знак **(-)** - напрямок обертання площини поляризованого світла. Оптичну активність визначають експериментально за допомогою поляриметра.

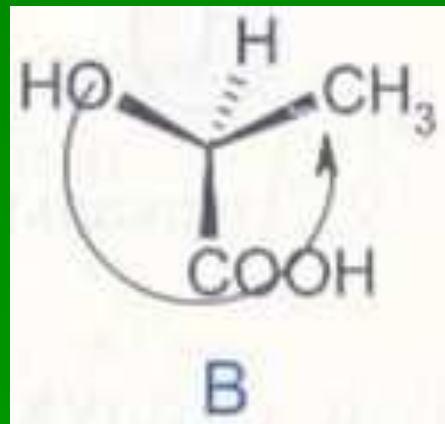
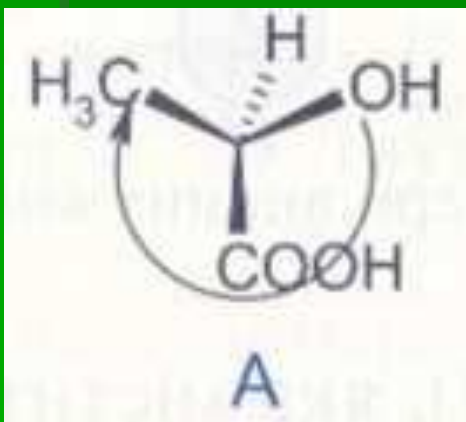


# Просторова ізомерія (*R*, *S*-конфігурації)

*D*- і *L*- Конфігураційна система вказує на **відносну конфігурацію** (відносно гліцеринового альдегіду). Її використовують головним чином в хімії таких природних сполук, як вуглеводи, гідрокси- та амінокислоти.

У багатьох інших випадках доцільніше використовувати більш загальний метод позначення конфігураційних ізомерів. Це так звана ***R*, *S*-конфігураційна система**. Вона вказує не на відносну, а на **абсолютну конфігурацію**.

Для цього чотири атоми або атомні групи, які знаходяться біля асиметричного атома, розміщують таким чином, щоб наймолодший з них був максимально віддалений від спостерігача, а інші три - до спостерігача. Потім проводять стрілку від найстаршого замісника по спадаючій до наймолодшого із цих трьох замісників. Якщо напрямок цієї стрілки співпадає з напрямком руху годинникової стрілки, то це *R*-ізомер (від лат. *rectus* правий), якщо проти годинникової стрілки, то це *S*-ізомер (від лат. *sinister* - лівий).

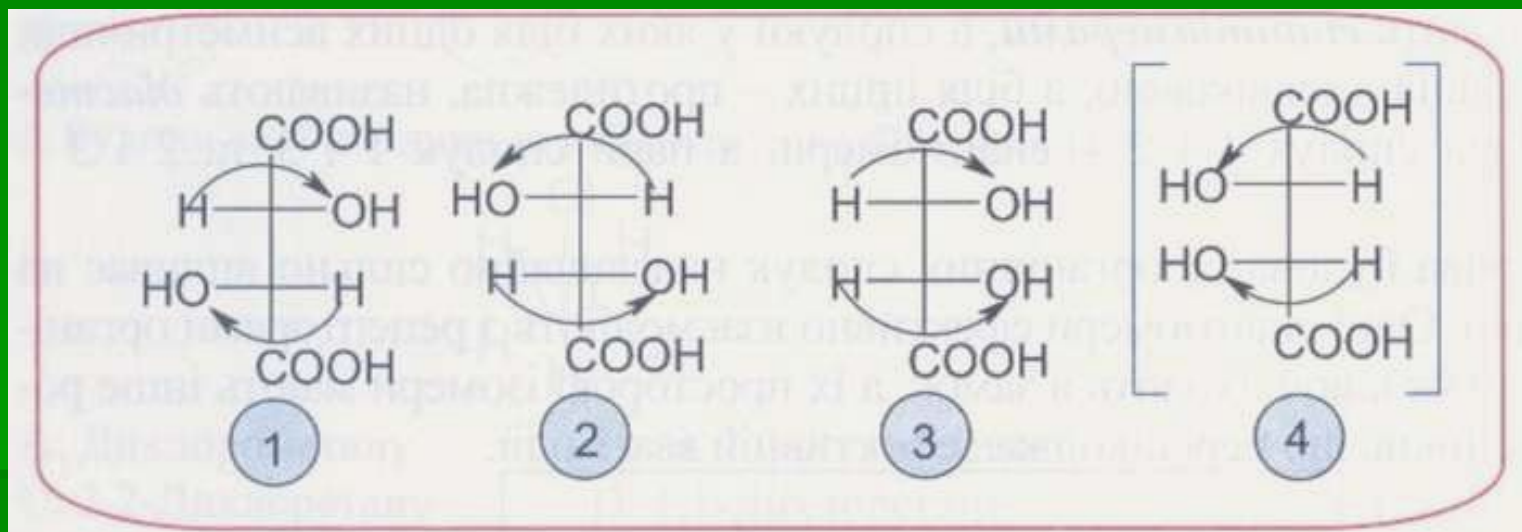


*R*-, *S*-ізомери молочної кислоти (A та B, відповідно)

# Просторова ізомерія

Кількість просторових ізомерів залежить від кількості асиметричних атомів Карбону. Ця залежність виражається формулою  $N=2^n$ , де  $N$ -кількість просторових ізомерів,  $n$ -кількість асиметричних атомів Карбону.

Виходячи із цього, наприклад, винна кислота повинна існувати у вигляді 4-х стереоізомерів.



1 – (+)-D-винна кислота; 2 – (-)-L-винна кислота; 3,4 – мезовинні кислоти

# Хімічний зв'язок в органічних молекулах

**Хімічний зв'язок** – взаємодія зовнішніх електронних орбіталей (валентних електронів атомів) і ядер атомів, яка обумовлює існування молекули або кристала.

Як правило атом приймаючи, віддаючи електрон або утворюючи загальну електронну пару, прагне придбати конфігурацію зовнішньої електронної оболонки яка аналогічна такої в інертних газів.

Для органічних молекул характерні наступні типи хімічних зв'язків:

- іонний зв'язок
- ковалентний зв'язок
- донорно - акцепторний зв'язок
- водневий зв'язок

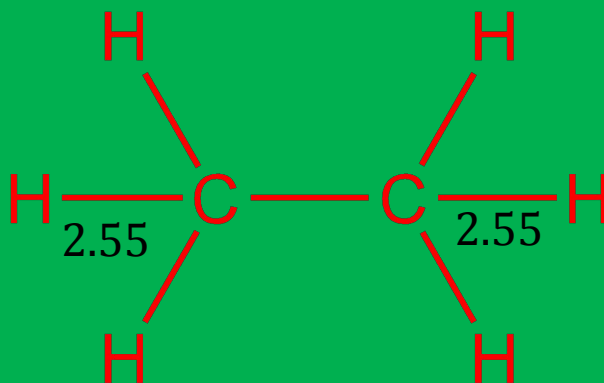
\*Найбільш характерним для органічних молекул є **ковалентний зв'язок**.

