

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов

**ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.**

**ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

**ЧАСТИНА 1. ОСНОВНІ КЛАСИ ТА БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК**

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня магістра  
за освітньою програмою «Інженерна екологія та ресурсозбереження»  
спеціальності 101 «Екологія»*

Київ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2020

Рецензент Чумак Віталій Лукич, д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету

Відповідальний редактор Ткачук Костянтин Костянтинович, д-р техн. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від 31.01.2020 р.)  
за поданням Вченої ради Інституту енергозбереження та енергоменеджменту  
(протокол № 6 від 25 листопада 2019 р.)*

Електронне мережне навчальне видання

*Василькевич Олександр Іванович, канд. хім. наук, доц.*

*Кофанова Олена Вікторівна, канд. хім. наук, д-р пед. наук, проф.*

*Кофанов Олексій Євгенович, канд. тех. наук, канд. екон. наук, ст. викл.*

## ХІМІЯ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

### ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

#### ЧАСТИНА 1. ОСНОВНІ КЛАСИ ТА БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Хімія навколишнього середовища. Хімія органічних сполук : у 3-х частинах. Частина 1. Основні класи та будова органічних сполук [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 101«Екологія» / О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 1,80 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 92 с.

У навчальному посібнику приділена увага роз'ясненню основ утворення хімічного зв'язку в органічних сполуках, розглянуто класи органічних речовин, їх хімічні властивості тощо. Зроблено висновки щодо токсичності певних сполук, її залежності від концентрації речовини в певному середовищі, а також від будови речовини та наявності (відсутності) певних функціональних груп.

Навчальне видання призначене для студентів спеціальності 101 «Екологія», 184 «Гірництво» та студентів інших технічних спеціальностей.

© О. І. Василькевич, О. В. Кофанова, О. Є. Кофанов, 2020

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020

## ЗМІСТ

ВСТУП"	6
РОЗДІЛ 1. БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	9
1.1 Класичні електронні теорії хімічного зв'язку. Типи зв'язків	9
1.2 Квантово-хімічні теорії зв'язку	11
1.3 Основні характеристики ковалентного зв'язку	17
1.4 Просторова будова органічних сполук. Ізомерія	21
1.4.1 Структурна ізомерія	22
1.4.2 Стереοізомерія	23
1.4.2.1 Енантіοмерія	23
1.4.2.2 $\sigma$ -Діастереοізомерія	25
1.4.2.3 $\pi$ -Діастереοізомерія (геометрична або цис-, трансізомерія)	25
1.4.2.4 Конформаційна ізомерія	27
1.5 Взаємний вплив атомів у молекулі	28
1.5.1 Індукційний ефект	29
1.5.2 Мезοмерний ефект	30
РОЗДІЛ 2. КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	33
2.1 Класифікація органічних сполук	33
2.2 Номенклатура органічних сполук	34
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	38
3.1 Типи органічних реакцій і реагенти	38
3.2 Кислотність і основність органічних сполук	40
Розділ 4. АЛКАНИ	44
4.1 Номенклатура	44

4.2 Способи одержання	46
4.2.1 Промислові	46
4.2.2 Лабораторні	47
4.3 Фізичні властивості	48
4.4 Хімічні властивості	48
4.5 Застосування алканів	54
<b>РОЗДІЛ 5. АЛКЕНИ</b>	<b>55</b>
5.1 Номенклатура, будова, ізомерія	55
5.2 Методи одержання	57
5.2.1 Промислові	57
5.2.2 Лабораторні	58
5.3 Фізичні властивості	61
5.4 Хімічні властивості	61
5.5 Промислове використання етилену і пропілену	70
<b>Розділ 6. АЛКІНИ</b>	<b>71</b>
6.1 Номенклатура, ізомерія	71
6.2 Методи одержання	71
6.2.1 Промислові методи одержання ацетилену	71
6.2.2 Лабораторні методи одержання алкінів	72
6.3 Фізичні властивості	73
6.4 Хімічні властивості	73
6.4.1 Реакції приєднання	73
6.4.2. Димеризація, циклоолігомеризація, полімеризація	75
6.4.3 Реакції заміщення	76
6.4.4 Окиснення	78
6.5 Застосування ацетилену	79

Розділ 7. АЛКАДІЄНИ	80
7.1. Номенклатура, ізомерія, фізичні властивості	80
7.2. Методи одержання	81
7.2.1. Дивініл	81
7.2.2. Ізопрен	83
7.3. Хімічні властивості	85
ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА	88
ДОДАТКИ	89

## ВСТУП

Органічна хімія вивчає будову, властивості та перетворення органічних речовин як у природі, так і у техногенному середовищі. Людству органічні речовини відомі упродовж багатьох століть. З рослинного і тваринного світу отримували такі речовини, як цукор, оцет, різноманітні барвники (індиго, пурпур, марена, шафран), оливкову, рицинову, трояндову та інші олії, гас, мила тощо. Однак, у період алхімії (до XVI ст.) кількість індивідуальних речовин була незначною.

У період так званої ятрохімії (лікарняна хімія, XVI–XVIII ст.) під впливом ідей Парацельса, який вважав метою хімії пошук ліків, а не золота, стали відомими такі органічні речовини, як діетиловий або "сірчаний" етер, алкалоїди опію і колхіцин, тартрат Натрію і Калію (сегнетова сіль), бурштинова та інші органічні кислоти. Значний внесок у відкриття нових органічних сполук зробив Шеєле (1742–1786 рр.); до нього органічні речовини систематично не вивчались. Шеєле одержав винну, бензойну, молочну, щавлеву, цитринову, галову, слизову кислоти, естери (складні ефіри) оцтової і бензойної кислот з етиловим спиртом (етанолом), а також багатоатомний спирт гліцерин.

Хіміки того часу розділяли органічні речовини на рослинні й тваринні, причому Лавуазьє (1743–1794 рр.) на основі аналізів органічних сполук зробив висновок, що рослинні речовини містять, як правило, Карбон, Гідроген і Оксиген, а тваринні, крім цих хімічних елементів, містять ще і Нітроген, а інколи й Фосфор. Пізніше було показано, що між речовинами рослинного і тваринного походження немає значної різниці, а, отже, їх можна об'єднати загальним поняттям "органічні сполуки".

Термін "Органічна хімія" було вперше введено шведським хіміком Берцеліусом (1779–1848 рр.), який виділив у своєму курсі хімії спеціальну главу під такою назвою. Органічну хімію він визначив як хімію рослинних і

тваринних речовин або речовин, що утворюються під впливом "життєвої сили" (vis vitatis).

Берцеліус вважав (згідно з теорією віталізму), що нові органічні речовини можна одержати тільки з речовин рослинного й тваринного походження, тобто їх не можна отримати із простих неорганічних речовин. Проте вже у 1824 р. німецький хімік Велер (учень Берцеліуса) синтезував щавлеву кислоту (типова сполука рослинного походження; міститься у водоростях, грибах, папороті, щавлі тощо) нагріванням з водою "неорганічного газу диціану", а у 1828 р. отримав органічну сполуку тваринного походження – карбамід (сечовину) нагріванням ціанату амонію.

Проте ані Велер, ані Берцеліус не надали принципового значення результату першої роботи, тоді як друга робота привернула широку увагу хіміків, і органічний синтез став швидко розвиватися. У 1845 р. Кольбе отримав оцтову кислоту, використовуючи деревне вугілля, сірку, хлор і воду. Було також синтезовано низку органічних кислот, які раніше отримували тільки з рослин. У 50–60-ті роки XIX ст. Бертло синтезував мурашину (метанову) кислоту, етанол, метан, бензол(бензен), ацетилен і жири з гліцерину і кислот, а у 1861 р. Бутлеров отримав прості вуглеводи з формальдегіду.

У другій половині XIX ст. органічна хімія оформилась як самостійна наука, однак умовний поділ хімії на неорганічну й органічну залишився. Основним критерієм поділу став склад речовин. Саме в цей час органічну хімію визначають як хімію сполук Карбону, а предметом неорганічної хімії є вивчення властивостей всіх інших елементів і їх сполук (Гмелін 1848 р., Кекуле 1851 р.). Це визначення було недосконалим, оскільки такі речовини, як, наприклад, сода, поташ, карбон(IV) сульфід (сірковуглець), карбіди металів, оксиди Карбону, карбонатна (вугільна) кислота, а також і сам Карбон у його різних алотропних формах розглядається в неорганічній хімії.

Більш точно визначення надав Шорлеммер (1889 р.): органічна хімія – це хімія вуглеводнів та їх похідних. Таке визначення також не ставить стіну між неорганічними і органічними речовинами, оскільки, наприклад, оксиди

Карбону, які відносять до неорганічних сполук, можна розглядати і як похідні метану.

Серед хімічних елементів, що входять, поряд з Карбоном, до складу органічних сполук, Гідроген відіграє унікальну роль (Додаток А). Зокрема, на основі сполук Гідрогену з Карбоном (вуглеводнів) шляхом реакції заміщення Гідрогену іншими елементами чи групами елементів можна утворити безліч нових органічних сполук. Сьогодні відомо більше десяти мільйонів органічних сполук, тоді як неорганічних – близько 700 тисяч. Органічна хімія стає фундаментом нових розділів хімії – геохімії навколишнього середовища, фізичної органічної хімії, хімії природних сполук, у тому числі й високомолекулярних, біоорганічної хімії, хімії елементних сполук, а також основою для розвитку промислової органічної хімії, різних аспектів прикладної та "зеленої" хімії.

Отже, у навчальному посібнику приділена увага роз'ясненню основ утворення хімічного зв'язку в органічних сполуках, розглянуто класи органічних речовин, їх хімічні властивості тощо. Зроблено висновки щодо токсичності певних сполук, її залежності від концентрації речовини в певному середовищі, а також від будови речовини та наявності (відсутності) певних функціональних груп.

Навчальне видання призначене для студентів спеціальності 101 «Екологія», які вивчають курс "Хімія навколишнього середовища", а також для студентів спеціальності 184 "Гірництво", інших технічних спеціальностей.

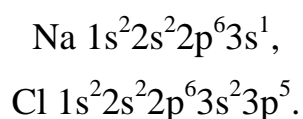
# РОЗДІЛ 1

## БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПЛУК

### 1.1. Класичні електронні теорії хімічного зв'язку. Типи зв'язків

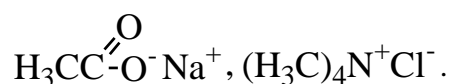
Атоми утримуються в молекулах завдяки хімічним зв'язкам, природа яких визначається електростатичною взаємодією електронів та ядер атомів. Умовно хімічні зв'язки поділяють на іонні, ковалентні, водневі, металічні і вандерваальсівські. Для органічної хімії найважливіші перші три типи хімічного зв'язку.

*Іонний зв'язок* утворюється внаслідок електростатичної взаємодії двох іонів. Типовим прикладом сполуки з іонним зв'язком є NaCl. Електронним будовам атомів Натрію і Хлору відповідають формули:



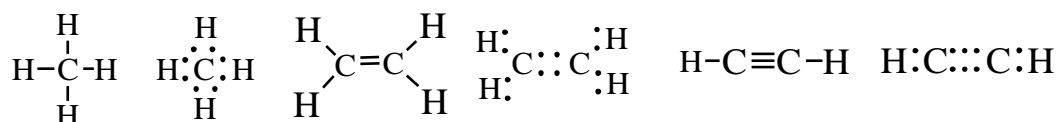
Атом Натрію на зовнішній електронній оболонці містить один слабкозв'язаний електрон, а атому Хлору до стабільної конфігурації зовнішньої електронної оболонки (октету) не вистачає одного електрона. При взаємодії атомів один електрон переходить від атома Натрію до атома Хлора, в результаті чого утворюються іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$  (Додаток Б). Іони з протилежними зарядами притягуються, утворюючи сполуку NaCl, який за нормальних умов існує у формі кристала.

Іонний зв'язок ще називають електровалентним або гетерополярним. Прикладом сполук з іонним зв'язком, що вивчаються органічною хімією, є натрій ацетат, тетраметиламоній хлорид:

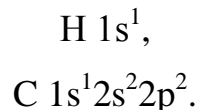


Згідно з дублетно-октетною теорією найстабільнішими є сполуки, в атомах яких загальна кількість зовнішніх валентних електронів становить 8 (октет) або 2 (дублет). Застосування положень цієї теорії до органічних сполук дало можливість сформулювати поняття про ковалентний зв'язок і зрозуміти суть валентного штриха (рисочки) в структурних формулах.

*Ковалентний зв'язок* це зв'язок між атомами, що утворений парою електронів, які належать одночасно обом атомам і в той же час входять у дублет (або октет) кожного з атомів. Наприклад, атоми Карбону в метані, етилені і ацетилені зв'язані з атомами Гідрогену і між собою ковалентними зв'язками, і це можна відобразити наступним чином.

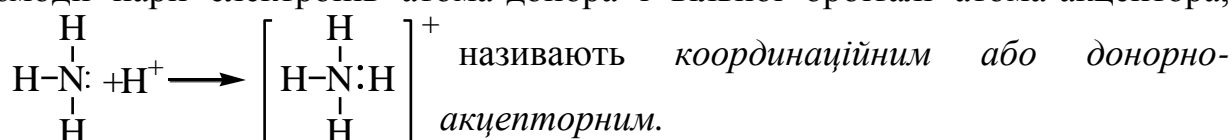


Електронна будова атомів Гідрогену і Карбону описується формулами:



Ковалентний зв'язок у наведених вище молекулах вуглеводнів утворюється валентними електронами як Гідрогену, так і Карбону.

Ковалентний зв'язок може утворюватися іншим способом: електронну пару надає один атом (донор електронів), а інший атом (акцептор електронів) її приймає на свою вільну орбіталь. Такий зв'язок, що утворюється в результаті взаємодії пари електронів атома-донора і вільної орбіталі атома-акцептора,



Катіон амонію

Різновидом донорно-акцепторного ковалентного зв'язку є *семіполярний (напівполярний) зв'язок*. Він виникає у випадках, коли взаємодія електронейтральних частинок приводить до перерозподілу електронної

густини, в результаті чого на атомах виникають формальні заряди. Так, взаємодія електронейтральних триметиламіну і Оксигену приводить до N-оксидтриметиламіну, в якому електронна густина зміщена до атома  $(\text{H}_3\text{C})_3\text{N}^+ \ddot{\text{O}}: \longrightarrow (\text{H}_3\text{C})_3\overset{+}{\text{N}}:\ddot{\text{O}}^-$   $(\text{H}_3\text{C})_3\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}, (\text{H}_3\text{C})_3\text{N} \longrightarrow \text{O}$  Оксигену. Деколи зміщення електронної густини позначають стрілкою або крапками ".....".

Характерними сполуками з семіполярними зв'язками є диметилсульфоксид  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}^+-\text{O}^-$ , нітроалкани  $\text{R}-\overset{+}{\text{N}}-(\text{O})-\text{O}^-$ , оксиди амінів  $\text{R}_3\text{N}^+-\text{O}^-$ , металоорганічні комплексні сполуки тощо.

*Водневий зв'язок* виникає в результаті електростатичної або донорно-акцепторної взаємодії електропозитивних атомів Гідрогену з електронегативними атомами O, S, N, Hal (галогени), тобто атомами з неподіленою парою електронів. Енергія утворення водневих зв'язків мала (2–28 кДж/моль), проте вони істотно впливають на фізико-хімічні властивості речовин. Наприклад, вода за атомним складом повинна бути газом і кипіти при температурі  $-80^\circ\text{C}$ , мати температуру топлення близько  $100^\circ\text{C}$ . Завдяки водневим зв'язкам її властивості зовсім інші.

Розрізняють внутрішньо молекулярні і міжмолекулярні водневі зв'язки.

## 1.2. Квантово-хімічні теорії зв'язку

Класична електронна теорія зв'язку отримала подальший розвиток на основі квантово-механічної теорії, яка розглядає електрон як частинку і хвилю. В рівнянні Шредінгера (1926 р.) хвильова функція електрона зв'язана з його просторовими координатами та енергією, тобто:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - \upsilon) \psi = 0,$$

де  $\psi$  хвильова функція електрона,  $m$  – маса електрона,  $h$  – стала Планка,  $E$  – повна енергія електрона,  $\upsilon$  – потенційна енергія електрона.

Фізичний зміст квадрата хвильової функції ( $\psi^2$ ) – ймовірність знаходження електрона в певній точці простору в певний момент часу. При вирішенні рівняння отримують набір енергій  $E$ , кожному значенню якої відповідають певні значення  $\psi$  і  $\psi^2$ .

Функція  $\psi$  характеризується чотирма квантовими числами, а саме:  $n$  (головне квантове число, що характеризує енергію електрона та його відстань від ядра, тобто розміри електронної хмари),  $l$  (орбітальне квантове число, що визначає форму електронної орбіталі),  $m$  (магнітне квантове число, що показує розташування електронних орбіталей у просторі),  $s$  (спінове квантове число, що характеризує обертання електрона навколо власної осі).

Число  $n$  має цілочисельні значення від 1 до  $\infty$ . Чим більше  $n$ , тим більша енергія електрона.

Число  $l$  набуває цілочисельних значень від 0 до  $(n - 1)$ , число  $m$  – цілочисельних значень від  $-l$  до  $+l$ , включаючи 0; число  $s$  має значення  $-1/2$  і  $+1/2$ .

Отже, хвильова функція описує розміри і форму орбіталі та розподіл електронної густини в ній.

Орбіталі бувають атомні (АО) і молекулярні (МО). Квантові числа  $n$ ,  $l$ ,  $m$  разом описують атомну орбіталь або електронну хмару. Поділ електронів по орбіталах залежно від квантових чисел для перших трьох оболонок подано у табл. 1.1.

Заповнення орбіталей відбувається за певними правилами (*Хунда, Паулі, Клечковського*). Отже, на одній орбіталі може знаходитися не більше двох електронів з протилежними спінами.

Кількість орбіталей в оболонці з головним квантовим числом  $n$  залежить від квантових чисел  $l$  та  $m$ . Тому у кожній оболонці існує лише одна  $s$ -орбіталь ( $l = 0$ ,  $m = 0$ ). У другій, третій та вищих оболонках існують три  $p$ -орбіталі ( $l = 1$ ), що розташовані у просторі взаємно перпендикулярно. У третій та більш високих оболонках з'являються  $d$ - і  $f$ -орбіталі.

Таблиця 1.1 – Поділ електронів по орбіталях

Електронна оболонка	Квантові числа			Кількість електронів		Тип орбіталі	Позначення орбіталі	Елементи
	$n$	$l$	$m$					
К	1	0	0	2		S	$1s^1 1s^2$	H, He
L	2	0	-1, 0, +1	2	8	S	$2s^1, 2s^2$	Li - Ne
		1		6		P	$2p^1-2p^6$	
M	3	0	0	2	18	S	$3s^1, 3s^2$	Na-Ar
		1	-1, 0, +1	6		P	$3p^1-3p^6$	
		2	-2, -1, 0, +1, +2	10		d	$3d^1-3d^{10}$	

s-Орбіталь має форму кулі, p-орбіталь – форму вісімки, кола якої розділені вузловою площиною. Ймовірність знаходження електрона у вузловій площині дорівнює нулю.

Хвильова функція у вузловій площині змінює знак, тому відрізняють (+) і (-) частини. Знаки (+) і (-) суто алгебраїчні, вони не означають електронних зарядів. d-Орбіталі мають форму об'ємних пелюсток різної напрямленості. Атомні орбіталі не претендують на високу точність і лише приблизно описують об'єм електронної хмари.

Точне розв'язання рівняння Шредінгера можливе лише для простих атомів або молекул, наприклад, для H, H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Для складних молекул застосовують методи наближення, з яких найбільше значення мають *методи валентних зв'язків (ВЗ) і молекулярних орбіталей (МО)*.

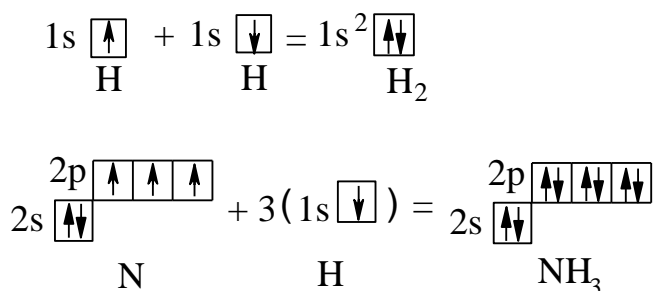
Зокрема, Д. Слейтер і Л. Полінг (1927–1924 рр.) постулювали такі положення методу ВЗ:

1. Хімічний зв'язок між атомами утворюється при перекриванні атомних орбіталей двох електронів.

2. Пара електронів, що утворює зв'язок, зосереджується між двома атомами.

3. Кожний зв'язок утворюється парою електронів з антипаралельними спінами.

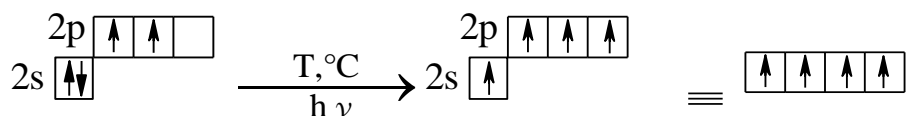
Утворення зв'язку у молекулах  $H_2$  і  $NH_3$  можна показати схемами:



У молекулі  $H_2$  зв'язок утворюється завдяки перекриванню двох одноелектронних s-орбіталей. Метод ВЗ є по суті квантово-механічною інтерпретацією класичних уявлень про ковалентний зв'язок.

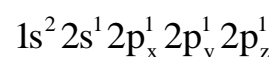
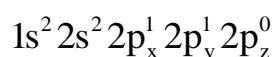
Схеми утворення зв'язків, що наведені для  $H_2$  і  $NH_3$ , не можна застосувати для сполук з атомом Карбону. Будова його атома  $1s^2 2s^2 2p^2$  вказує на його теоретичну двовалентність. Проте, було відомо, що в метані  $CH_4$  всі чотири зв'язки рівноцінні. Ця суперечність була розв'язана за допомогою *концепції гібридизації атомних орбіталей* (Полінг, Слейтер, 1927–1934 pp.).

Отже, було зроблено допущення, що електрони під дією тепла або опромінювання з 2s-підрівня (основний стан атому Карбону) переходять на 2p-підрівень (збуджений стан атому Карбону).

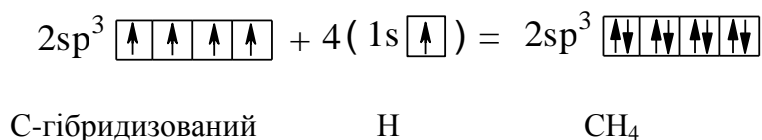



Основний стан C

Збуджений стан



У збудженому стані s-орбіталь атома Карбону комбінується (гібридується) з трьома p-орбітальми з утворенням чотирьох однакових  $sp^3$ -гібридних орбіталей. Тому в метані всі чотири зв'язки еквівалентні (рівноцінні).



За формою  $sp^3$ -орбіталь нагадує витягнутий деформований еліпс . Чотири  $sp^3$ -орбіталі між собою утворюють кут  $109^\circ 28'$  і орієнтовані до вершин тетраедра. При перекриванні  $sp^3$ -гібридних орбіталей з іншими s-, p- і  $sp^3$ -гібридними орбітальми утворюються направлені до вершин тетраедра ковалентні зв'язки. Такі зв'язки, утворені за участі  $sp^3$ -орбіталей, називають  $\sigma$ -зв'язками. Такими зв'язками з'єднані атоми C і H, C і C, наприклад, в алканах.

У  $sp^2$ -гібридизації одна s-орбіталь комбінується з двома p-орбітальми, утворюючи три гібридні орбіталі. Третя p-орбіталь залишається у негібридному стані. Осі трьох  $sp^2$ -гібридних орбіталей розміщені в одній площині під кутом  $120^\circ$ . Негібридизована p-орбіталь розміщена перпендикулярно до площини гібридизованих орбіталей. Перекривання p-орбіталей вздовж площини, що проходить крізь ядра двох атомів, створює зв'язок, який називають  $\pi$ -зв'язком. Схематично він показаний на прикладі етилену  $CH_2 = CH_2$ :

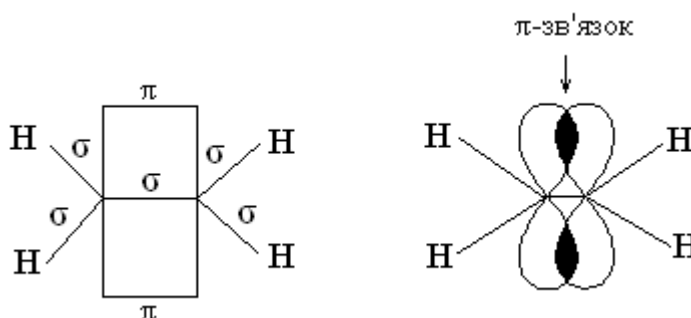


Рис.1.1. Схеми утворення зв'язків в етилені.

sp-Гібридизація спостерігається при взаємодії s- і p-орбіталей з утворенням двох sp-гібридних орбіталей, що розташовані під кутом 180°. Дві p-орбіталі, що залишились, розташовані перпендикулярно до sp-гібридизованих орбіталей. sp-Гібридизація характерна, наприклад, для ацетилену CH=CH:

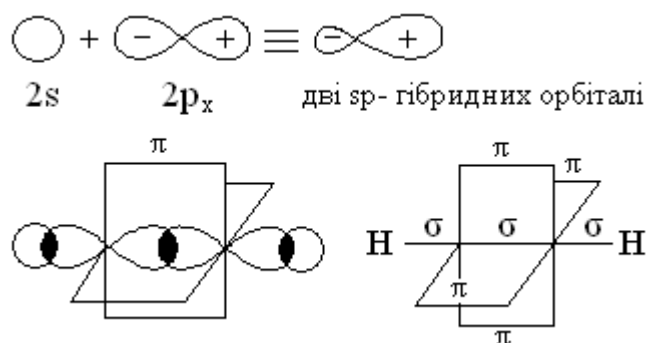


Рис. 1.2. Утворення  $\sigma$ - і  $\pi$ -зв'язків в ацетилені.

За квантово-механічними розрахунками гібридні орбіталі простягаються далі, ніж початкові s- і p-АО, тому їх перекривання з іншими орбіталями ефективніше і приводить до утворення міцніших зв'язків. Необхідно наголосити, що гібридні орбіталі розглядаються лиш як допоміжні моделі в методі, що пояснює спосіб утворення зв'язків і будову молекули.

Важливим квантово-механічним методом опису ковалентного зв'язку є *метод молекулярних орбіталей* (метод МО), який розглядає молекулу як єдине ціле, де електрон рухається в полі всіх інших ядер і електронів. У методі МО всі електрони в молекулі знаходяться не на атомних, а на молекулярних орбіталях. Стан молекули описується сукупністю молекулярних дво- або багато центрових орбіталей.

Розрізняють три типи молекулярних орбіталей: зв'язувальну, розпушувальну і незв'язувальну.

*Зв'язувальна МО* має меншу енергію, ніж вихідні атомні орбіталі. Її заповнення стабілізує молекулу. *Розпушувальні молекулярні орбіталі* мають вищу енергію порівняно з вихідними АО.

*Незв'язувальні МО* фактично є атомними орбіталями, перенесеними в молекулу без змін. За симетрією МО поділяють на  $\sigma$ - (симетричні відносно лінії зв'язку) і  $\pi$ - (антисиметричні відносно лінії зв'язку).

Основна відмінність методу МО від методу ВЗ полягає в тому, що в ньому два електрони утворюють дві орбіталі зв'язку (зв'язуючу і розпушуючу) між ядрами двох і більшої кількості атомів, тоді як в методі ВЗ два електрони утворюють одну спільну орбіталь (зв'язуючу) між ядрами двох атомів. Обидва методи доповнюють один одного. Метод МО точніше описує енергетичні властивості молекул, може прогнозувати їх реакційну здатність, а метод ВЗ наочніший, зручніший у практичному використанні, більш правильно описує форми молекул.

### **1.3. Основні характеристики ковалентного зв'язку**

До основних характеристик хімічного зв'язку належить: довжина, енергія, просторова напрямленість, полярність і поляризованість.

*Довжина зв'язку* це відстань між ядрами атомів. Довжина неполярного або малополярного зв'язку ( $l$  або  $L$ ) приблизно дорівнює сумі ковалентних радіусів атомів. Довжину зв'язку вимірюють у нанометрах (нм), пікометрах (пк) або ангстремах (Å) методами електроннографії, рентгенографії, спектроскопії або розраховують теоретично. Довжини ковалентних зв'язків наведено у табл. 1.2.

Для сильнополярних зв'язків довжина  $L$  або  $l$  менша, ніж сума ковалентних радіусів атомів.

$$L_{A-B} = r_A + r_B - 0,09(\chi_A - \chi_B),$$

де  $r$  і  $\chi$  – величини радіусів і електронегативностей елементів.

Загалом, довжина зв'язку залежить від радіусів атомів, їх електронегативності, впливу замісників біля зв'язку, його полярності і типу гібридизації атомів. Із збільшенням частки  $s$ -АО в гібридній орбіталі або ненасиченості довжина зв'язку зменшується.

Таблиця 1.2 – Довжини ковалентних зв'язків

Зв'язок	Тип зв'язків	Тип гібридизації	*Довжина L нм	Сполука
C–C	$\sigma$	$sp^3 - sp^3$	0,154	$H_3C - CH_3$
C=C	$\sigma+\pi$	$sp^2 - sp^2$	0,134	$H_2C = CH_2$
C $\equiv$ C	$\sigma+\pi+\pi$	$sp - sp$	0,120	$HC \equiv CH$
C–H	$\sigma$	$sp^3 - H$	0,111	$H_3C - H$
		$sp^2 - H$	0,110	$H - C = CH_2$
		$sp - H$	0,108	$H - C \equiv CH$
C–O	$\sigma$	$sp^3 - O$	0,141	$H_3C - O - CH_3$
C=O	$\sigma+\pi$	$sp^2 - O$	0,120	$H_2C = O$
C–N	$\sigma$	$sp^3 - N$	0,147	$H_3C - NH_2$
C $\equiv$ N	$\sigma+\pi+\pi$	$sp - N$	0,116	$H_2C \equiv N$
C–S	$\sigma$	$sp^3 - S$	0,181	$H_3C - SH$
C=S	$\sigma+\pi$	$sp - S$	0,156	$S = C = S$
C–F	$\sigma$	$sp^3 - F$	0,138	$H_3C - F$
C–Cl	$\sigma$	$sp^3 - Cl$	0,178	$H_3C - Cl$
C–Br	$\sigma$	$sp^3 - Br$	0,194	$H_3C - Br$
C–I	$\sigma$	$sp^3 - I$	0,214	$H_3C - I$
	$\sigma+\pi$	$sp^2 - I$	0,203	$H_2C = CH - I$
	$\sigma+\pi+\pi$	$sp - I$	0,199	$HC \equiv C - I$

\*Примітка: Марч. Дж. Органическая химия. т. 1. М.: Мир, 1987. 381 с.

Величини радіусів для деяких елементів такі:

Елемент	C( $sp^3$ )	C( $sp^2$ )	C( $sp$ )	N	O	H
r, нм	0,077	0,067	0,60	0,070	0,066	0,033–0,037

*Енергія зв'язку* – це кількість енергії, що необхідна для гомолітичного розриву зв'язку. Енергії хімічних зв'язків становлять 220–550 кДж/моль для ковалентних зв'язків органічних сполук, 8–20 кДж/моль – для водневих зв'язків, 1000–1050 кДж/моль – для іонних зв'язків (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Значення енергій  $E$  деяких ковалентних зв'язків при 298 К

Тип зв'язку	$E$ , кДж/моль	Сполука	$E$ , кДж/моль
C–C	330-360	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$	331,2
C=C	590-640	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	591,6
C $\equiv$ C	810-840	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	813,9
C–H	402-455	$\text{H}_3\text{C} - \text{H}$	425
C–O	350-381	$\text{H}_3\text{C} - \text{OH}$	376,8
C=O	680-760	$\text{H}_2\text{C} = \text{O}$	686,7
C–N	270-314	$\text{H}_3\text{C} - \text{NH}_2$	278,4
C–Cl	328-350	$\text{H}_3\text{C} - \text{Cl}$	347
C-I	217-240	$\text{H}_3\text{C} - \text{I}$	222

*Просторова напрямленість зв'язків* визначає конфігурацію молекули. Між собою хімічні зв'язки утворюють *валентні кути*, що залежать від типу гібридизації та від кулонівських сил відштовхування. Наприклад, метан, зв'язки якого утворені  $sp^3$ -гібридними орбіталями під кутами  $109^\circ 28'$ , має тетраедричну форму.

У дихлорметані  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  кут між атомами Cl–C–Cl складає  $112^\circ$ , а не  $109^\circ$  через відштовхування зв'язків C–Cl. Для  $sp^2$ -гібридизованих атомів характерна пласка будова з перпендикулярним положенням  $\pi$ -зв'язку до площини  $\sigma$ -зв'язків. Така просторова напрямленість зв'язків приводить до появи геометричної ізомерії, оскільки положення  $\pi$ -зв'язку не дає змоги атомам вільно обертатися навколо нього.

*Полярність зв'язку* це асиметричність електронної хмари, завдяки якій утворюється зв'язок між атомами. Зміщення електронної хмари вздовж зв'язку до одного з атомів спричинює виникнення на атомах ефективних часткових негативного ( $\sigma^-$ ) та позитивного ( $\sigma^+$ ) зарядів. Ступінь розподілу зарядів може бути різною – від  $\sigma = 0$  для неполярного ковалентного зв'язку до  $\sigma = 1$  для іонного зв'язку. Отже, *неполярний ковалентний зв'язок* утворюється між двома однаковими атомами, і тому електронна хмара симетрично розподілена між ядрами атомів.