# Хімічний зв'язок в органічних молекулах

Ковалентний зв'язок - взаємодія атомів (атомних орбіталей), яка реалізується з утворенням загальної електронної пари (молекулярної орбіталі). Даний тип зв'язку утворюється поміж атомами (атомними орбіталями), які мають порівнянні значення електронегативності.

Ковалентний зв'язок є полярним або неполярним.

Неполярний ковалентний зв'язок виникає поміж атомами з подібним значенням електронегативності.

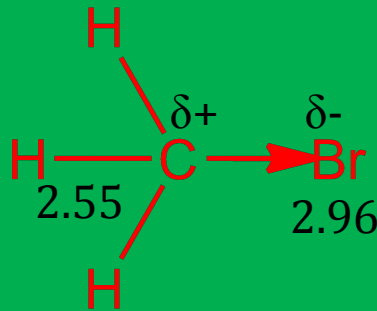


Електронегативність — фундаментальна хімічна властивість [атома](#), кількісна характеристика здатності атома в [молекулі](#) відтягувати на себе електронну густину.

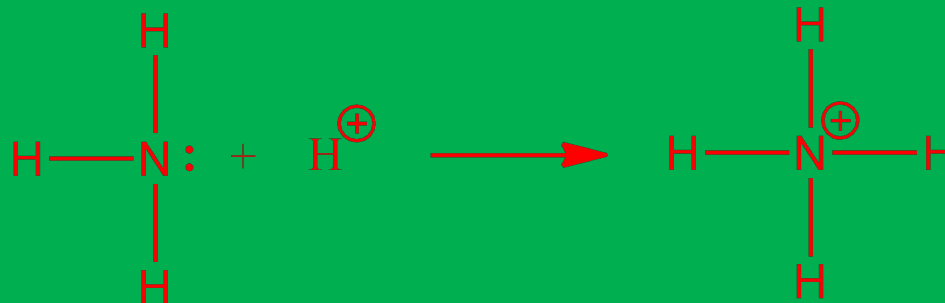


# Хімічний зв'язок в органічних молекулах

Ковалентний полярний зв'язок утворюється поміж атомами (АО), які мають різне значення електронегативності. В даному випадку відбувається зміщення електронної густини на більш електронегативного атома і звязані у молекулі атоми мають часткову відмінність у заряді.



Одним із підтипів ковалентного зв'язку є **донорно-акцепторний зв'язок**. Даний тип взаємодії обумовлений також наявністю загальної електронної пари (МО). В цьому випадку одним із атомів (донор) надає АО двома електронами, а інший атом (акцептор) вакантну АО.



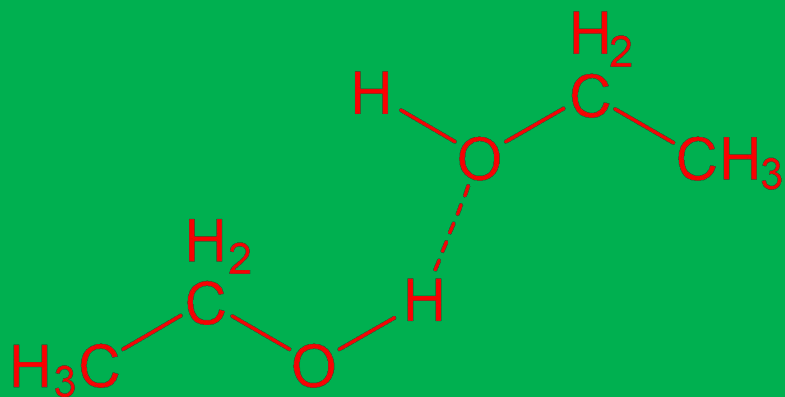
# Хімічний зв'язок в органічних молекулах

**Іонний зв'язок** – зв'язок поміж атомами (АО), які суттєво відрізняються за значеннями електронегативності. В даному випадку електрон менш електронегативного елемента (найчастіше це метал) повністю переходить до більш електронегативного елемента. Даний перехід електрона обумовлює позитивний заряд у менш електронегативного атома і негативний заряд у більш електронегативного. Таким чином, утворюється два іона з протилежним зарядом, між якими існує електровалентна взаємодія.

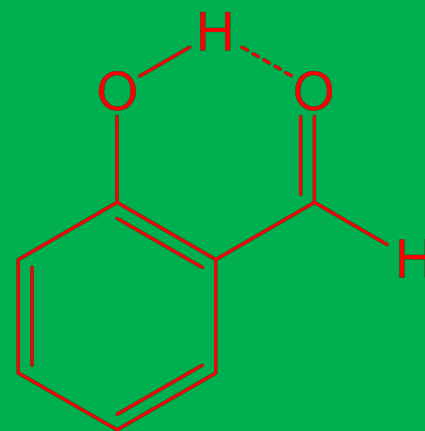


# Хімічний зв'язок в органічних молекулах

**Водневий зв'язок** – електростатична взаємодія поміж атомом Гідрогену, який зв'язаний сильно-полярним зв'язком з іншими атомами та електронними парами Оксигену, Флуору, Нітрогену, Хлору. Даний тип взаємодії є досить слабкою взаємодією. Водневий зв'язок може бути **міжмолекулярним** і **внутрішньомолекулярним**.