Полярність ковалентного зв'язку можна оцінити за *шкалою електронегативності* ( $\chi$ ) – здатності атома або групи атомів притягувати до себе електрони. Електронегативність за Л. Полінгом у періодичній системі елементів збільшується зліва направо у періодах і зменшується у групах зверху вниз.

Для найменш електронегативного елемента Цезія прийнята умовна величина  $\chi = 0,7$ , а для Флуора, що має найбільшу електронегативність,  $\chi = 4,0$ . На основі цих значень і енергій різних зв'язків розраховано  $\chi$  для всіх елементів періодичної системи.

Важливі для органічної хімії елементи мають такі значення електронегативностей (Додаток В):

Елемент	H	C	Br	Cl	N	O	F
$\chi$	2,1	2,5	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

Необхідно зауважити, що електронегативність елементів залежить від типу гібридизації. Для Карбону  $\chi$  становить 2,5 ( $sp^3$ ), 2,75 ( $sp^2$ ) і 3,2 ( $sp$ ). Різниця значень електронегативностей елементів, що утворюють зв'язок, характеризує *ступінь його полярності*. Так, у воді ( $\Delta\chi = 3,5 - 2,1 = 1,4$ ) зв'язки більш полярні, ніж у молекулі амоніака ( $\Delta\chi = 3,0 - 2,1 = 0,9$ ).

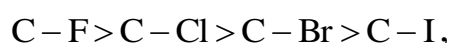
Полярність молекул залежить не тільки від полярності зв'язків, але й від їх геометричної форми. Тому молекули можуть бути і полярними, і неполярними. Кількісною характеристикою полярності молекул є *дипольні*

моменти ( $\mu$ ). Значення диполів для сполук з ковалентними зв'язками становлять 0–4 Дебая (D), а для іонних сполук – приблизно 4–11 D.

Поляризованість зв'язку це зміна розподілу електронної густини (здатність до поляризації) під дією зовнішніх чинників (реагентів, розчинників, каталізаторів тощо). До поляризованості схильні зв'язки з відносно високою рухливістю зовнішніх електронних хмар. Це  $\pi$ -зв'язки, а також елементи з великим атомним радіусом. Чим полярніший зв'язок, тим менше він здатний до поляризованості.

Поляризованість  $\pi$ -зв'язків більша, ніж  $\sigma$ -зв'язків. Наприклад, для ряду галогенопохідних полярність зменшується зліва направо, а поляризованість, навпаки, зростає в цьому напрямку.

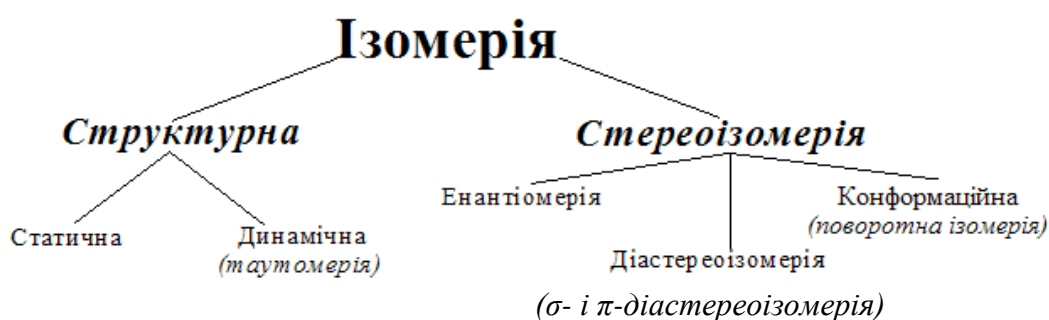
Полярність зв'язку має такі закономірності:



але на реакційну здатність більший вплив має саме поляризованість.

## 1.4 Просторова будова органічних сполук. Ізомерія

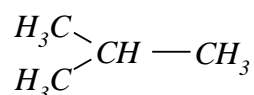
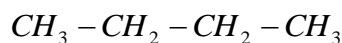
Термін *ізомерія* (від грец. *isos* – однаковий, *meros* – частка) запропонував Я. Берцеліус (1830 р.) для сполук з однаковою брутто-формулою, але різними властивостями. Вперше явище ізомерії помітив Ю. Лібих (1823 р.), отримавши речовину, яка за складом відповідала срібній солі ціанової кислоти (солі Аргентуму)  $Ag - O - C \equiv N$ , але проявляла інші властивості. З розвитком органічної хімії кількість сполук з однаковими брутто-формулами, але різними властивостями зростала, що привело до відкриття різних типів ізомерії:



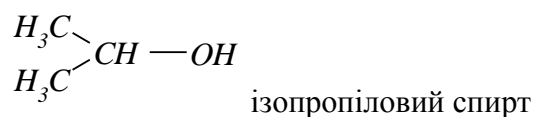
### 1.4.1 Структурна ізомерія

Статичну ізомерію розподіляють на:

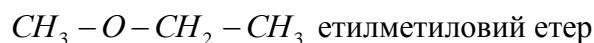
- ізомерію карбонового ланцюга, що обумовлена різною послідовністю сполучення атомів Карбону в молекулі



- ізомерію положення функціональної групи (замісника) в ланцюгу молекули:



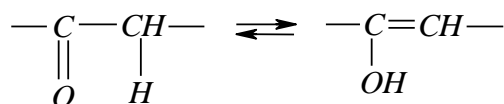
- ізомерію, що зумовлена різною природою функціональних груп:



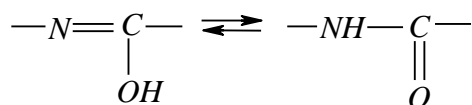
Динамічну ізомерію називають ще *таутомерією* (від грец. *tautos* – той самий). Вона буває катіотропною (прототропною) або аніотропною в залежності від перенесення катіона (протона) чи аніона.

Існує декілька різновидів прототропної таутомерії :

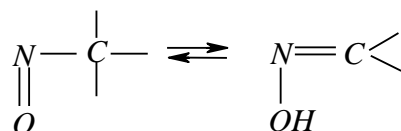
Кето-енольна



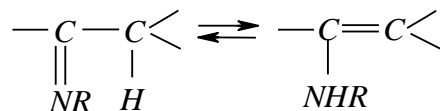
Лактимно-лактамна



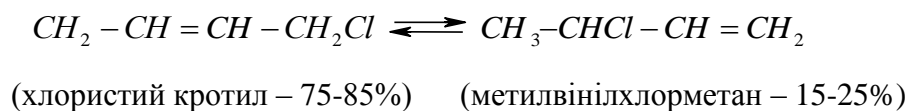
Нітрозо-оксимна



Імін-енамінна



Прикладом аніотропної ізомерії може бути міграція аніонів галогенів, алкоксидних аніонів RO<sup>-</sup> та ін.:



#### 1.4.2 Стереοізомерія

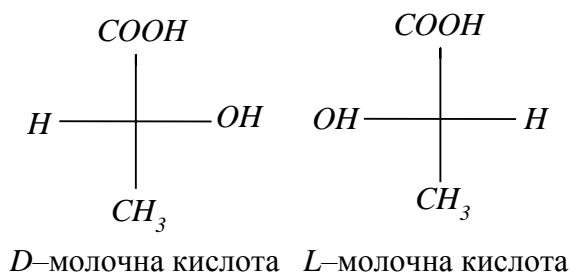
*Стереοізомерія* (від грец. stereos – просторовий) обумовлена просторовим розташуванням атомів у молекулі. Стереοізомери це молекули, що побудовані з однакових атомів і з однаковою послідовністю зв'язків, але відрізняються розташуванням атомів у просторі. Існування стереοізомерії було обґрунтоване Вант-Гоффом і Ле Белем (1874 р.) на основі теорії тетраедричної будови атома Карбону. Відомі різні види стереοізомерії.

##### 1.4.2.1 Енантіοмерія

*Енантіοмерія* (від грец. enantio – протилежний) це просторова ізомерія, що пов'язана з існуванням двох неідентичних просторових структур, які є дзеркальними відображеннями одна одної.

При вивченні оптичних властивостей молочної кислоти було встановлено, що кислота, яка виділена з м'язів тварин, обертає промінь плоскополяризованого світла праворуч; молочна кислота, що одержана бродінням лактози, – ліворуч, а молочна кислота, що отримана при бродінні молока або синтетичним шляхом, не мала оптичної активності.

Право- і лівообертальні молочні кислоти це *оптичні ізомери (антиподи)*. Вони існують у вигляді двох дзеркальних відображень (дзеркальних ізомерів). Такі сполуки названі *енантиомерами*:



Отже, *енантиомери* це сполуки, що являють собою дзеркальні відбиття одна одної і відрізняються між собою лише знаком обертання поляризованого світла. Енантиомери мають однакові фізико-хімічні властивості, але можуть проявляти різну біологічну активність.

Існування енантиомерів спостерігається тоді, коли атом Карбону сполучений з чотирма різними замісниками. Такий атом Карбону позначається зірочкою  $-C^*$ , його раніше називали «асиметричним». Тепер для позначення такого атома використовують термін «хіральний» (від грец. *cheir* – рука). Яскравим прикладом хіральності є руки людини, кожна з яких є дзеркальним відображенням іншої (їх не можна сумістити при накладанні одна на одну).

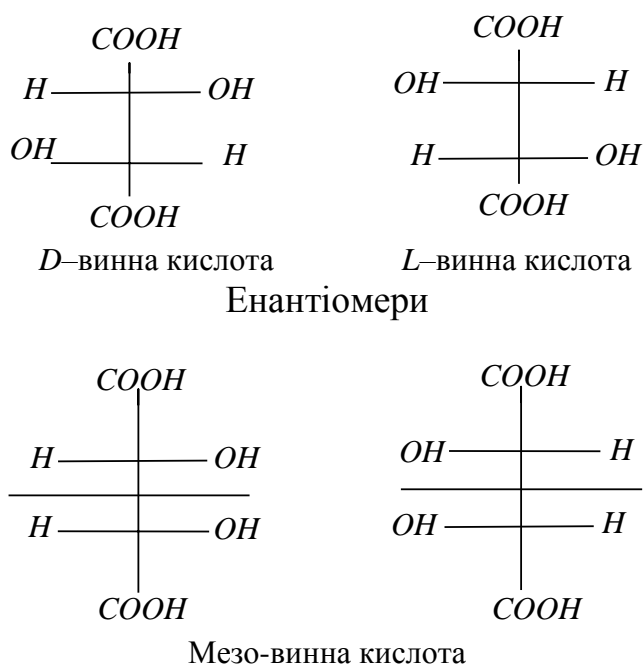
Термін "асиметричний" передбачає відсутність будь-яких елементів симетрії. Проте, оптична активність (енантиомерія) спостерігалась і для молекул з деякими елементами симетрії, тому термін "хіральний" точніший, ніж термін "асиметричний".

При синтезі енантиомерних сполук, як правило, утворюється *рацемічна суміш* – рівна кількість ліво- і правообертаючих енантиомерів.

Рацемат не має оптичної активності, а його фізичні властивості відрізняються від властивостей енантиомерів. Так, рацемат молочної кислоти має температуру топлення 18 °С, а для *D*- і *L*- молочних кислот температура топлення становить 53 °С.

### 1.4.2.2 $\sigma$ -Діастереоізомерія

Ця стереоізомерія характерна для сполук з двома і більше асиметричними центрами. Наприклад, винна кислота має два асиметричні атоми Карбону. Згідно з формулою  $N = 2^n$  ( $N$  – кількість стереоізомерів,  $n$  – кількість асиметричних атомів в молекулі) винна кислота повинна мати 4 стереоізомери, а саме:

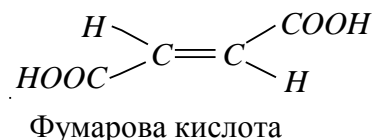
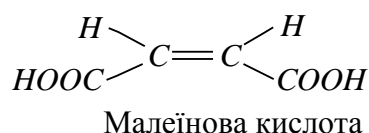


$D$ - і  $L$ -винні кислоти є дзеркальними ізомерами – енантіомерами. Для двох інших проекцій спостерігається внутрішня площина симетрії. Верхня і нижня частини молекул є дзеркальними відображеннями одна одної, сполука оптично неактивна і існує у мезо-формі винної кислоти.

Мезо-винна кислота є  $\sigma$ -діастереоізомером до  $D$ - і  $L$ -винних кислот. На відміну від енантіомерів,  $\sigma$ -діастереоізомери мають різні фізико-хімічні властивості.

### 1.4.2.3 $\pi$ -Діастереоізомерія (геометрична або цис-, трансізомерія)

Геометрична ізомерія характерна для сполук з ізольованими подвійними зв'язками. Прикладом такої ізомерії є малеїнова (цис-ізомер) і фумарова (транс-ізомер) кислоти:

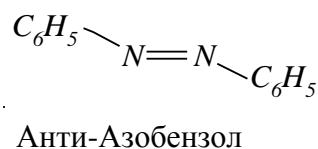
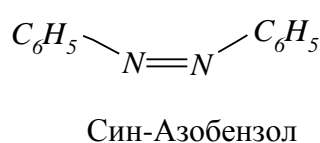


*Цис-ізомерам* відповідає розташування двох однакових замісників по один бік  $\pi$ -електронної площини, а *транс-ізомерам* – по різні боки площини.

Геометрична ізомерія зумовлена неможливістю вільного обертання замісників навколо подвійного зв'язку. Для переходу одного ізомеру в інший необхідно розірвати  $\pi$ -зв'язок, що забезпечить вільне обертання груп навколо  $C-C$ -зв'язку, і створити новий  $\pi$ -зв'язок, тобто затратити відповідну енергію (наприклад, нагріванням, опромінюванням).

При нагріванні цис-ізомер, як менш стійкий внаслідок електростатичної взаємодії об'ємних замісників, перетворюється на транс-ізомер.

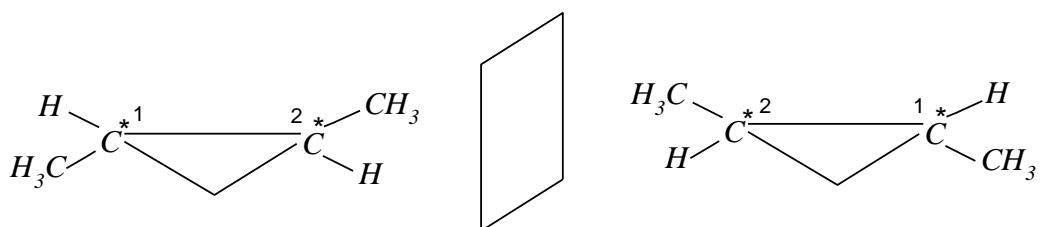
Геометричні ізомери (син- і анти-) є і у сполук з подвійними зв'язками  $C=N, N=N$ :



Зараз для позначення геометричних ізомерів замість термінів цис-, транс-, син-, анти- вживають *Z* (від нім. *zusammen* – разом) і *E* (від нім. *entgegen* – навпроти).

Отже, розглянуті випадки геометричної ізомерії відносяться до  $\pi$ -діастереоізомерії. Для циклічних сполук з  $\sigma$ -зв'язками, що відносяться до  $\sigma$ -діастереоізомерів, завдяки неможливості вільного обертання замісників внаслідок їх жорсткого розташування відносно площини циклу, також властива геометрична ізомерія. Одночасно для циклічних сполук можлива й оптична ізомерія завдяки хіральним атомам Карбону.

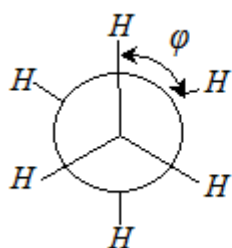
Так, 1,2-диметилциклопропан має цис- і транс-ізомери, а останній існує ще й у вигляді двох енантіомерів.



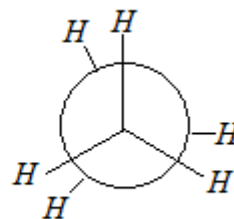
Цис-ізомер – ахіральний, існує у вигляді оптично неактивної мезо-форми, оскільки має площину симетрії, яка розділяє його на дві половини, суміщається зі своїм дзеркальним відображенням.

#### 1.4.2.4 Конформаційна ізомерія

Конформаційна ізомерія обумовлена обертанням атомів чи груп атомів навколо простого  $\sigma$ -зв'язку. Поворот атомів навколо  $\sigma$ -зв'язку, навіть на незначний кут, створює нову конформацію, тому кількість конформаційних (поворотних) ізомерів може бути безмежною. Найважливішими є дві конформації – затінена (заслонена) і загальмована:



Загальмована



Затінена

У затіненій конформації етану  $C-H$ -зв'язки чітко розташовані один над одним, торсійні кути  $\varphi = 0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ , у загальмованій конформації  $C-H$ -зв'язки рівномірно віддалені один від одного, торсійні кути  $\varphi = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ .

Торсійний кут ( $\varphi$ ) це двогранний кут між площинами, які проходять через зв'язки сусідніх атомів.