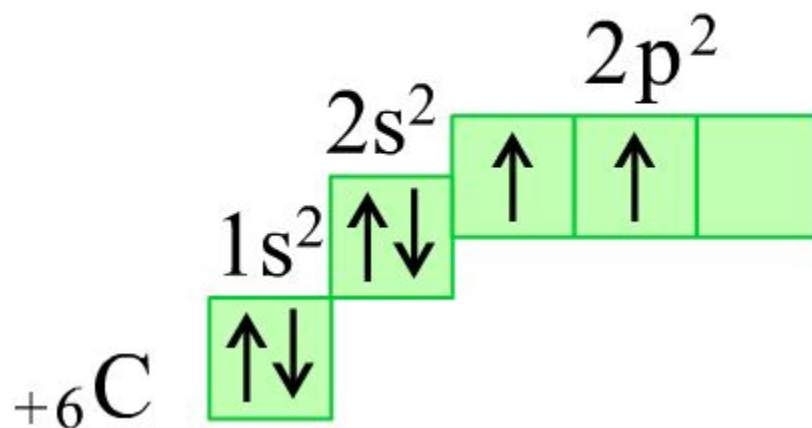


**Міжмолекулярний водневий зв'язок**  
(взаємодії поміж молекулами етилового спирта)



**Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок**  
(саліциловий альдегід)

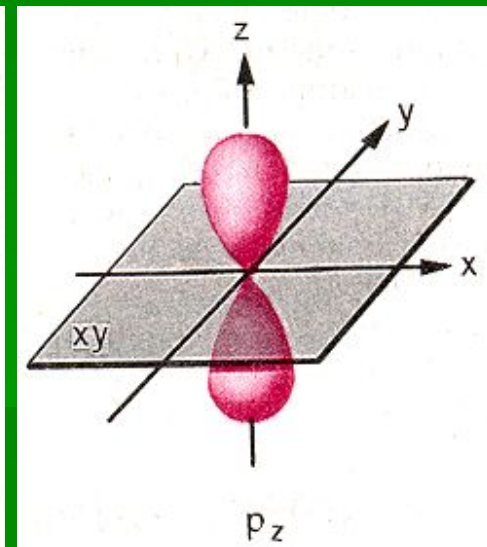
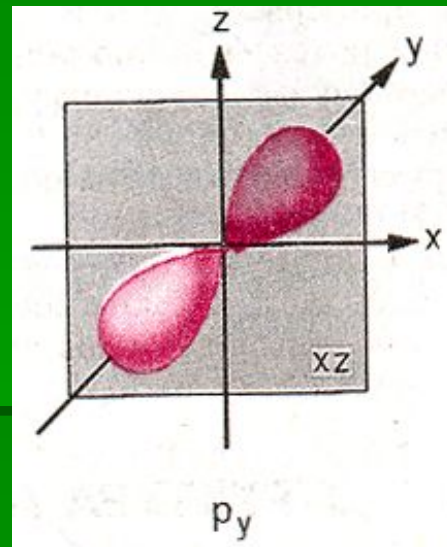
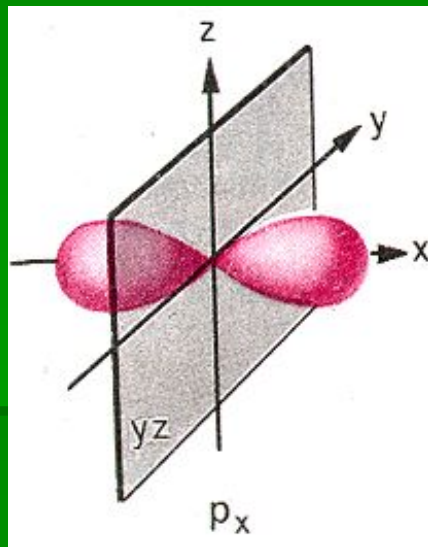
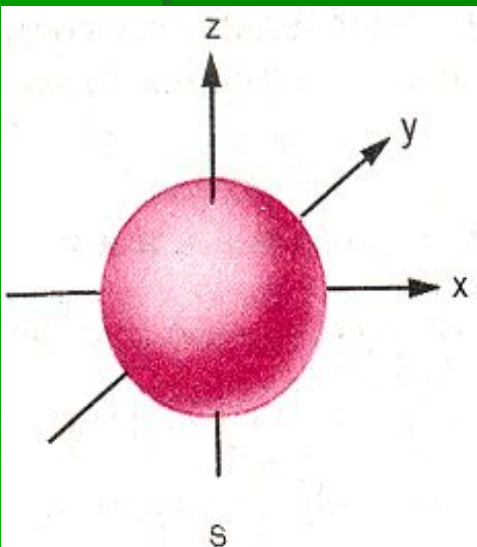
# Електронна структура атома Карбону в органічних сполуках



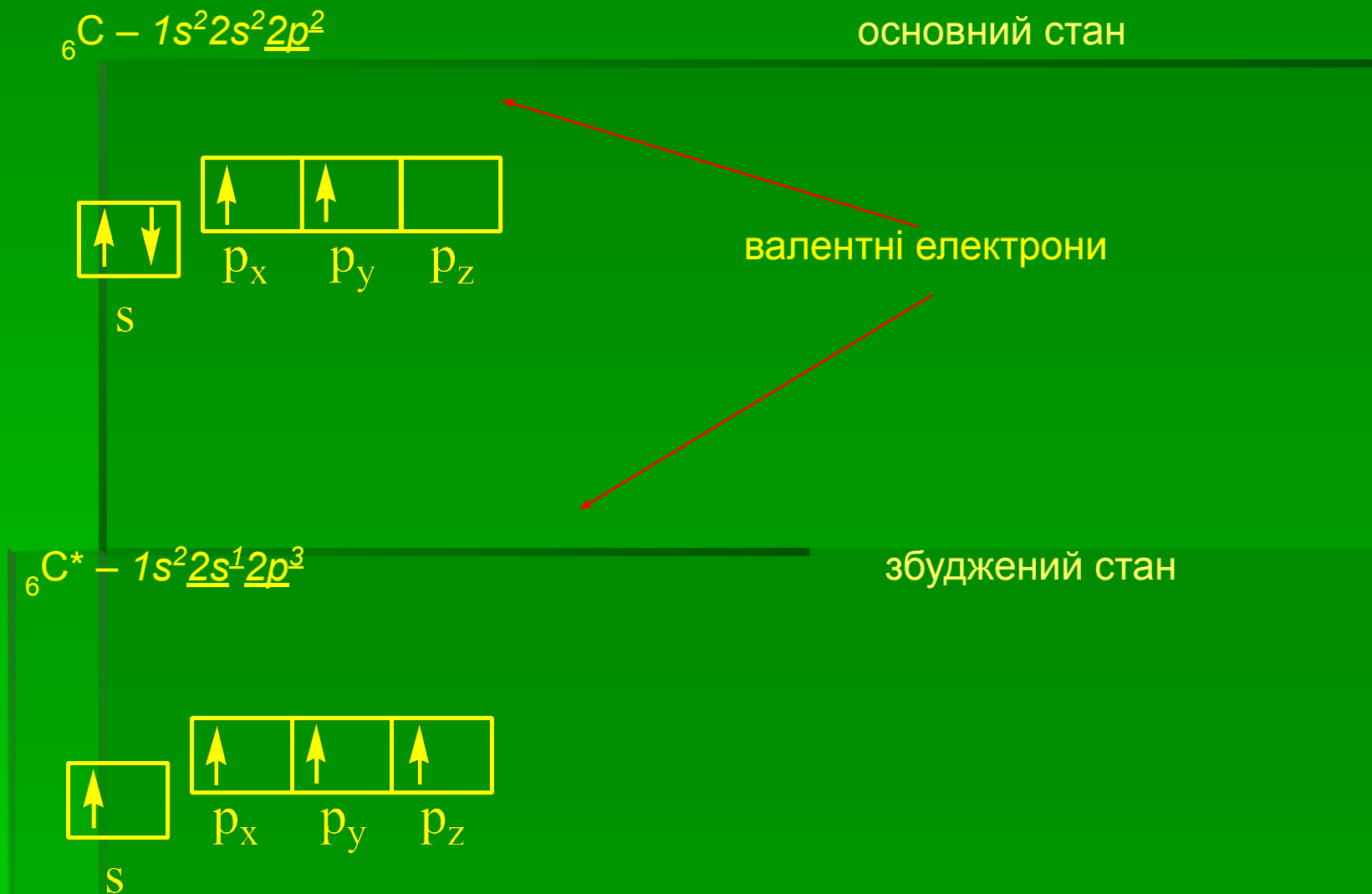
↑ электрон

# Гібридизація

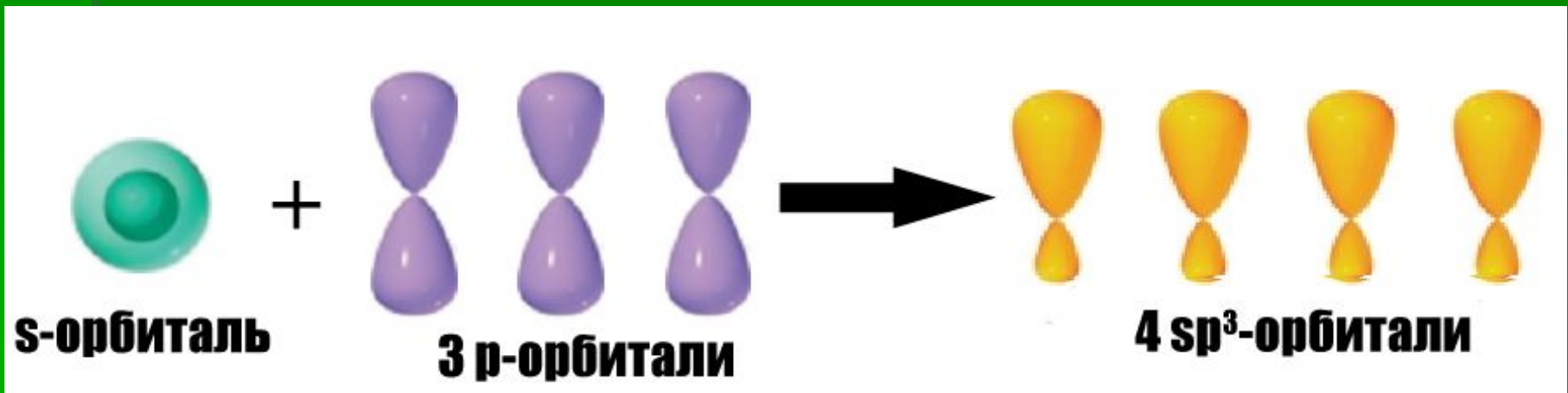
*Атомна орбіталь* — це частина простору, в якій ймовірність знаходження електрона максимальна



# ГІБРИДНІ СТАНИ АТОМА КАРБОНУ В ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛАХ



# Гібридні стани атома Карбону в органічних молекулах



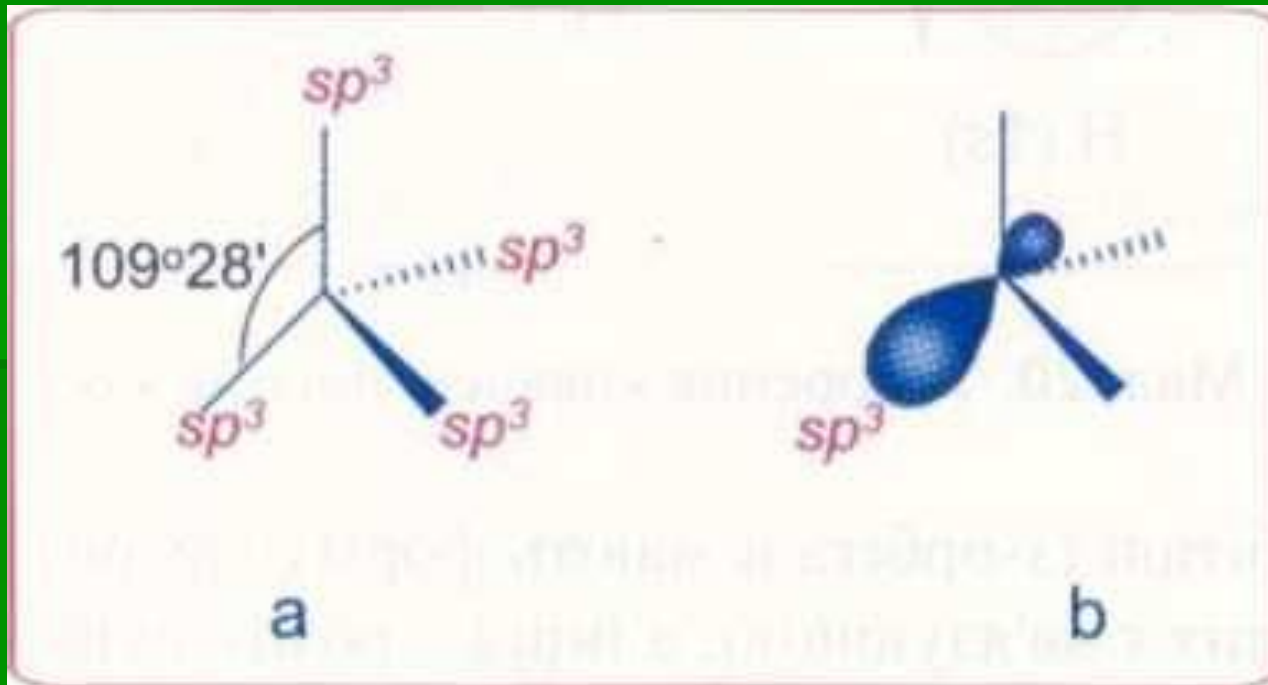
# Гібридні орбіталі і характер атомів Карбону

Стан атома Карбону	Орбіталі				Валентний стан атома Карбону	Тип гібридизації і будова молекули
	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$		
Збуджений, вихідний стан	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	—	—
Збуджений, в алканах	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	$2sp^3$	I	$(sp^3)$ Тетраедрична
Збуджений, в алкенах	$2sp^2$	$2sp^2$	$2sp^2$	$2p$	II	$(sp^2)$ Тригональна (площинна)
Збуджений, в алкінах	$2sp$	$2sp$	$2p$	$2p$	III	$(sp)$ Дигональна (лінійна)