Для молекули етану загальмована форма на  $\sim 12$  кДж/моль вигідніша, ніж затінена.

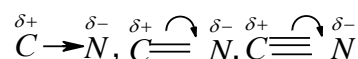
Для загальмованої конформації відштовхування електронних хмар  $C-H$ -зв'язків мінімальне, отже, ця форма стабільніша. Для затіненої форми відштовхування електронних хмар зближених  $C-H$ -зв'язків максимальне. Тому внутрішня енергія знижується до мінімальної, коли молекула переходить у загальмовану конформацію.

## 1.5 Взаємний вплив атомів у молекулі

На основі класичної електронної теорії створені уявлення про електронні зміщення в хімічних зв'язках. Вони відбуваються завжди, коли хімічний зв'язок утворюють два різні елементи. Кожний елемент має свій заряд ядра і певний радіус атома, які визначають здатність притягувати електрони. З метою характеристики спорідненості до електронів створена *шкала електронегативності* (Додаток В).

Чим більша електронегативність атома, тим сильніша його спорідненість з електроном. У хімічному зв'язку негативний заряд концентрується на більш електронегативному атомі. При нерівномірному розподілі електронної густини хімічний зв'язок стає *полярним*.

Електронне зміщення в хімічному зв'язку позначають зарядами або стрілками; у кратних зв'язках – зігнутими стрілками.



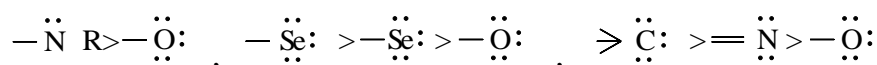
Поляризація кратних зв'язків більша, ніж простих, оскільки електрони кратних зв'язків більш рухливі. Якщо в молекулі знаходиться електроноакцепторний (відтягує електрони) атом (група атомів) або електронодонорний (віддає електрони) атом (група атомів), то поляризація зв'язків поширюється на всю молекулу, поступово затухаючи з віддаленням від замісника.

### 1.5.1 Індукційний ефект

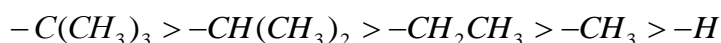
Вплив атомів або груп атомів на розподіл електронної густини в молекулах називають електронними ефектами. Зміщення електронної густини по ланцюгу  $\sigma$ -зв'язків називають *індуктивним (індукційним)* ефектом і позначають прямою стрілкою.

Розрізняють *позитивний індуктивний ефект (+I)* – відштовхування електронної густини від замісника і *негативний (-I)* – відтягування електронної густини до замісника.

Ефект *+I* характерний для алкільних груп, металів, груп атомів з негативним зарядом на атомі, що сполучений безпосередньо з Карбоном. Він тим більший, чим лівіше і нижче розташовані елементи в періодичній таблиці (Додаток А):



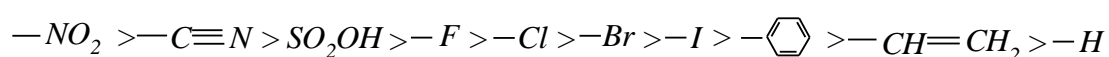
Алкільні групи проявляють, загалом, слабкі електронодонорні властивості, які посилюються при переході від первинних до третинних алкілів:



*Негативний індуктивний ефект (-I)* мають електроноакцепторні атоми і групи. До них належать елементи, електронегативніші, ніж Карбон (*Hal, O, N, S*), групи атомів з кратними зв'язками, а також групи з позитивним зарядом на атомі, що сполучений з Карбоном.

Індуктивний ефект Гідрогену приймають за 0.

Індуктивний ефект швидко згасає по ланцюгу. Практично він зникає на третьому–четвертому атомах ланцюга. Найвідоміші замісники за силою *-I*-ефекту розташовуються в ряду:

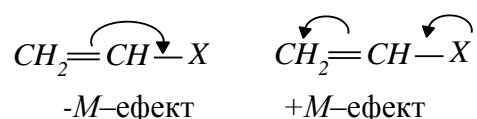


Кількісно оцінити індуктивний ефект замісників можна методом ПМР-спектроскопії похідних метану  $CH_3-X$  або визначенням констант дисоціації кислот  $X-CH_2-COOH$ .

### 1.5.2 Мезомерний ефект

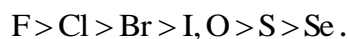
Зміщення електронних пар внаслідок  $\pi$ ,  $\pi$ -спряження (у спряженні беруть участь два або більше  $\pi$ -зв'язків) або  $p$ ,  $\pi$ -спряження (у спряженні беруть участь  $\pi$ -зв'язок і  $p$ -електрони сусіднього атома) у сполуках загальної формули, наприклад,  $CH_2=CH-X$  називають мезомерним ефектом.

Розрізняють позитивний (+M), якщо замісник набуває позитивного заряду, і негативний (-M), якщо замісник набуває негативного заряду, мезомерні ефекти:

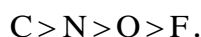


До замісників з +M-ефектом, насамперед, відносяться аніони, а також групи, атоми яких мають неподілені електронні пари, зокрема, такі як:  $-NH_2, -NHR, -OH, -Hal$ .

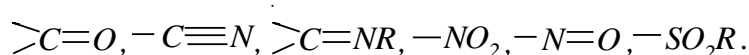
У межах однієї групи елементів +M-ефект зменшується зі збільшенням заряду ядра атома:



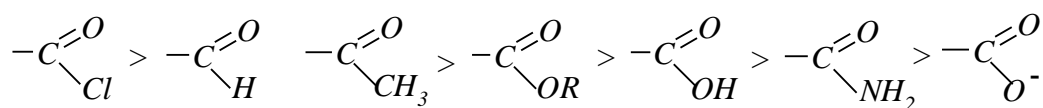
У межах періоду зі збільшенням заряду ядра атома +M-ефект також зменшується:



До замісників з -M-ефектом, що проявляють електроноакцепторні властивості, належать карбокатиони, групи атомів з ненасиченими зв'язками, наприклад, такі, як:

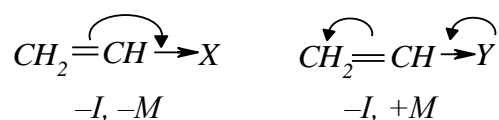


Сполуки з карбонільною групою за зменшенням сили  $-M$ -ефекту розташовуються в ряд:



Мезомерний ефект проявляється сильніше, ніж індукційний, і передається по ланцюгу спряжених зв'язків на значну відстань. Це обумовлено більшою поляризацією  $\pi$ -електронів, ніж  $\sigma$ -електронів, внаслідок їх більшої відстані від ядра.

Індуктивний і мезомерний ефекти можуть як збігатися в напрямі зміщення електронної густини, так і діяти в протилежних напрямках (табл. 1.4):

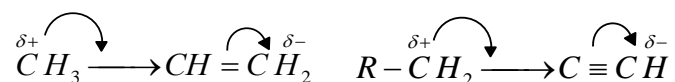


Таблиця 1.4 – Електронні ефекти замісників

Замісник	Індуктивний ефект	Мезомерний ефект
$-Alk$	$+I$	$-$
$-O^-$	$+I$	$+M$
$-NH_2, -NHR$	$-I$	$+M$
$-OH, -OR$	$-I$	$+M$
$-NH_3^+, -NR_3^+$	$-I$	$-$
$-Hal$	$-I$	$+M$
$>C=O$	$-I$	$-M$
$-COOH, -COOR$	$-I$	$-M$
$-NO_2$	$-I$	$-M$
$-C \equiv N$	$-I$	$-M$
$-SO_3H$	$-I$	$-M$

*Гіперкон'югація (надспряження).* Це взаємодія електронних хмар  $\sigma$ -зв'язків з  $\pi$ -елекtrонами або вакантною  $p$ -орбіталлю, тобто, це  $\sigma, \pi$ - або  $\sigma, p$ -спряження.

Гіперкон'югація спостерігається при знаходженні метильної групи біля атома Карбону, що знаходиться в  $sp^2$ -,  $sp$ -гібридному стані, тобто біля ненасиченого зв'язку або карбокатиона (вакантна  $p$ -орбіталь):



У наведених сполуках групи  $CH_3$ -,  $RCH_2$  - проявляють  $+M$ - і  $+I$ -ефекти.

## РОЗДІЛ 2

### КЛАСИФІКАЦІЯ І НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

#### 2.1 Класифікація органічних сполук

Органічні сполуки класифікують:

- за будовою карбонового ланцюга (ациклічні або аліфатичні, карбоциклічні, гетероциклічні);
- за ступенем ненасиченості (насичені і ненасичені);
- за типом функціональної групи.

Ненасичені сполуки поділяють також на етиленові і ацетиленові, а карбоциклічні – на аліциклічні та ароматичні.

Основні класи органічних сполук, що зустрічаються в геосферах Землі, а також у виробничих процесах, за типом функціональної групи наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1– Класифікація органічних сполук за функціональними групами (R- вуглеводнева частина)

Клас сполук	Загальна формула	Назва функціональної групи
Галогенопохідні	$R - Hal$	Галоген
Спирти	$R - OH$	Гідроксил-
Альдегіди	$R - CHO$	Карбоніл-
Кетони	$\begin{array}{c} O \\    \\ R - C - R \end{array}$	
Карбонові кислоти	$\begin{array}{c} R - C - OH \\    \\ O \end{array}$	Карбоксил-
Нітрили	$R - C \equiv N$	Ціано-
Аміни	$R - NH_2$	Аміно-
Нітрозосполуки	$R - NO$	Нітрузо-
Нітросполуки	$R - NO_2$	Нітро-

Тіоли	$R-SH$	Меркапто-
Сульфокислоти	$R-SO_3H$	Сульфо-
Етери	$R-O-R$	-
Естери	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR$	-
Аміди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH_2$	-
Ангідриди	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R$	-
Сульфіди	$R-S-R$	-
Гідропероксиди	$R-OOH$	-
Фосфіни	$R-PH_2$ $R_2-PH$ $R_3P$	-

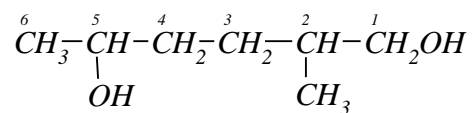
## 2.2 Номенклатура органічних сполук

Відомі такі номенклатури:

- тривіальна,
- раціональна,
- Женевська (1892 р.),
- Льєжська (1930 р.) і
- IUPAC\* (1957 р.).

---

\*IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry



*Тривіальні* назви органічні сполуки отримували за джерелами (винна кислота, винний спирт, тощо), або методами одержання (сірчаний ефір), чи властивостями (*гліцерин* від грец. *glykys* – солодкий), або пов'язували назву з іменем дослідника (реактив Гріньяра).

*Раціональна* номенклатура (від лат. *ratio* – розум) органічні сполуки розподіляє на певні класи, в кожному з яких є найпростіший представник зі своєю назвою. Назви інших сполук цього класу складаються із назви родоначальника класу і назв вуглеводневих чи функціональних замісників.

Так, метан, етилен і ацетилен є першими представниками, відповідно, насичених аліфатичних вуглеводнів, вуглеводнів з подвійним зв'язком і вуглеводнів з потрійним зв'язком. Їх метильні похідні мають назви: метилметан, метилетилен, метилацетилен.

Зараз тільки для деяких найпростіших сполук збереглися назви за раціональною номенклатурою (триметилоцтова кислота, вінілацетилен, трифінілметан та інші).

У 1957 р. на засадах Женевської і Льєжської номенклатур опубліковано основні правила сучасної номенклатури органічних сполук. Вони містили розділи *A* і *B*, в яких систематизувалися номенклатури вуглеводнів (ациклічні, циклічні, терпени) і гетероциклічних сполук. Пізніше правила IUPAC було доповнено розділами *C* (сполуки з функціональними групами, 1969 р.), *D* (елементоорганічні сполуки, 1973 р.), *E* (стереохімія, 1974 р.), *F* (природні сполуки, 1976 р.), додатком (1993 р.) і тепер періодично розглядаються на міжнародних конгресах.

Номенклатура IUPAC допускає декілька варіантів утворення назв, з яких найширше застосовуються два: *замісниковий* і *радикально-функціональний*.

Українська національна комісія з хімічної термінології і номенклатури (УНКоХіТерН) з метою уніфікації внесла свої пропозиції щодо деяких назв органічних сполук. Наприклад, пропонуються назви: гліцерол, бензен замість бензолу, толуен, ксилен, стирен, кумен, нафтаген та інші.

За *замісничовою* номенклатурою спочатку визначають всі функціональні групи, що входять до складу сполуки, і вибирають серед них головну (старшу). Далі встановлюють родоначальну структуру, яка складе основу назви сполуки.

Для аліфатичних сполук це буде найдовший вуглецевий ланцюг, для циклічних – цикл. Атоми в родоначальній структурі нумерують, починаючи з мінімального номера для головної групи. Після цього складають назву в такій послідовності: спочатку за алфавітом перераховують всі замісники, крім старшої групи, далі називають родоначальну групу і наприкінці – старшу функціональну групу. Наприклад, 5-гідрокси-2-метилгексанол.

Отже, за *замісничовою* номенклатурою головна функціональна група в назві сполуки позначається в суфіксі, а всі інші замісники – в префіксі. У табл. 2.1 показано найважливіші функціональні групи.

Тобто за *замісничовою* номенклатурою назва сполуки складається з назви сполуки-основи, до якої у суфіксі додають назву головної (старшої) групи, а у префіксі – назви всіх інших замісників.

Для побудови назви спершу необхідно вибрати сполуку-основу, головну (старшу) групу і пронумерувати атоми у сполуці-основі. Назву складають з перелічування за абетковим порядком замісників (функціональних груп і вуглеводневих залишків), позначаючи їх місце номерами (локантами), назви сполуки-основи і суфікса, що відповідає головній групі, з позначенням її локанта. Локанти пишуться перед префіксами і перед суфіксами.

Як сполуку-основу вибирають вуглеводневий ланцюг (або цикл), який (у порядку зменшення значущості) містить максимальну кількість:

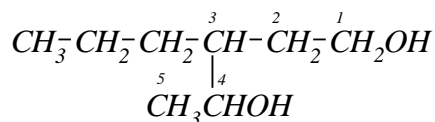
- а) головних (старших) груп (приклад 1);
- б) кратних зв'язків (приклад 2);
- в) замісників (найбільш розгалужений ланцюг).

Для деяких сполук-основ Правила IUPAC дозволяють використовувати тривіальні назви.

Головну (старшу) групу вибирають за табл. 2.1, в якій функціональні групи розміщені за зменшенням старшинства зверху вниз.

Назву функціональних груп дають тільки у префіксах: бром-, хлоро-, флуоро-, йодо-,  $-NO_2$  – нітро-,  $-NO$  – нітрито-,  $=N_2$  – діазо-,  $-N_3$  – азидо-,  $-OR$  – алкілокси-,  $-SR$  – алкілсульфаніл-.

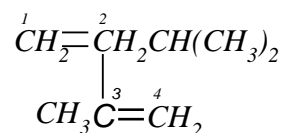
*Приклад 1.*



3 – Пропілпентан – 1,4 – діол

Початок нумерації – за правилом мінімальних локантів для головних груп.

*Приклад 2.*



2 – Ізобутил – 3 – метилбутан – 1,3 – дієн

Ланцюг містить два подвійних зв'язки. Назва починається з першого за абеткою замісника (ізобутил).

За *радикально-функціональною* номенклатурою назви сполук утворюються з назв замісника і назв функціонального класу сполук (флуорид, хлорид, бромід, іодид, ціанід, кетон, спирт, меркаптан, тіол, гідропероксид, етер або оксид, сульфід, дисульфід). У випадку двох замісників їх називають в абетковому порядку. Перед двома однаковими замісниками використовують числівниковий префікс ди-.

В українській хімічній номенклатурі традиційно спирт і етер пишуть окремими словами, а замісники називають у прикметниковій формі. Приклади – метилпропілсульфід, діетиловий етер, етиловий спирт.

## РОЗДІЛ 3

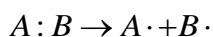
### ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

#### 3.1 Типи органічних реакцій і реагенти

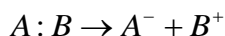
*Хімічні реакції* – це розрив старих і утворення нових хімічних зв'язків у молекулі.

Розрив ковалентного зв'язку може відбуватися такими способами:

– гомолітично: пара електронів ковалентного зв'язку розподіляється по одному на кожен атом



– гетеролітично: пара електронів відходить до більш електронегативного атома



– перциклічно: розрив старих і утворення нових зв'язків відбувається у циклічному активованому комплексі.

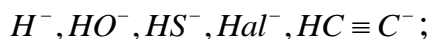
Для перебігу хімічної реакції необхідно, щоб частинки зіштовхнулись і утворили активований комплекс. Час існування активованого комплексу  $\sim 10^{-12}$  с. Активований комплекс, часто через проміжні продукти – інтермедіати, перетворюється на кінцеві продукти. Час життя інтермедіатів значно більший, ніж активованого комплексу. Утворення багатьох інтермедіатів зареєстроване фізичними методами, а стійкіші проміжні продукти деколи вдається виділити з реакційної суміші.