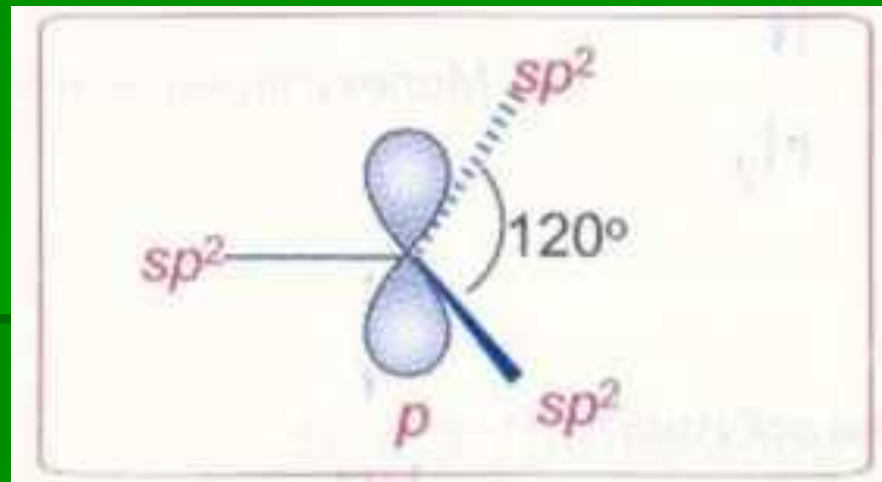
# $sp^3$ -Гібридні орбіталі атома Карбону

При  $sp^3$ -гібридизації  $2s$ -орбіталь гібридизується трьома  $p$ -орбіталями. При цьому утворюються чотири  $sp^3$ -гібридні орбіталі, на яких є по одному електрону. Гібридні орбіталі мають форму об'ємної спотвореної вісімки (несиметричної гантелі) і розташовані під кутом  $109^\circ 28'$ . Такий кут забезпечує максимальну відстань між орбіталями. На малюнку показана одна з  $sp^3$ -гібридних орбіталей.



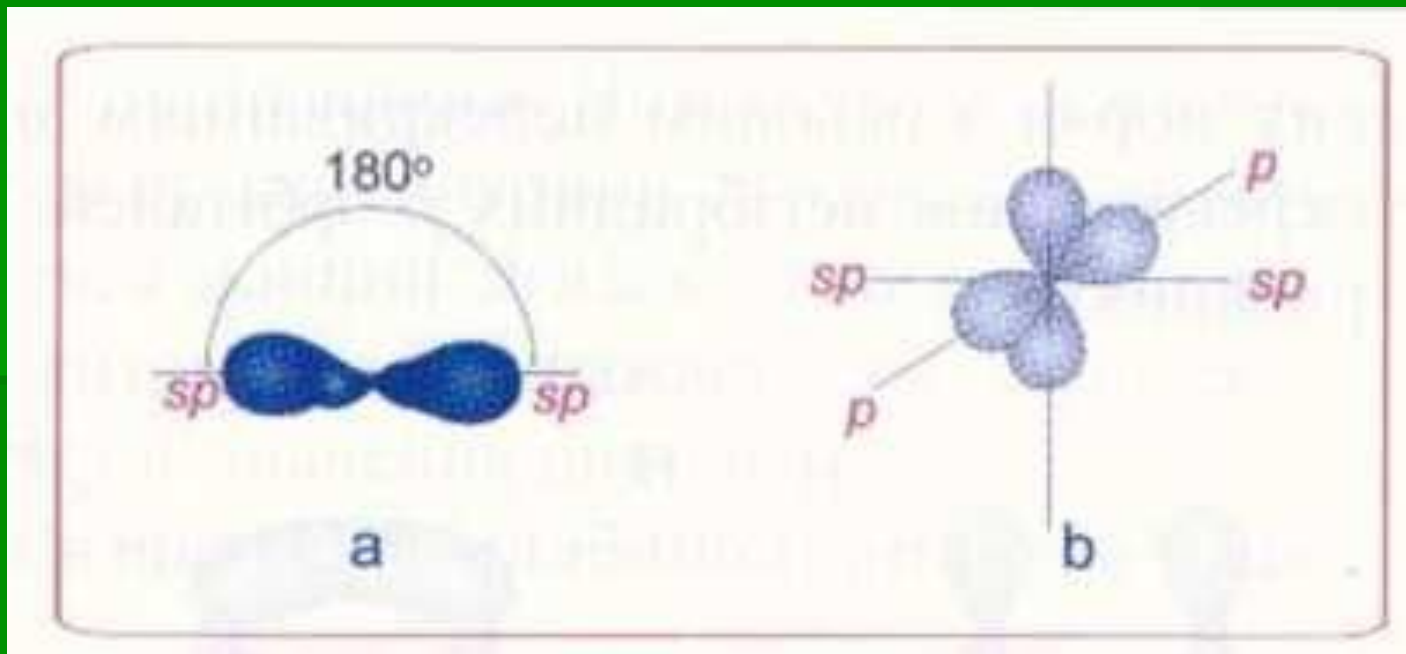
# $sp^2$ -Гібридні орбіталі атому Карбону

При  $sp^2$ -гібридизації 2s-орбіталь гібридується з двома p-орбітальями з утворенням трьох  $sp^2$ -гібридних орбіталей, на яких є по одному електрону. Валентні кути між  $sp^2$ -гібридними орбітальями становлять  $120^\circ$ . Негібридна p-орбіталь має форму симетричної гантелі і розташована перпендикулярно до площини, в якій знаходяться  $sp^2$ -гібридні орбіталі. У даному випадку вона містить один електрон.



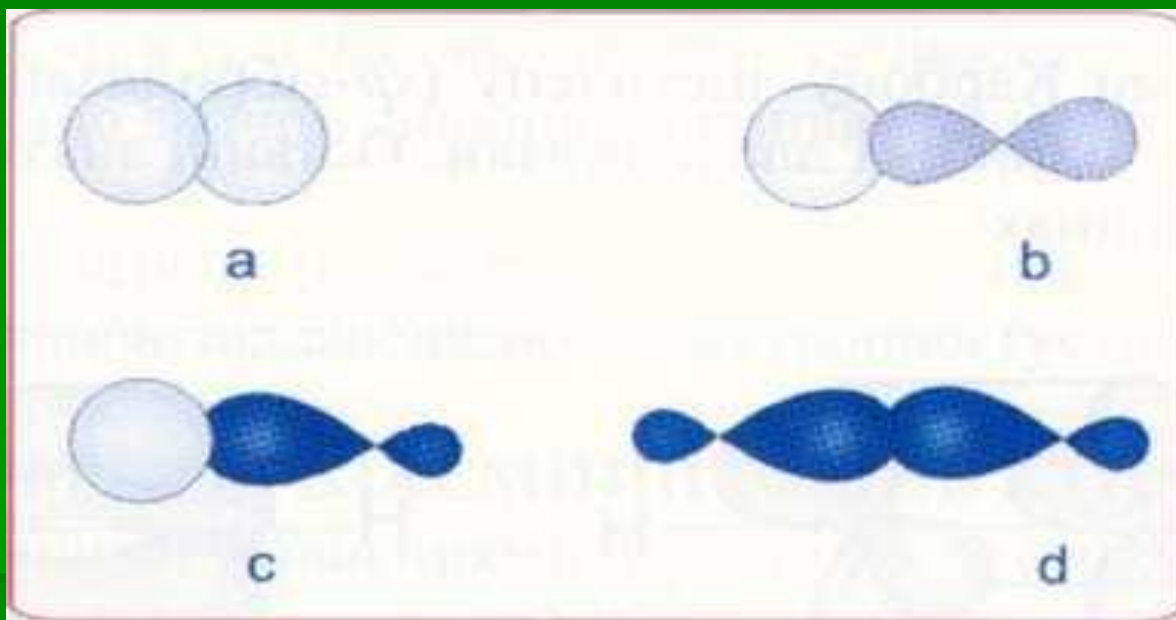
# *sp*-Гібридні орбіталі атому Карбону

При *sp*-гібридизації 2*s*-орбіталь гібридується з однією *p*-орбіталлю, що призводить до утворення двох *sp*-гібридних орбіталей, які мають по одному електрону і розміщені під кутом 180°. Дві негібридні *p*-орбіталі містять по одному електрону і розташовані у двох взаємно перпендикулярних площинах, які в свою чергу перпендикулярні до *sp*-орбіталей.



## Різні види перекривання орбіталей ( $\sigma$ -зв'язок)

Гібридні орбіталі при перекриванні між собою або при перекриванні з  $s$ -,  $p$ - або  $d$ -орбіталами утворюють  $\sigma$ -зв'язки:



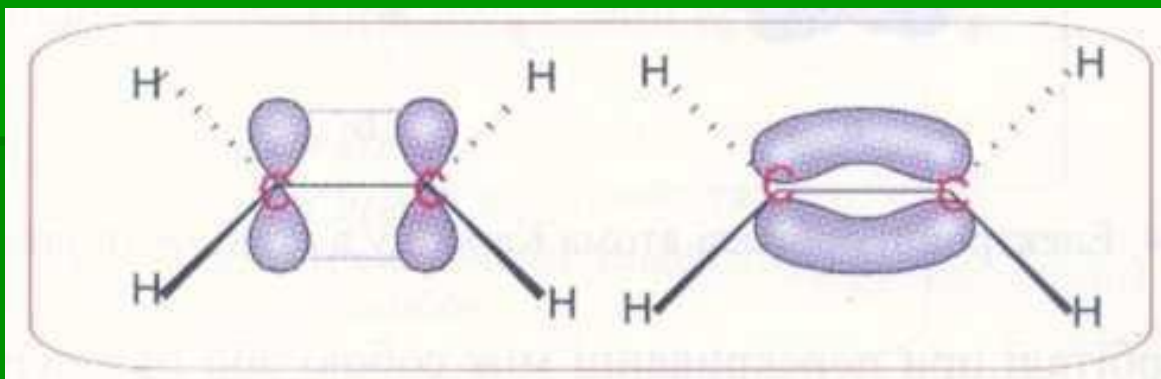
Різні варіанти перекривання атомних орбіталей при утворенні  $\sigma$ -зв'язків:  
а) перекривати двох  $s$ -орбіталей    б) перекривання  $s$ - і  $p$ -орбіталей  
є) перекривання гібридної орбіталі з  $s$ -орбітальною  
д) перекривання двох гібридних орбіталей

# Різні види перекривання орбіталей (π-зв'язки)

$sp^3$ -Гібридні атоми Карбону утворюють лише  $\sigma$ -зв'язки,  $sp^2$  -і  $sp$ -гібридні атоми утворюють як  $\sigma$ -, так і  $\pi$ - зв'язки.

За кратністю зв'язки поділяють на *одинарні, подвійні та потрійні*. Два останні типи зв'язку відносять до кратних зв'язків. Одинарні зв'язки містяться в насичених сполуках, а кратні в ненасичених. Для насичених сполук характерні лише  $\sigma$ -зв'язки, а для ненасичених  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язки.

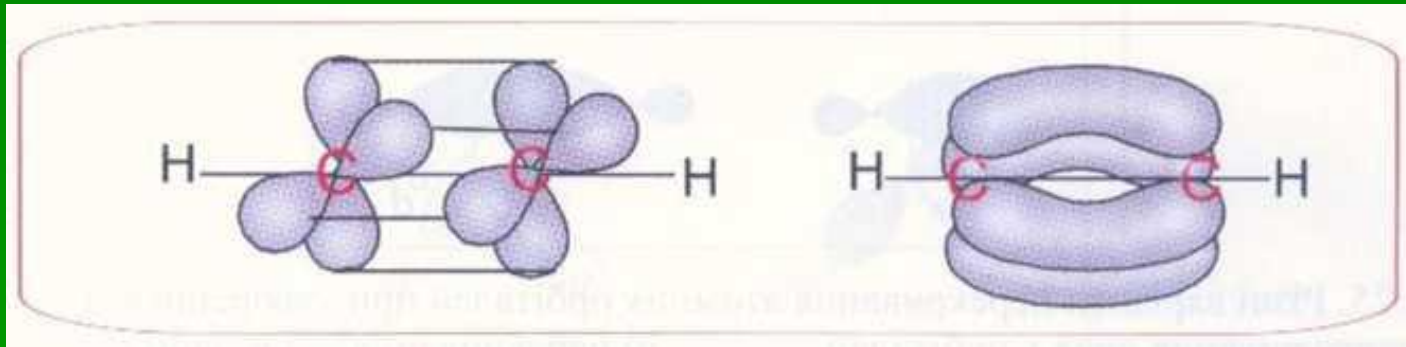
У молекулі етилену поряд з осовим перекриванням  $sp^2$ -атомних орбіталей має місце також бокове перекривання негібридних  $p$ -орбіталей, яке зумовлює виникнення  $\pi$ -зв'язку ( $\pi$ -перекривання)



**π** - зв'язок

# Різні види перекривання орбіталей ( $\pi$ -зв'язки)

Аналогічно атоми Карбону ацетилену ( $sp$ -гібридизація) утворюють між собою потрійний зв'язок - один  $\sigma$  і два  $\pi$ -зв'язки. Останні знаходяться у двох взаємно перпендикулярних площинах:



# Характеристики ковалентних зв'язків

Кожен ковалентний зв'язок має свої характеристики. До найбільш важливих з них відносять: **довжину** зв'язку, **енергію** зв'язку, **полярність** зв'язку та **поляризованість** зв'язку.

**Довжина** зв'язку - відстань між ядрами сусідніх атомів. Із збільшенням кратності довжина зв'язку зменшується. Так, наприклад, поодинокий зв'язок має довжину 1,54 А, подвійний - 1,34 А, потрійний - 1,21 А.