Під час *гомолітичного* розриву утворюються високореакційні вільні радикали. В основному, це малостійкі, короткоживучі частинки.

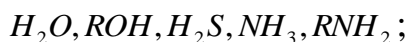
*Гетеролітичний* розрив зв'язку приводить до утворення іонів (карбокатионів, карбоаніонів), і такі реакції називають *іонними*. Частинки з позитивним зарядом називають *електрофілами* і позначають *E* або *E<sup>+</sup>*, а з негативним – *нуклеофілами* (позначають *Nu<sup>-</sup>*, *:Nu*).

*Нуклеофіли* – частинки з електронодонорними властивостями, що здатні віддавати пару електронів на утворення ковалентного зв'язку:

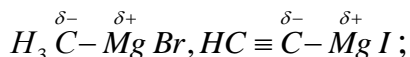
– аніони



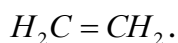
– нейтральні сполуки, що мають атоми з неподіленими парами електронів



– нейтральні сполуки з сильно полярним зв'язком

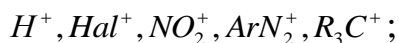


– вуглеводні з  $\pi$ -електронними системами



*Електрофіли* – частинки з електроноакцепторними властивостями:

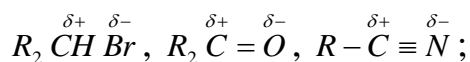
– катіони



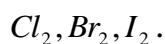
– нейтральні сполуки з атомами, що мають вакантну орбіталь



– нейтральні сполуки з сильно поляризованим зв'язком

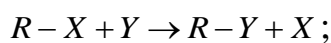


Нейтральні сполуки, що легко поляризуються

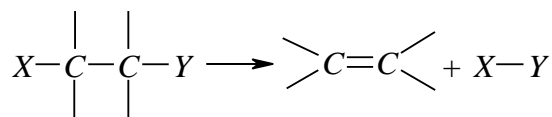


Органічні реакції поділяються на такі основні типи:

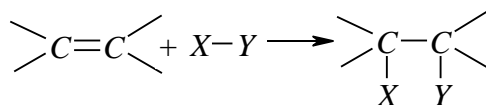
– заміщення



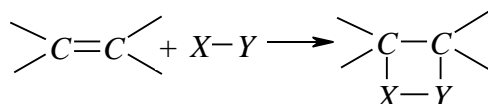
– відщеплення (елімінування)



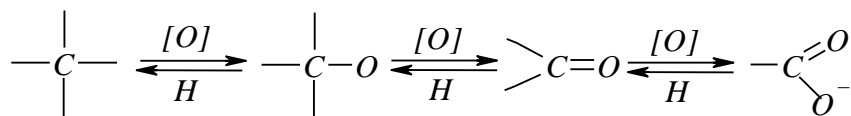
– приєднання



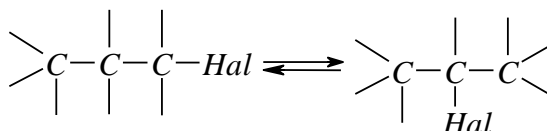
– циклоприєднання



– окиснення-відновлення



– ізомеризації



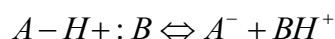
– кислотно-основні реакції  $\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{R-NH}_3^+ \text{Cl}^-$ .

### 3.2 Кислотність і основність органічних сполук

Для органічної хімії найважливіші дві теорії кислотності-основності: протолітична Бренстеда-Лоурі та електронна Льюїса\*.

Згідно з *теорією Бренстеда-Лоурі*, кислоти це молекули або іони, здатні бути донором протонів, а основи – молекули або іони, що здатні приєднувати протони.

Отже, кислота – сполука, яка є донором протона; основа – сполука, яка є акцептором протона. Кислоти і основи існують у вигляді кислотно-основних пар:



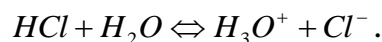
Кислота    Основа    Основа    Спряжена кислота

\* Бренстед Й. (1879-1947) – датський фізик та хімік. Розробник загальної теорії кислот і основ (1923-1929 рр.).

Лоурі Т. (1874-1936) – англійський хімік. Незалежно від Бренстеда розробив протолітичну теорію кислот і основ (1928 р.).

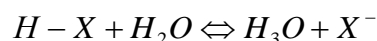
Льюїс Г. (1875-1946) – американський фізико-хімік. Запропонував електронну теорію кислот і основ (1926 р.).

Так, іон амонію  $NH_4^+$  – кислота, а амоніак  $NH_3$  – основа. Хлороводень  $HCl$  у воді є кислотою, а вода у цій парі є основою:



Кислота, що віддала протон, перетворюється на основу. Чим сильніша кислота, тим слабше спряжена з нею основа.

Кількісною оцінкою кислотності є константа рівноваги реакції:



$$K = [X^-] \cdot [H_3O^+] / ([H-X] \cdot [H_2O])$$

Оскільки концентрація води в розведених водних розчинах є практично сталою величиною (55,5 моль/л), то її вводять в константу рівноваги та отримують умовну константу кислотності  $K_a$ . Для практичних цілей часто використовують показник кислотності  $pK_a = -\lg K_a$ . Чим менше значення  $pK_a$ , тим сильніша кислота.

Силу основності оцінюють аналогічно константою основності  $K_b$ :

$$K_b = \frac{[H-B^+][HO^-]}{[B]}$$

$$pK_b = 14 - pK_a.$$

Чим менше значення  $pK_b$ , тим сильніша основа. Залежно від природи атома, з яким зв'язаний "кислий" атом Гідрогену, органічні сполуки поділяють на  $OH-$ ,  $SH-$ ,  $NH-$ ,  $CH-$  кислоти. Деякі приклади органічних кислот і значення їхньої кислотності наведено в табл. 3.1.

Експериментально кислотність у воді можна визначити до  $pK_a \sim 15$ , у рідкому амоніаку – до  $pK_a \sim 33$ . Для дуже слабких кислот, наприклад,  $CH-$  кислот, значення  $pK_a$  приблизні й залежать від методу розрахунку.

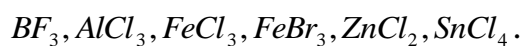
За теорією Льюїса, кислотність – здатність прийняти електронну пару на вакантну орбіталь, а основність – здатність віддавати електронну пару.

Таблиця 3.1 – Значення  $pK_a$  органічних сполук

Назва кислоти	Формула	$pK_a$
Мурашина	$HCOOH$	3,75
Оцтова	$CH_3COOH$	4,76
Хлороцтова	$ClCH_2COOH$	2,86
Трихлороцтова	$Cl_3CCOOH$	0,66
Трифлуороцтова	$F_3CCOOH$	0,23
Бензойна	$C_6H_5COOH$	4,19
Фенол	$C_6H_5OH$	10
Пікринова	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	0,8
Метанол	$CH_3OH$	15,5
Етанол	$C_2H_5OH$	15,9
Тіофенол	$C_6H_5SH$	6,5
Амоніак	$NH_3$	33
Ацетамід	$CH_3CONH_2$	15,1
Метан	$CH_4$	48
Етилен	$CH_2 = CH_2$	36
Ацетилен	$CH \equiv CH$	25
Нітрометан	$CH_3NO_2$	10,6
Хлоридна	$HCl$	-7
Вода	$H_2O$	15,7

*Кислоти Льюїса:*

- протон і катіони металів  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ;
- катіони інших елементів і карбокатиони  $Br^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $R_3C^+$ ;
- галогеніди елементів з валентними орбіталями



### Основи Льюїса:

- аніони і карбоаніони  $HO^-$ ,  $HS^-$ ,  $Hal^-$ ,  $HC \equiv C^-$ ,  $RCOO^-$ ;
- нейтральні сполуки з атомами, що мають неподілені пари електронів  $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $RNH_2$ ;
- вуглеводні з  $\pi$ -електронними системами  $H_2C = CH_2$  та інші.

Широке застосування в органічній хімії знаходить теорія жорстких і м'яких кислот і основ (ЖМКО або принцип Пірсона\*), згідно з якою жорсткі основи Льюїса переважно реагують з жорсткими кислотами Льюїса і, відповідно, м'які – з м'якими кислотами. Приклади жорстких і м'яких кислот і основ наведено в табл. 3.2. Критерієм розподілу кислот і основ Льюїса на жорсткі і м'які є поляризованість донорного або акцепторного атома в молекулі. Мала поляризованість атомів характерна для жорстких реагентів, а висока – для м'яких.

Таблиця 3.2 – Жорсткі і м'які кислоти і основи

Характер кислот і основ	Кислоти	Основи
Жорсткі	$H^+$ , $Li^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Al^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $BF_3$ , $AlCl_3$ , $RCO^+$ , $CO_2$	$H_2O$ , $HO^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $RCOO^-$ , $ClO_4^-$ , $ROH$ , $R_2O$ , $RO^-$ , $RNH_2$
Проміжні	$Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $R_3C^+$ , $BR_3$ , $Cu^{2+}$	$N_3^-$ , $Br^-$ , $C_6H_5NH_2$ , <i>піридин</i>
М'які	$RHal$ , $RCH_2^+$ , $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Hg^{2+}$ , $BH_3$ , $Br^+$ , $I^+$ , $Br_2$ , $I_2$	$RSH$ , $RS^-$ , $R_2S$ , $I^-$ , $CN^-$ , $R_3P$ , <i>етилен, бензен, <math>R^-</math>, <math>H^-</math></i>

Для атомів з високою поляризованістю властиві низька електронегативність, великі розміри, низький ступінь окиснення, здатність до деформування валентних оболонок. Низька поляризованість характерна для атомів малих розмірів, великої електронегативності, з високим ступенем окиснення, низькою здатністю до деформації валентної оболонки. Отже, жорсткість кислот і основ зростає в групах періодичної системи знизу вгору.

\*Пірсон Р. (1918 – 2003) американський хімік, автор теорії ЖМКО, 1963 р.

## РОЗДІЛ 4

### АЛКАНИ

#### 4.1 Номенклатура

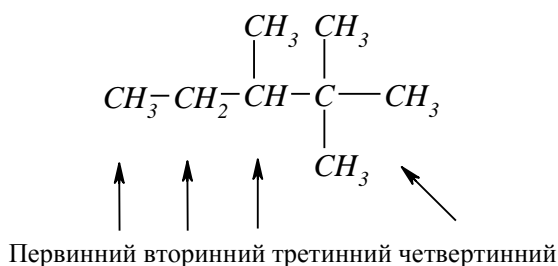
Вуглеводні з відкритим (нециклічним) ланцюгом, в яких атоми Карбону сполучені між собою простим ковалентним зв'язком ( $\sigma$ -зв'язком), називають *аліфатичними насиченими вуглеводнями* або *парафінами*, а за номенклатурою ІУРАС – *алканами*. Загальна формула алканів  $C_nH_{2n+2}$ .

Найпростіший вуглеводень – метан  $CH_4$ , за ним ідуть етан  $CH_3-CH_3$ , пропан  $CH_3-CH_2-CH_3$ , бутан  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ , пентан  $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$  і т.д., утворюючи гомологічний ряд. Перші члени ряду мають тривіальні назви, назви інших гомологів утворені від грецьких числівників, за винятком назви вуглеводню  $C_9H_{20}$  – нонан – від латинського числівника, і назви вуглеводню  $C_{11}H_{24}$  – ундекан, де є грецькі і латинські корені.

Починаючи з бутану, для алканів існує структурна ізомерія. Кількість ізомерів росте із збільшенням атомів Карбону. Так, пентан має три ізомери, гептан – 9, октан – 18, декан – 75, додекан – 355. Для октану в нафті виявлено всі 18 ізомерів. Для алканів можливі ще стереоізомери, а починаючи з гептану – енантіомери.

Алкани, в яких атоми Карбону сполучені не більше ніж з двома іншими атомами Карбону, називають "*нормальними*" вуглеводнями, а всі інші алкани називають "*ізовуглеводнями*" або вуглеводнями з розгалуженими карбоновими (вуглецевими) ланцюгами.

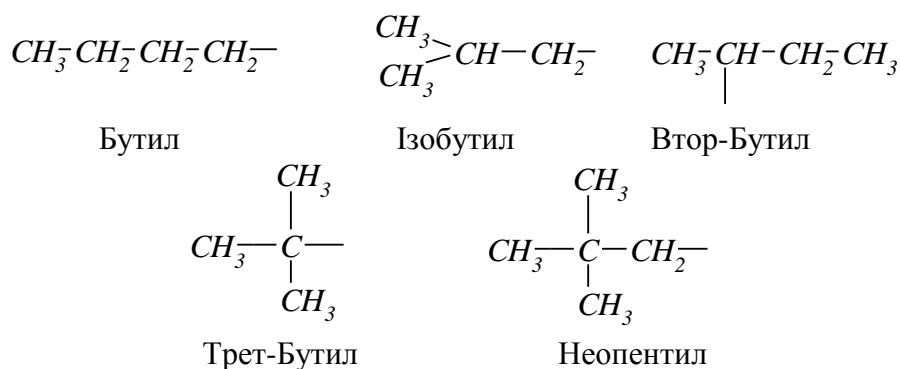
Розрізняють первинні, вторинні, третинні, четвертинні атоми Карбону:



Для побудови назв ізоалканів введено поняття про алкільні залишки або радикали, що можуть утворитися при відщепленні атома (атомів) Гідрогену від алкану. Алкіли бувають одно-, дво- і тривалентними залежно від кількості вилучених атомів Гідрогену. Їх назви утворюють від алканів, замінивши закінчення -ан на -ил(-іл) (згідно з правилом "дев'ятки" після приголосних д, з, ж(дж), с, р, т, ц, ч, ш вживається -ил, після решти -іл) для одновалентних залишків, для двовалентних – на -іліден(-иліден), для тривалентних – на -ілідин(-илідин), за винятком назв метилен для  $CH_2 =$  і метил для  $CH \equiv$ .

Наприклад, етан  $CH_3 - CH_3$ , етил  $CH_3 - CH_2 -$ , етиліден  $CH_3 - CH =$ , етилідин  $CH_3 - C \equiv$ . У назвах алкілів можуть використовуватися префікси н-, втор-, ізо-, трет-, нео-.

Префікс ізо- застосовують для алкілів з розгалуженням на кінці ланцюга, нео- для алкілу з четвертинним атомом Карбону.



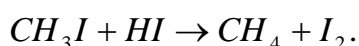
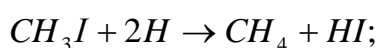
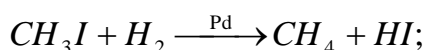
Найдовший ланцюг вуглецевих атомів нумерують арабськими цифрами з того кінця, що знаходиться ближче до замісника. За наявності декількох однакових замісників позначають цифрами місця їхнього знаходження; перед ними ставлять префікси ди- (перед голосною ді-), три-, тетра- тощо.

Різні алкіли в бокових відгалуженнях перераховують за алфавітом, не беручи до уваги префікси (ди-, три-, н-, ізо- і т.д.). За наявності двох або більше варіантів найдовшого ланцюга вибирають ланцюг з максимальною кількістю бічних розгалужень.



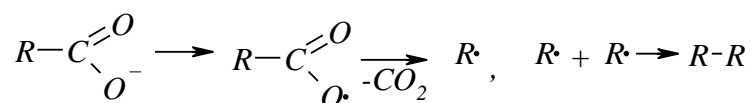
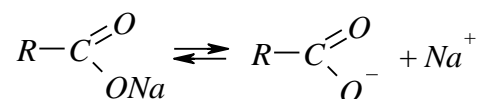
#### 4.2.2 Лабораторні

1. З галогеналкілів за реакціями Вюрца (дія металічним натрієм), відновлення молекулярним воднем в присутності каталізатора, атомарним Гідрогеном (в момент утворення) та йодоводнем:

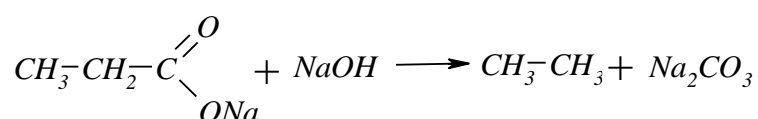


2. Із солей карбонових кислот.

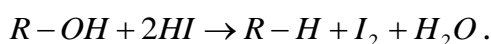
2.1. Електроліз солей карбонових кислот (реакція Кольбе):



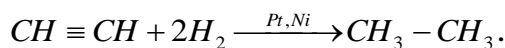
2.2. Сплавлення солей карбонових кислот з лугом:



3. Відновлення кисневмісних сполук (спиртів, кетонів, карбонових кислот тощо):



4. Гідрування ненасичених вуглеводнів:



### 4.3 Фізичні властивості

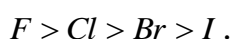
Алкани з вуглецевими атомами  $C_1 - C_4$  – гази,  $C_5 - C_{15}$  – рідини,  $C_{16}$  і вище – тверді речовини. Температури кипіння розгалужених алканів нижчі, ніж у алканів нормальної будови; температури топлення парних гомологів вищі порівняно з непарними. Алкани неполярні, розчиняються у більшості неполярних розчинників, легші за воду.