**Енергія** зв'язку - кількість енергії, що виділяється при його утворенні. Енергія зв'язку виражається в кілоджоулях (кДж/моль) або кілокалоріях (ккал/моль) і характеризує міцність зв'язку.

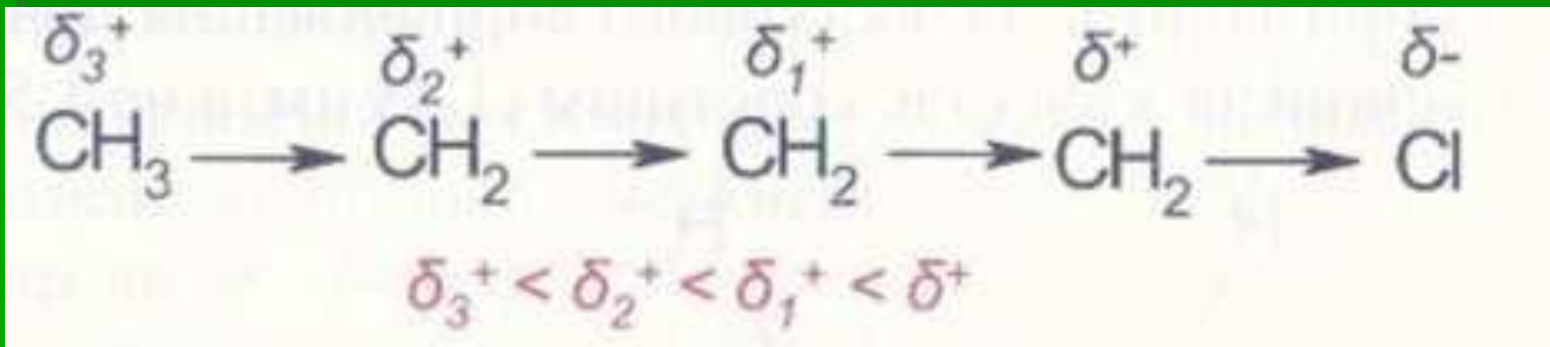
**Полярність** зв'язку - нерівномірний розподіл електронної густини між двома сусідніми атомами, які значно відрізняються своєю електронегативністю.

**Поляризуємість** зв'язку - зміщення електронної густини під дією зовнішніх факторів, наприклад, зарядженої частинки. Поляризуємість зв'язку є ступенем рухливості електронів. Із збільшенням атомного радіуса зростає поляризуємість електронів. Тому поляризуємість зв'язку Карбон - галоген збільшується в такій послідовності:  $C-F < C-Cl < C-Br < C-I$ , в той час, як полярність зростає у зворотньому напрямку. Поляризуємість електронів значно сильніше впливає на реакційну здатність сполуки, ніж полярність. 55

# Електронні ефекти . Взаємний вплив атомів в молекулі

За сучасними теоретичними уявленнями реакційна здатність органічних молекул зумовлена зміщенням та рухливістю електронних хмаринок, що утворюють ковалентний зв'язок. В органічній хімії розрізняють два типи зміщень електронів: а) **електронні зміщення**, що відбуваються в системі  $\sigma$ -зв'язків, б) **електронні зміщення**, які передаються системою  $\pi$ -зв'язків. У першому випадку має місце так званий **індукційний** ефект, у другому - **мезомерний**.

**Індукційний ефект** - це перерозподіл електронної густини (поляризація), який виникає в результаті різниці електронегативностей між атомами молекули у ланцюгу  $\sigma$ -зв'язку. Через слабку поляризованість  $\sigma$ -ЗВ'ЯЗКІВ індукційний ефект швидко згасає і через 3-4 зв'язки він майже не проявляється.





# Електронні ефекти . Взаємний вплив атомів в молекулі

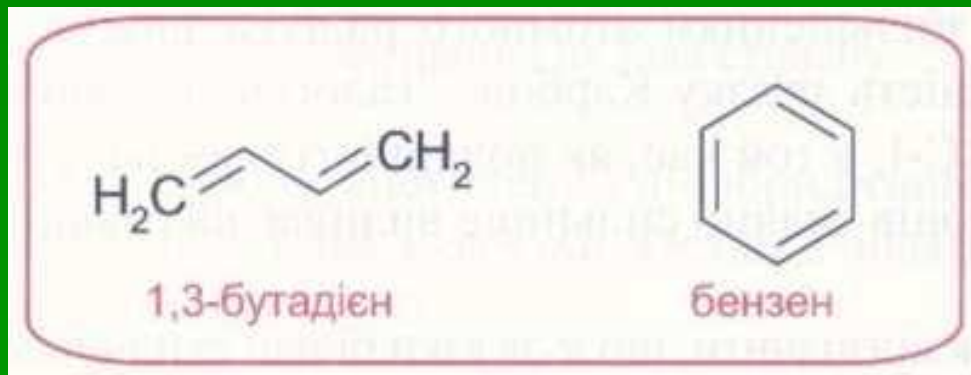
Індукційний ефект позначають літерою  $I$ , а графічно - прямого стрілкою  $\rightarrow$ . Індукційний ефект буває позитивним ( $+I$ ) і негативним ( $-I$ ). Атоми або групи атомів, які притягують до себе електрони мають  $-I$ -ефект, а замісники, які відштовхують від себе електрони мають  $+I$ -ефект. Позитивний індукційний ефект мають алкільні радикали ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - і т.д.). Всі інші замісники, зв'язані з атомом Карбону, мають негативний індукційний ефект.

# Електронні ефекти . Взаємний вплив атомів в молекулі

Мезомерним ефектом називають перерозподіл електронної густини вздовж спряженої системи.

До спряжених систем належать молекули органічних сполук, у яких чергуються подвійні та поодинокі зв'язки або коли поряд з подвійним зв'язком розміщений атом, що має на  $p$ -орбіталі неподілену пару електронів. У першому випадку має місце  $\pi$ ,  $\pi$ -спряження, а у другому –  $p$ ,  $\pi$ -спряження. Спряжені системи бувають з *відкритим* і *замкненим* ланцюгом спряження. Прикладом таких сполук є 1,3-бутадієн і бензен.

У молекулах цих сполук атоми Карбону перебувають в стані  $sp^2$ -гібридизації, і за рахунок негібридних  $p$ -орбіталей утворюють  $\pi$ -зв'язки, які взаємно перекриваються між собою і формують єдину електронну хмаринку, тобто має місце спряження.



# Електронні ефекти . Взаємний вплив атомів в молекулі

Існує два види мезомерного ефекту - позитивний мезомерний ефект (+M) і негативний мезомерний ефект (-M).

Позитивний мезомерний ефект проявляють замісники, які надають р-електрони у спряжену систему. До них належать: -O, -S, -NH<sub>2</sub>, -OH, -OR, Hal (галогени) та інші замісники, які мають негативний заряд або неподілену пару електронів.