### 4.4 Хімічні властивості

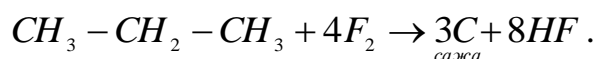
Одна з перших назв алканів – “парафіни” (К. Райкенбах, 1830 р., від лат. *parum affinis* – мала спорідненість), свідчила про їх хімічну інертність. Вони дійсно інертні в іонних реакціях, оскільки зв’язки  $C-C$  і  $C-H$  важко поляризуються: утворення з них іонів вимагає значної енергії. Для алканів характерні реакції заміщення атому Гідрогену, головним чином, за радикальним механізмом та розщеплення молекул за зв’язками  $C-C$ .

*1. Реакції заміщення (галогенування, нітрування, сульфохлорування, сульфоокиснення).*

Швидкість галогенування алканів знижується в ряду:

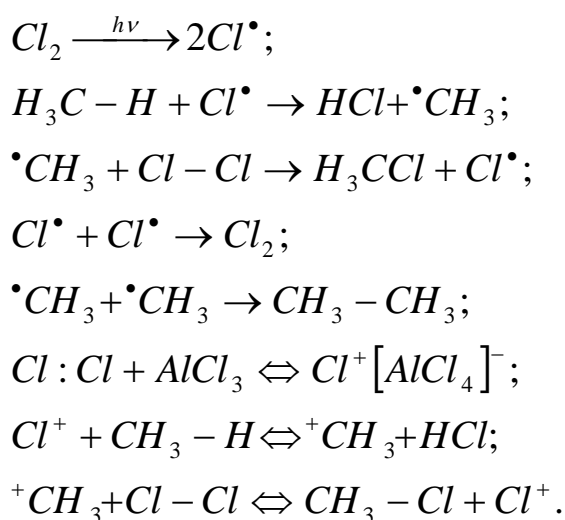


Безпосереднє флуорування відбувається з вибухом



Тому флуоропохідні отримують, застосовуючи м’які флуоруючі агенти, наприклад, флуорид Кобальту (III), рідкий азот або розчинники.

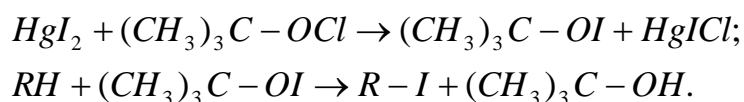
Хлор реагує з алканами при нагріванні до 250–400°C під дією УФ-променів або каталізаторів вільно радикальних (пероксиди, сірка, йод) чи інших (хлориди Купруму, Алюмінію та інші) процесів.



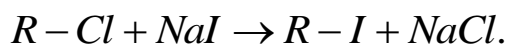
Реакційна здатність  $C-H$ -зв'язку змінюється при переході від алканів лінійної до алканів розгалуженої структури. Згідно з енергіями дисоціації і стабільності утворених радикалів, найлегше зв'язки  $C-H$  розщеплюються біля третинного атома Карбону, далі – вторинного та первинного.

При температурах від кімнатної до  $300^\circ C$  співвідношення швидкостей відщеплення атома Гідрогену від алкану під дією атома Хлору від первинного, вторинного і третинного атомів Карбону складає приблизно 1:4:5. Для температур вище  $450^\circ C$  співвідношення швидкостей вирівнюється і стає 1:1:1. Таким чином, зниження температури збільшує селективність галогенування.

Реакція *бромовання* відбувається з високою селективністю. Співвідношення швидкостей заміщення Гідрогену біля первинного, вторинного і третинного атомів Карбону складає приблизно 1:220:19400. За невисоких температур швидкість бромовання в 250000 разів менша, порівняно з хлоруванням. Йод практично не реагує з алканами. *Йодування* можливе при використанні спеціальних йодуючих агентів, наприклад, трет-бутоксийодиду *in statu nascendi*:



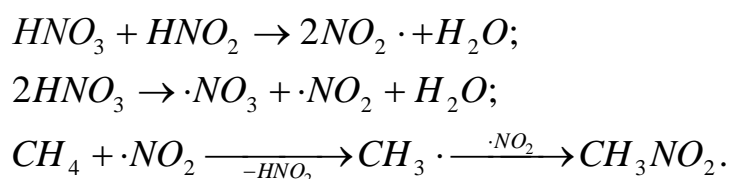
Для отримання йодопохідних алканів використовують також реакцію обміну Хлору на Йод (реакція Х.Фінкельштейна, 1910 р.):



Нітроалкани утворюються під дією розведеної (10–20 %) нітратної кислоти (метод Коновалова\*) при нагріванні до 150 °С під тиском. Нітратна кислота при звичайній температурі практично не діє на алкани, а при нагріванні їх окиснює. Алкани легко нітруються в газовій фазі нітроген(IV) оксидом та парами нітратної кислоти (промисловий метод). Цей процес супроводжується крекінгом вуглеводнів, тобто рвуться не лише C–H, а й C–C–зв'язки.

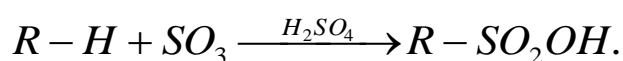
Метан нітрують при 500 °С (вихід нітрометану 13 %), етан, пропан і н-бутан – нітруються вже при 420 °С. Вихід суміші нітропродуктів, наприклад, для пропану становить 21 %.

Нітруючим агентом як у рідкій, так і в газовій фазах є нітроген(IV) оксид. Він утворюється при розкладі концентрованої нітратної кислоти або в реакції з нітритною кислотою, яка завжди є в розведених розчинах нітратної кислоти.

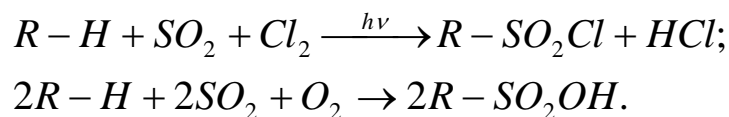


## 2. Сульфування.

Пряме сульфування алканів можливе тільки олеумом:



Ця реакція не реалізована в промисловості, оскільки є перспективніші методи отримання сульфокислот через сульфохлориди та сульфокиснення.

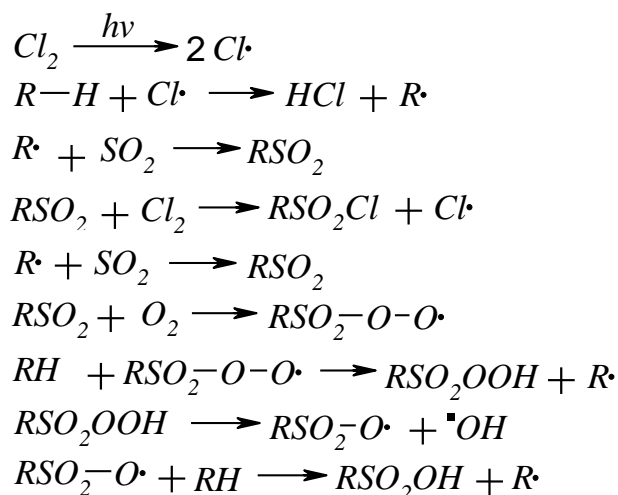


Біля третинного атома Карбону атом Гідрогену сульфонілхлоридною групою не заміщується, мабуть, через просторові перешкоди.

Механізми цих реакцій – вільнорадикальні.

---

\*Коновалов М.І. – ректор (1902 – 1904 рр.) Київського політехнічного інституту.

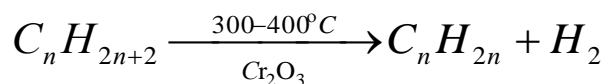


У реакції сульфохлорування можуть утворюватися також хлорпохідні алканів. Для пригнічення процесу галогенування алканів реакцію сульфохлорування ведуть з великим надлишком сульфур(IV) оксиду. З екологічних причин (відсутність хлору) процес сульфоокиснення вигідніший за сульфохлорування.

Солі алкансульфоокислот з 8–18 атомами Карбону – важливі промислові продукти, сильні детергенти, здатні емульгувати у воді жири та оливи. Головний їх недолік – забруднення довкілля. Безпечніші для довкілля алкансульфоокислоти з нерозгалуженими ланцюгами.

### 3. Каталітична дегідрогенізація

У присутності каталізаторів за підвищених температур алкани перетворюються на ненасичені сполуки



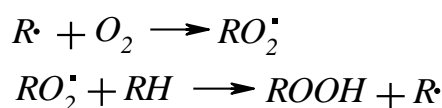
Бута-1,3-дієн, що утворюється з бутану, використовується у виробництві синтетичного каучуку.

### 4. Окиснення

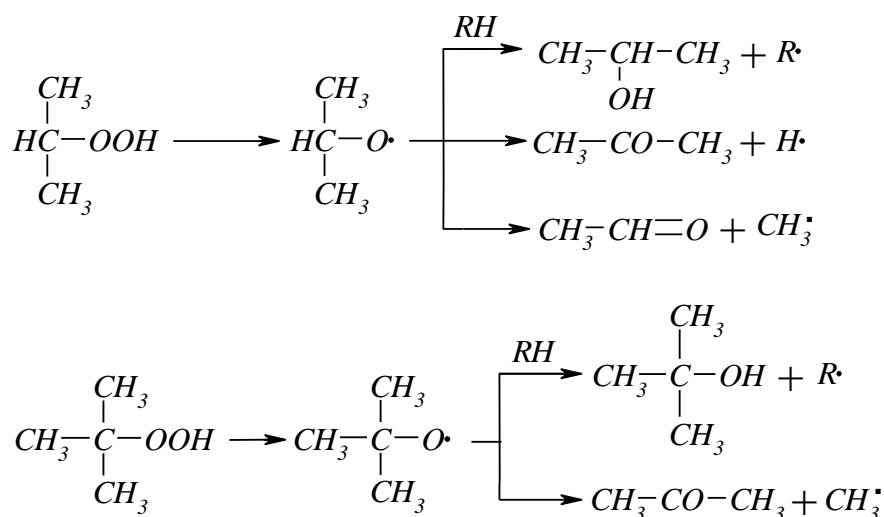
Оксиген і сильні окисники (перманганат або біхромат Калію) за звичайних температур практично не діють на парафіни. При високих температурах алкени запалюються і згорають до  $CO_2$  і  $H_2O$  з виділенням

великої кількості тепла (46000–50000 кДж/кг). Суміші газоподібних алканів з повітрям або Оксигеном вибухонебезпечні. Проте, за наявності каталізаторів (солі  $Mn, V, Co$ ) алкани можна окиснити Оксигеном або сильними окиснювачами ( $KMnO_4, K_2Cr_2O_7, K_2CrO_4$ ) до спиртів, альдегідів, кетонів чи карбонових кислот при відносно помірних температурах (120–150°C).

Окиснення алканів – важливі промислові процеси (ацетатна кислота, синтетичні жирні кислоти, вищі спирти і т.д.). При нагріванні вуглеводнів виникають вільні радикали, що ініціюють утворення пероксидних радикалів і гідропероксидів.



Гідропероксиди в умовах реакції окиснення розпадаються на вільні радикали, які можуть відщеплювати атоми Гідрогену від молекул вуглеводнів, перетворюючись на кінцеві продукти. Із вторинних гідропероксидів утворюються спирти, альдегіди і кетони, а із третинних – спирти і кетони:



Альдегіди і первинні спирти можуть окиснюватися далі до кислот.

## 5. Крекінг

Термічні перетворення алканів називають *крекінгом*. Основні види крекінгу: термічний, що відбувається під впливом тільки високої температури

(звичайно процес ведуть під тиском 40–60 атм у колоні, що нагріта до 470–540 °С), та каталітичний, в якому одночасно з високою температурою (450–530°С, тиск 1–2 атм) застосовують каталізатори. Відомі також крекінг з водяною парою, гідрокрекінг, окислювальний крекінг, електрокрекінг та інші.

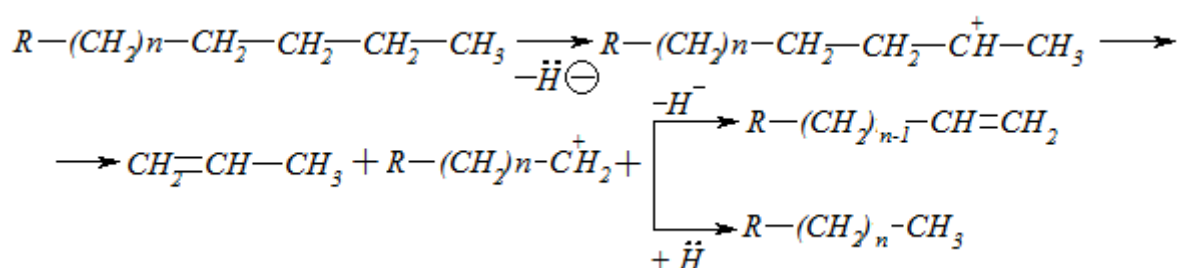
Основними процесами при крекінгу є розщеплення вуглеводнів з утворенням сполук меншої молекулярної маси, дегідрогенування, ізомеризація та циклізація.

Термічні *некаталітичні* перетворення алканів здійснюються за вільнорадикальними механізмами. Деякі закономірності:

- чим більша молекулярна маса, тим легше вони розщеплюються;
- з підвищенням температури крекінгу місце розриву ланцюга зсувається до краю молекули, з підвищенням тиску – до середини ланцюга;
- за температур вище 700 °С алкани розкладаються до ацетилену, метану, сажі і Гідрогену.

Термічним крекінгом керосинової фракції ( $C_{10}-C_{15}$ ) і фракції нафти ( $C_{12}-C_{20}$ ) одержують бензин з октановим числом не більше 85. Каталітичний крекінг – більш перспективний спосіб одержання моторних палив.

У промисловому процесі каталітичного крекінгу використовують алюмосилікатні каталізатори або кислоти Льюїса ( $AlCl_3, BF_3$ ). Реакція починається з відщеплення гідрид-іона ( $-\ddot{H}^{\ominus}$ ) від алкану з утворенням карбокатиона, подальший розпад якого приводить до утворення нових алканів і алкенів з меншою молекулярною масою.



В умовах каталітичного крекінгу відбуваються також процеси ізомеризації. Під дією сильних електрофільних реагентів (кислот Льюїса) н-алкани частково перетворюються на ізоалкани.

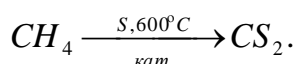
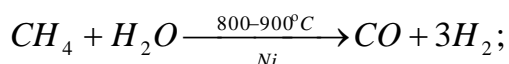
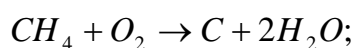
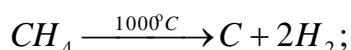
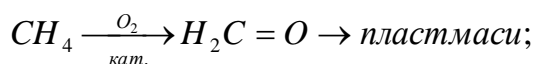
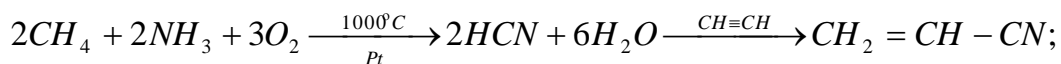
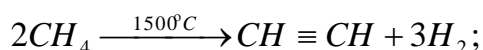
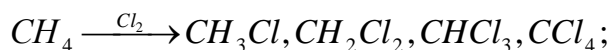
#### 4.5 Застосування алканів

Алкани широко використовуються як палива (бензин, дизельне паливо, природний газ, продукти крекінгу нафти і т.д.) і як хімічна сировина для одержання важливих промислових продуктів. Показовим є застосування метану. Хлоропохідні метану використовують як розчинники, у виробництві фреонів (хлороформ, тетрахлорметан), як засіб гасіння пожеж (тетрахлорметан).

Окисненням метану одержують формальдегід (сировина для різноманітних продуктів, в т.ч. синтетичних волокон), розкладом метану (1500 °C) одержують ацетилен, окисненням або термічним розкладом метану одержують високоякісну сажу, яку застосовують у виробництві гуми.

З водяною парою при 800–900 °C у присутності каталізаторів метан утворює синтез-газ (водень і карбон(II) оксид), з якого можна одержати метанол, формальдегід, пластмаси.

З сіркою метан утворює сірковуглець.

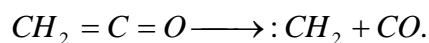
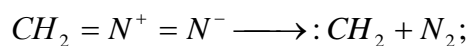


## РОЗДІЛ 5

### АЛКЕНИ

#### 5.1 Номенклатура, будова, ізомерія

*Алкени* – це вуглеводні з одним подвійним зв'язком  $C=C$ . Вони утворюють гомологічний ряд формули  $C_nH_{2n}$ . Першим членом гомологічного ряду є етен (етилен)  $CH_2=CH_2$ , оскільки метилен  $CH_2$  (його ще називають карбеном) нестабільний, час його існування 0,05 с; отримується термічним або фотохімічним розкладом діазометану і кетену (Пірсон, 1938 р.):



Алкени називають також етиленовими вуглеводнями, ненасиченими (за здатністю до реакцій приєднання) або алефінами (від франц. *olefiant*, тому що сполука етилену з хлором мала олієподібний вигляд).

Назви алкенів утворюють від назв відповідних алканів, замінивши закінчення -ан на -ен. Нумерацію вуглецевого ланцюга починають з того кінця, ближче до якого розташований подвійний зв'язок. Позначають цифрою атом Карбону, після якого є подвійний зв'язок. Цифру можна ставити перед або після назви вуглеводня. Назви залишків алкенів (алкенільних груп) утворюються приєднанням до назви алкену закінчення -ил (-іл). Використовуються також тривіальні назви деяких залишків алкенів, наприклад, вініл (етеніл), аліл (пропеніл).

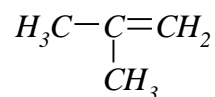
В алкенах подвійний зв'язок між атомами Карбону побудований з  $\sigma$ -зв'язку ( $\sim 350$  кДж/моль) і  $\pi$ -зв'язку ( $\sim 260$  кДж/моль). Подвійний зв'язок  $C=C$  менш міцний і коротший (0,134 нм), ніж  $C-C$ -зв'язок (0,154 нм),  $\pi$ -електрони розташовані далі від ядер атомів і тому вони доступніші, ніж електрони  $\sigma$ -зв'язку, в реакціях з електрофільними реагентами. Структурна ізомерія алкенів обумовлена як розгалуженням вуглецевого ланцюга, так і положенням

подвійного зв'язку. Тому кількість структурних ізомерів для алкенів більша, ніж для алканів. Наприклад, гексан має 5 структурних ізомерів, а гексен – 13.

Для алкенів характерна також просторова (геометрична) ізомерія, яку позначають як цис- (від лат. на цьому боці), транс- (через) ізомерія, або буквами *Z* для цис-(від нім. *zusammen* – разом) і *E* для транс-ізомера (від нім. *entgegen* – напроти). Геометрична ізомерія обумовлена різним просторовим розміщенням замісників відносно площини, що проходить через подвійний зв'язок. У цис-ізомерів замісники розміщені по один бік площини, у транс-ізомерів – по різні.

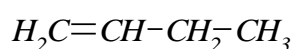
### Структурна ізомерія

#### 1. Ізомерія карбонового скелета

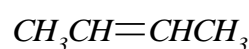


2-метилпропен

#### 2. Ізомерія розміщення подвійних зв'язків

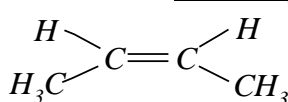


Бут-1-ен

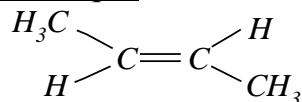


Бут-2-ен

#### Геометрична ізомерія



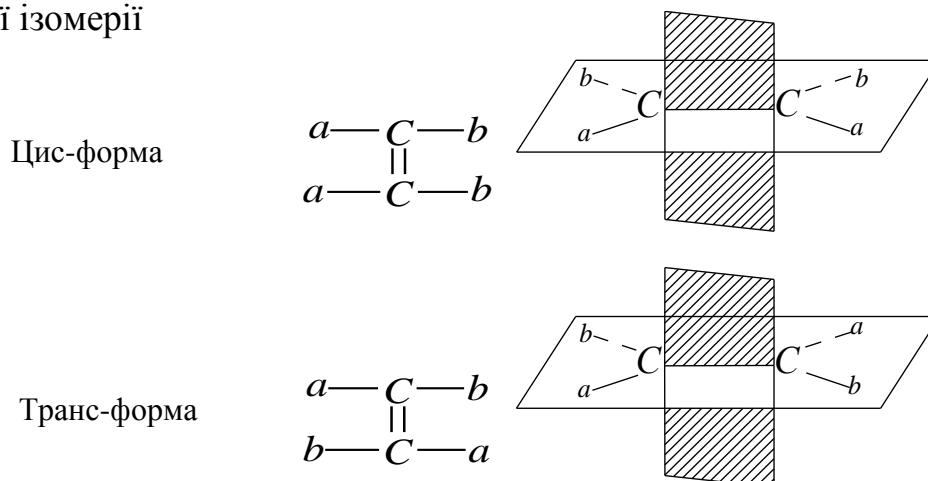
Цис-Бут-2-ен



Транс-Бут-2-ен

Така ізомерія можлива у сполук з двома неоднаковими замісниками у кожного з атомів Карбону, що з'єднані подвійним зв'язком.

Алкени з однаковими замісниками біля одного атома Карбону не мають геометричної ізомерії

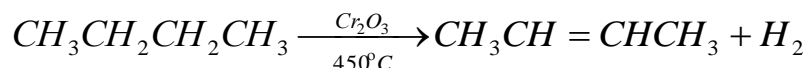


Для переходу від одного ізомера до іншого необхідно повернути фрагмент молекули вздовж  $\sigma$ -зв'язку на  $180^\circ$ , розірвати  $\pi$ -зв'язок, що утворений боковими перекриттями  $p$ -орбіталей, частини яких лежать над і під площиною  $\sigma$ -зв'язків. Для такої перебудови молекули необхідно затратити близько 260 кДж/моль.

## 5.2 Методи одержання

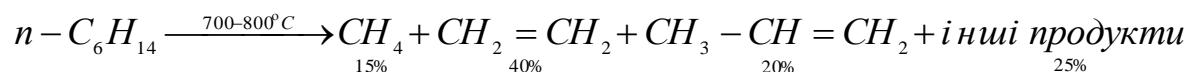
### 5.2.1 Промислові

Найпростіший спосіб отримання алкенів – виділення їх безпосередньо з деяких сортів нафти. Основну кількість, звичайно, добувають *крекінгом* нафти та природного газу. Промисловим способом отримання алкенів є також дегідрування алканів у присутності хром (III) оксиду при температурі 300–450 °С.



Біля 600 °С дегідрування іде далі з утворенням бутадієну-1,3  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , а при ще вищих температурах утворюється суміш алканів і алкенів з меншою молекулярною масою, ніж вихідний алкан.

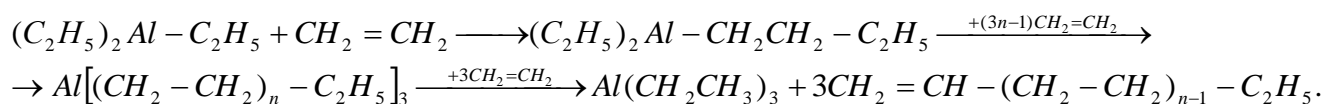
Найбільш крупнотонажними продуктами є етилен і пропілен (їх випускають десятками мільйонів тонн), їх одержують крекінгом вищих алканів при 700–800 °С



Важливим промисловим способом одержання вищих алкенів є процес *олігомеризації* етилену і його гомологів. Олігомеризація алкенів проводиться в присутності триетилалюмінію за методом Циглера-Натта\*.

---

\*Циглер К. (1918 – 1973 рр.) – німецький хімік  
Натта Дж. (1903 – 1973 рр.) – італійський хімік



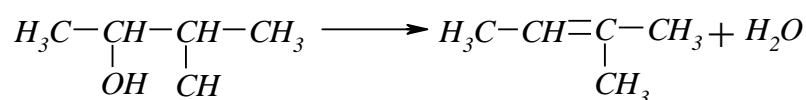
Таким способом отримують низку важливих для промисловості полімерних матеріалів мономерів. У промисловості використовується також парофазна дегідратація спиртів над оксидами Алюмінію, Торію або Вольфраму при 300°C:



### 5.2.2 Лабораторні

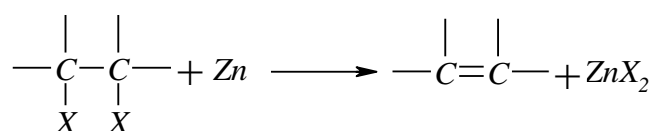
1. Дегідратація спиртів у присутності водовідбірних речовин ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $P_2O_5$  та інші).

При відщепленні води від спиртів Гідроген найлегше відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома Карбону, що знаходиться у  $\beta$ -положенні до  $HO$ -групи (правило Зайцева, 1875 р.).

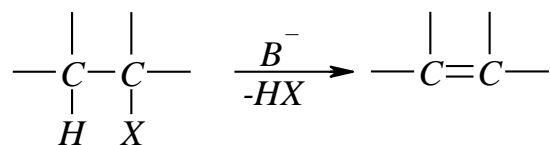


Легкість дегідратації спиртів збільшується в такому порядку: первинні, вторинні, третинні.

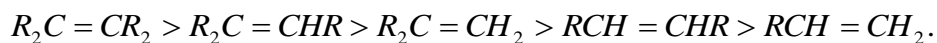
2. Відщеплення галогенів від віцинальних дигалогенідів під дією порошку цинку у водно-спиртовому середовищі, натрій йодиду в метанолі чи ацетоні, солей Хрому (II) або літійалюмогідриду.



3. Відщеплення галогеноводнів від алкілгалогенідів під дією основ (спиртових розчинів лугів, алкоголятів, амідів лужних металів, амінів) або високої температури

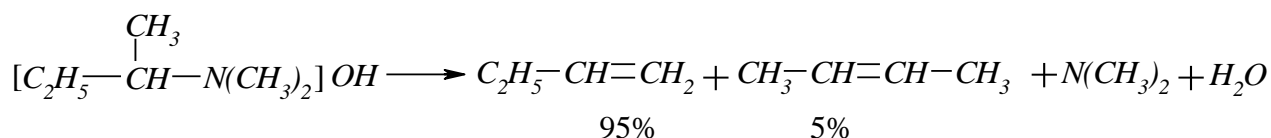


Легкість утворення алкенів зменшується в ряду:

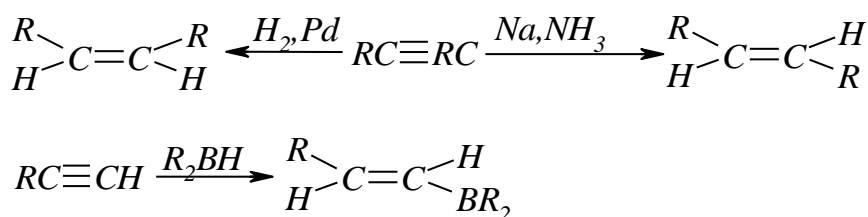


За правилом Зайцева протон відщеплюється від найменш гідрогенізованого атома Карбону.

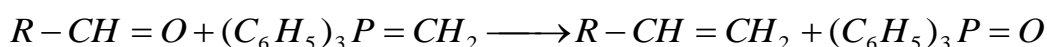
4. *Розщеплення амінів.* Алкени утворюються при термічному розкладі амінів, четвертинних амонієвих основ або алкіламонійних солей. За правилом Гофмана\* переважно утворюються менш заміщені олефіни:



5. *Відновлення ацетиленових сполук.* Гідрування ацетиленів воднем над платиною або паладієм приводить до утворення алканів. Використовуючи менш активні каталізатори (палладій на кальцій карбонаті, модифікований солями Плюмбуму, палладій на барій сульфаті, пасивований хіноліном), можна отримати цис-ізомери алкенів. Відновлення розчином лужного метану у рідкому амоніаку або боранами приводить до транс-ізомерів:



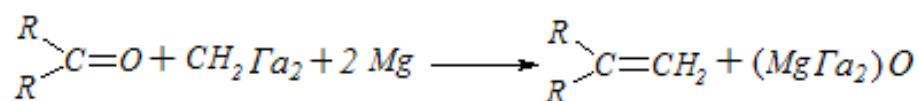
6. *З карбонільних сполук.* Важливим способом отримання алкенів майже з кількісним виходом є реакція Віттіга\*\* – взаємодія карбонільних сполук з алкіліденфосфаном.



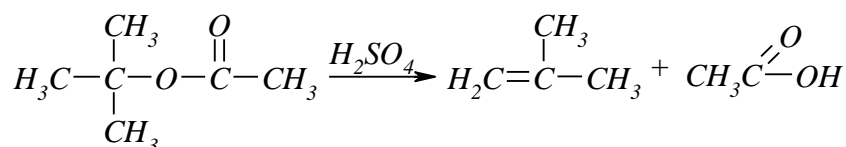
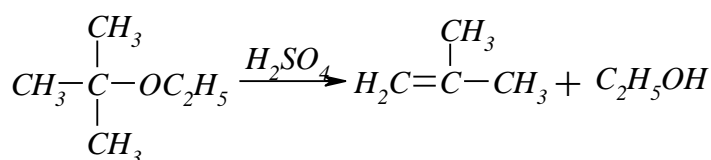
\*Гофман А. (1818 – 1892 рр.) – німецький хімік-органік

\*\*Віттіг Г. (1897 – 1987 рр.) – німецький хімік

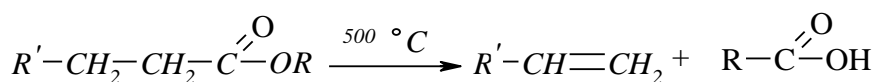
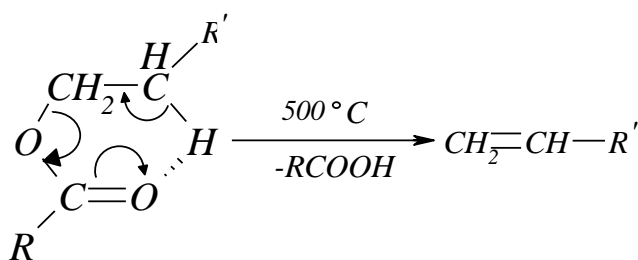
З карбонільних сполук можна отримати алкени при дії на них метиленгалогенідів і магнію:



7. З етерів та естерів. Алкени можна одержати відщепленням спиртів і кислот, відповідно, від простих та складних ефірів під дією сильних концентрованих кислот:



Алкени також утворюються при нагріванні естерів карбонових кислот до 500°C. Елімінування карбонової кислоти відбувається в циклічному перехідному комплексі.



### 5.3 Фізичні властивості

Нижчі алкени – гази, від  $C_5$  до  $C_{18}$  – рідини, вищі – тверді речовини. Практично нерозчинні у воді, обмежено розчинні у спиртах, добре розчинні в неполярних розчинниках, наприклад, вуглеводнях, що легші за воду. Лінійні алкени киплять вище за сполуки з розгалуженим ланцюгом. Температури кипіння цис-ізомерів вищі, ніж транс-ізомерів, а температури топлення – навпаки.

### 5.4 Хімічні властивості

Алкени легко вступають в реакції приєднання з розривом  $\pi$ -зв'язку і утворенням замість нього двох нових міцніших  $\sigma$ -зв'язків. Типовими реакціями для алкенів є реакції електрофільного приєднання, оскільки подвійний зв'язок є донором електронів, які доступніші для реагентів із браком електронів, тобто електрофілів, ніж електрони, що утворюють  $\sigma$ -зв'язок.

Крім реакцій електрофільного приєднання, алкени вступають у реакції вільнорадикального приєднання і вільнорадикального заміщення. Останні відбуваються легше, ніж у алканів, особливо в  $\alpha$ -положенні до подвійного зв'язку.

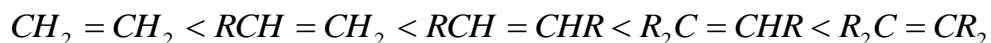
*Реакції приєднання.*

*Гідрування.* Приєднання Гідрогену до алкенів відбувається з виділенням тепла ( $\sim 125$  кДж/моль). Однак швидкість гідрування незначна. Практично алкени гідрують у присутності як гетерогенних, так і гомогенних каталізаторів, які зменшують енергію активації реакції.

Гетерогенні каталізатори – дрібнодисперсна платина (платинова чернь), оксиди платини і паладію (каталізатор Адамса\*), нікель Ренея.

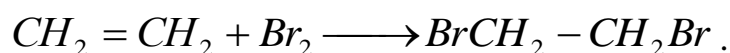
Як гомогенні каталізатори застосовують комплекси хлоридів Родію (II) (каталізатор Вілкінсона\*\*) і Рутенію (III), зокрема, трис-(трифенілфосфін)родій хлорид  $[(C_6H_5)_3P]_3RhCl$ .

У гетерогенному каталізі алкени гідруються тим легше, чим менше замісників біля подвійного зв'язку (правило Лебедева\*\*\*). Отже, складність гідрування зростає в ряду:



Гідрування в умовах гомогенного каталізу має високу селективність, не відбувається ізомеризації алкену, як в гетерогенному каталізі і, крім того, можна гідрувати алкени в присутності алкінів. У гетерогенному каталізі алкіни гідруються першими, оскільки краще адсорбуються на поверхні каталізатора.

*Галогенування.* Галогени приєднуються до алкенів, утворюючи віцинальні дигалогенопохідні:



Швидкість приєднання залежить від природи галогену і будови алкену.