Негативний мезомерний ефект мають замісники, які відтягують на себе π-електронну густину із спряженої системи. До них відносять замісники, що мають кратні зв'язки між атомами з різною електронегативністю: -NO<sub>2</sub>; -SO<sub>3</sub>H; >C=O; -COOH та інші.

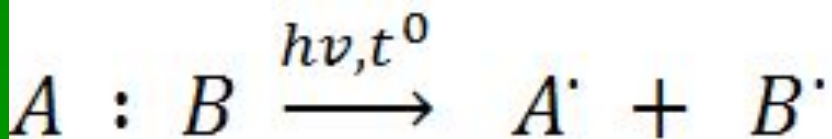
Мезомерний ефект графічно позначається зігнутою стрілочкою, яка показує напрямок зміщення електронів .

На відміну від індукційного ефекту, мезомерний ефект не згасає. Він передається повністю, незалежно від довжини ланцюга спряження.

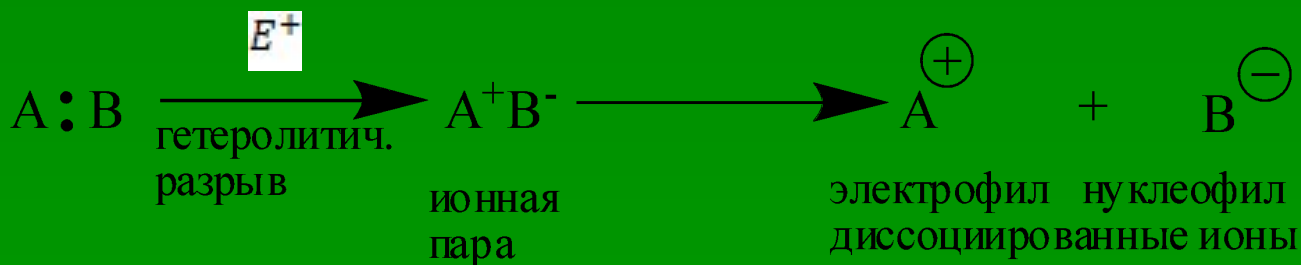
В залежності від способу розриву та утворення хімічних зв'язків у молекулах, **органічні реакції** діляться на:

- а) гомолітичні
- б) гетеролітичні
- в) молекулярні

**Гомолітичні або вільно-радикальні реакції** реалізуються через гомолітичний розрив зв'язку, тобто у кожного атому залишається по одному електрону – утворюються радикали. Гомолітичний розрив можливий за високих температур або дії кванта світла.



**Гетеролітичні або іонні реакції** протікають таким чином, що пара зв'язуючих електронів залишається у одного із атомів і утворюються іони. Частинка з електронною парою називається нуклеофільною і має негативний заряд (-). Частинка без електронної пари називається електрофільною і має позитивний (+).

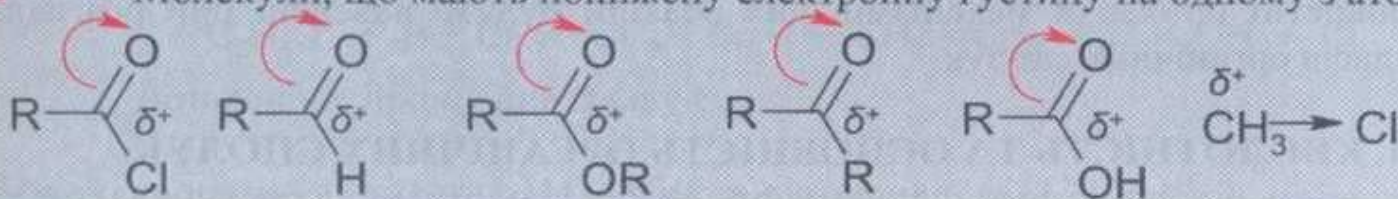


**Нуклеофіли – реагенти, які негативно заряджені, мають насичений електроннами центр або підвищену електронну густину .**

- Аніони:  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{HS}^-$ , *Hal*<sup>-</sup> та інші аніони
- Нейтральні молекули з неподіленими парами електронів:  $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\ddot{\text{N}}\text{H}_2\text{-R}$ ,  $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$ ,  $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H}$  та ін
- Молекули з підвищеною електронною густиною (містять  $\pi$ -зв'язки)

**Електрофіли – реагенти, які позитивно заряджені, нейтральні молекули з вакантною орбіталлю або з пониженою електронною густиною.**

- Катіони:  $\text{H}^+$  (протон),  $\text{HSO}_3^+$  (йон гідрогенсульфонію),  $\text{NO}_2^+$  (йон нітронію),  $\text{NO}^+$  (йон нітрозонію) та інші катіони
- Нейтральні молекули, що мають вакантну орбіталь:  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$  (кислоти Льюїса),  $\text{SO}_3$
- Молекули, що мають понижено електронну густину на одному з атомів:



# Поняття про механізми хімічних реакцій

**Механізмом реакції** називають сукупність елементарних (простих) стадій і яких складається ця реакція.

Хімічну реакцію можна розглядати як **взаємодію реагента і субстрата**. Реагент відрізняється від субстрата більшою енергією. Найвищу енергію мають **вільні радикали** та **заряджені частинки**, потім ідуть **сполуки з неподіленими парами електронів**, за ними - **сполуки із зміщеною електронною густиною**, а найменшу енергію мають **неполярні молекули**. Реагент має простішу структуру, ніж субстрат.

Механізм реакції найчастіше включає такі стадії: активація реагенту з утворенням **електрофіла, нуклеофіла або вільного радикалу**. Для активації реагента потрібен, як правило, каталізатор. У другій стадії відбувається взаємодія активованого реагенту із субстратом. При цьому утворюються проміжні частинки (**інтермедіати**). До останніх належать  **$\pi$ -комплекси,  $\sigma$ -комплекси (карбокатиони), карбаніони, чи нові вільні радикали**. На кінцевій стадії проходить приєднання або відщеплення до (від) утвореного у другій стадії інтермедіату якоїсь частинки з формуванням кінцевого продукту реакції. Якщо реагент при активації генерує **нуклеофіл**, то це - **нуклеофільні реакції**. Їх позначають літерою  $N$ -**(в індексі)**. У випадку, коли реагент генерує **електрофіл**, реакції належать до **електрофільних ( $E$ )** ■ Аналогічно можна сказати і про **вільнорадикальні реакції ( $R$ )**.

# Найбільш поширеній в органічній хімії реакції

$S_R$  – заміщення радикальне;

$S_N$  – заміщення нуклеофільне;

$S_E$  – заміщення електрофільне;

$A_E$  – приєднання електрофільне;

$A_N$  – приєднання нуклеофільне