Реакція фтору з алкенами сильно екзотермічна, відбувається займання, і молекула руйнується. Хлор "на світлі" реагує з вибухом. Бром реагує легко, реакцію часто ведуть у розчинах, використовуючи цю реакцію саме для виявлення подвійного зв'язку. Йодування здійснюється важче. Галогенування відбувається за іонним або радикальним механізмом.

Для алкенів найбільш характерні реакції електрофільного приєднання  $A_E 2$ . Подвійний зв'язок, що має електрондонорні властивості, поляризує молекулу галогену і утворює з позитивною частиною молекули галогену  $\pi$ -комплекс, який швидко переходить у  $\sigma$ -комплекс (карбокатион) або галогенонієвий циклічний катіон. Обидва катіони, знаходячись у рівноважному стані, здатні перетворюватись один в одного. В залежності від того, з яким із катіонів реагує нуклеофільний аніон галогену, утворюються кінцеві цис- або транс-продукти.

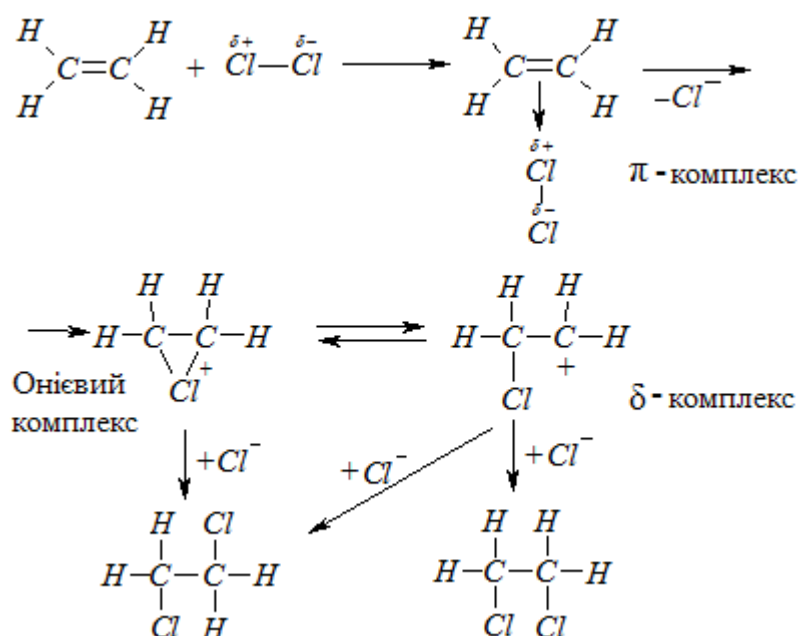
---

\*Адамс Р. (1889 – 1971 рр.) – американський хімік

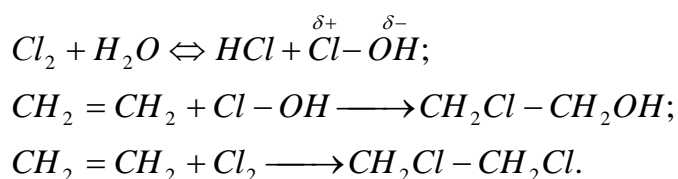
\*\*Вілкінсон Дж. (1921 – 1996 рр.) – англійський хімік. Нобелівська премія 1973 р.

\*\*\*Лебедев С. (1874 – 1934 рр.) розробив і впровадив у промисловість метод одержання синтетичного каучуку

Для циклічного галогенонієвого катіона характерне стереоселективне приєднання галогену з утворенням транс-продукту. З відкритих карбокатионів утворюються як цис-, так і транс-продукти.

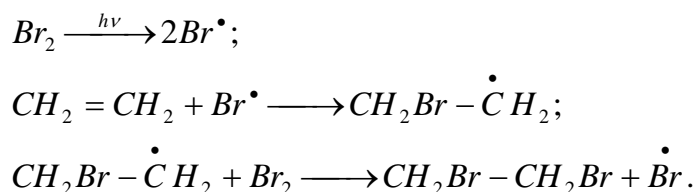


Перебіг галогенування через проміжний карбокатион підтверджується тим, що інші нуклеофільні реагенти, в разі наявності в реакційному середовищі, також приєднуються до позитивного атома Карбону. Так, хлорування у водному розчині приводить до дихлорпохідних і хлоргідринів:

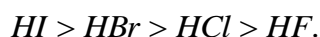


Утворення циклічного -онієвого іона більш характерне для реакцій бромовання, ніж хлорування, і для простих аліфатичних алкенів. Галогенування арилзаміщених алкенів переважно іде через відкритий карбокатион, стабілізації якого сприяє бензольне кільце.

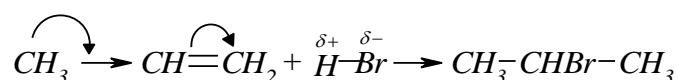
У певних умовах галогени приєднуються також за радикальним механізмом:



*Гідрогалогенування.* Електрофільне приєднання галогеноводнів проходить аналогічно галогенуванню через утворення  $\pi$ - і  $\sigma$ -комплексів. Швидкість гідрогалогенування алкенів зменшується в ряду

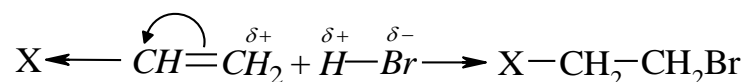


До несиметричних алкенів водень приєднується до найбільш гідрогенізованого атома Карбону (за *правилом В. Марковнікова*, 1869 р.), що пояснюється дією електронодонорних ефектів замісників (+I-ефект та ефект надспряження).

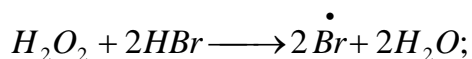


З точки зору сучасних уявлень, електрофільний реагент приєднується до того атома Карбону, який здатен утворити найстабільніший карбокатион, у делокалізації позитивного заряду якого беруть участь більше  $C-H$ -зв'язків, тобто максимально розгалужений карбокатион. Наприклад, 2-пентен, у якого нема більш гідрогенізованого атома Карбону, утворює 2-хлорпентан, а не 3-хлорпентан.

Правило Марковнікова не виконується для алкенів з електроніоакцепторними групами біля подвійного зв'язку ( $X = -CN, -NO_2$ , та інші).

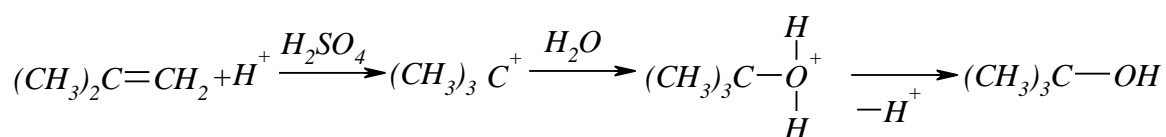


Всупереч правилу Марковнікова відбувається також радикальне приєднання  $HCl$  і  $HBr$  (пероксидний ефект, М. Хараша і Ф. Майо, 1933 р.):



Флуороводень і йодоводень реагують за йонним механізмом, оскільки не розкладаються пероксидами на вільні радикали.

*Гідратація алкенів.* При взаємодії з водою в присутності мінеральних кислот з алкенів утворюються спирти. Реакція іде за правилом *Марковнікова*:



Оксонієвий катіон

Як каталізатор найчастіше використовувалася сульфатна кислота. Аніон сульфатної кислоти також реагує з карбокатионом, але при нагріванні алкілсульфати, що утворилися, гідролізуються до спиртів. Цей метод набув промислового значення. Так, з етилену ним можна отримати етанол, з інших алкенів – вторинні і третинні спирти, крім первинних (у відповідності з правилом Марковнікова):



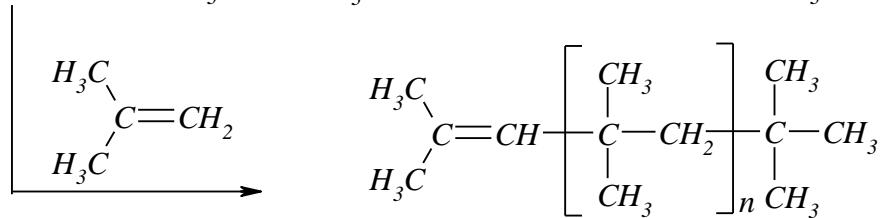
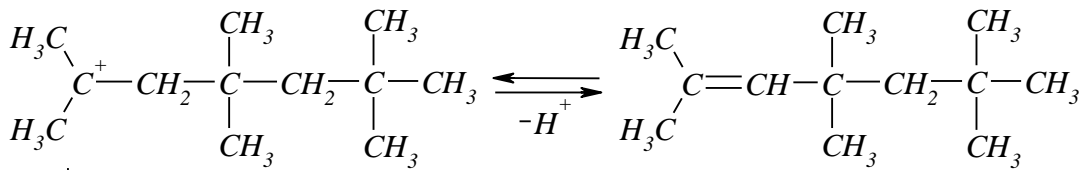
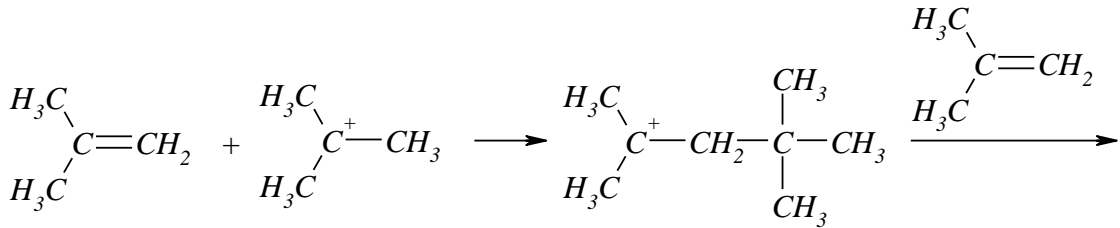
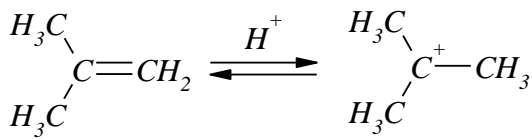
Тепер розроблено ефективний промисловий метод одержання спиртів гідратацією алкенів у присутності фосфатної і вольфрамової кислот. Останню наносять на силікагель. Процес ведуть при 300–350 °С під тиском до 10 МПа.

Гідратація алкенів відбувається також в газовій фазі під тиском на алюміній оксиді, цинк хлориді та інших каталізаторах.

*Окиснення алкенів.* Алкени легко окиснюються за місцем подвійного зв'язку і, в залежності від умов, утворюють епоксиди, гліколі, альдегіди і кетони, карбонові кислоти.





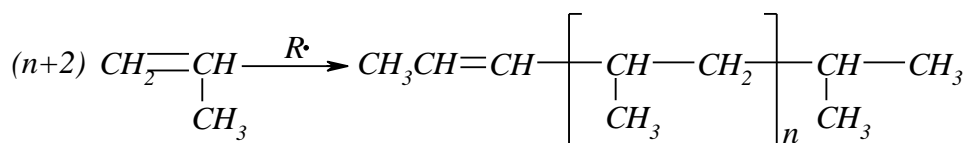
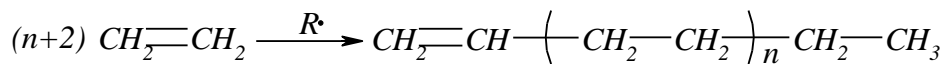


поліізобутилен

До катіонної полімеризації здатні алкени з електронодонорними замісниками, наприклад, ізобутилен.

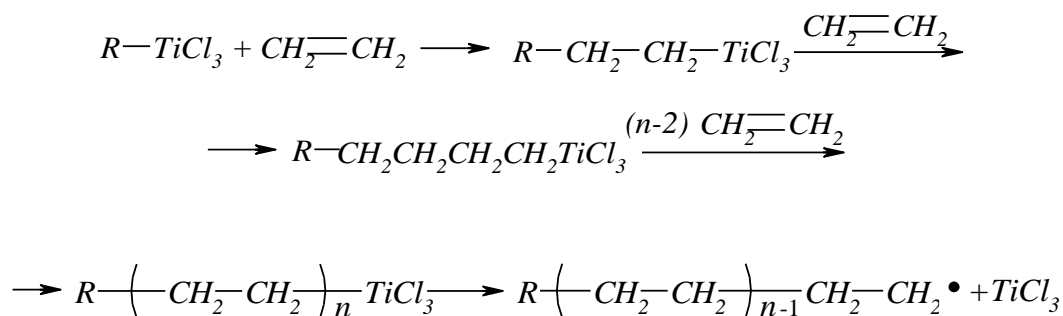
Для ініціювання радикальної полімеризації застосовують сполуки, що здатні в певних умовах (нагрівання, опромінювання і т.д.) утворювати вільні радикали. До них відносяться пероксиди, метали змінної валентності тощо.

В умовах радикальної полімеризації отримують поліетилен, поліпропілен та інші сполуки:



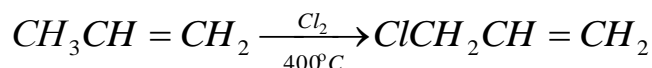
Полімеризують етилен під високим тиском: до 150 МПа (1500 атм) у присутності невеликої кількості кисню як ініціатора вільних радикалів. Так отримують поліетилен високого тиску (або низької густини 0,92–0,93 г/см<sup>3</sup>) з молекулярною масою 20000–40000. Поліетилен стійкий до дії сильних кислот і лугів, але має низьку термічну стабільність і під дією кисню повітря та сонячних променів "старіє".

Полімеризація етилену на каталізаторах Циглера-Натта\* здійснюється при помірному тиску і дає поліетилен з більшою молекулярною масою (100000–1000000) і густиною (0,95–0,97 г/см<sup>3</sup>). Його називають поліетиленом низького тиску (або високої густини). За технічними характеристиками він кращий за поліетилен високого тиску, але скоріше "старіє".

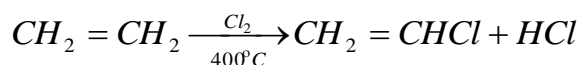


Диспропорціонування  
Рекомбінація

*Реакції заміщення.* Вперше хлорування пропілену в алільне положення спостерігав М. Львов (1883 р.)



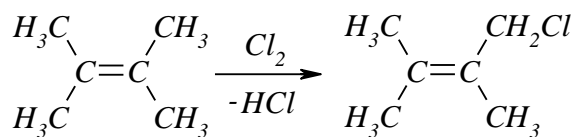
Тепер відомий промисловий процес одержання вінілхлориду високотемпературним хлоруванням етилену



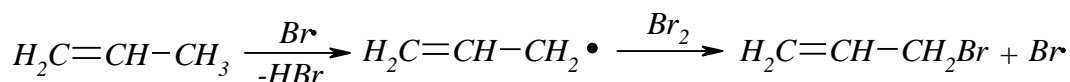
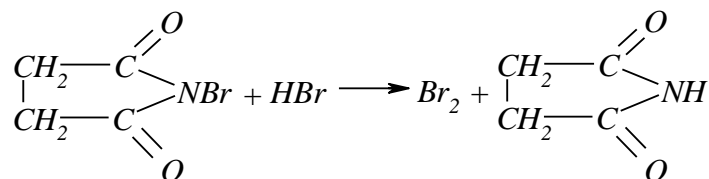

---

\*Каталізатори відкриті і впроваджені у промисловість у 1953 – 1955 рр.

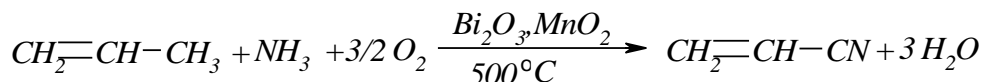
Хлорування в алільне положення розгалужених алкенів можливе і за низьких температур



У м'яких умовах відбувається бромовання в алільне положення за допомогою *N*-бромсукциніміду:



Реакція заміщення Гідрогену в алільному положенні реалізована також у промисловому процесі одержання акрилонітрилу окиснювальним амонілізом пропілену:



Можливість вільнорадикального заміщення Гідрогену в алільному положенні пояснюється стабільністю алільного радикала, яка обумовлена *p,π*-спряженням електронів подвійного зв'язку з *p*-орбіталлю неспареного електрона.

## 5.5 Промислове використання етилену і пропілену

З етилену одержують: поліетилен, синтетичні оливи, етанол, оцтовий альдегід і оцтову кислоту, пропаналь і пропанол, дихлоретан, вінілхлорид і полівінілхлорид, етиленгліколь, етилен хлоргідрин, оксид етилену (сировина для синтетичних смол, волокон, поверхнево-активних речовин), стирол (пластмаси, синтетичні каучуки).

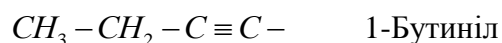
Пропілен використовують у виробництвах поліпропілену, ацетону, оксиду пропілену, гліцерину, акрилонітрилу (напівпродукт у промисловості волокон і синтетичних каучуків), кутолу (сировина для виробництва фенолу і ацетону).

## РОЗДІЛ 6

### АЛКІНИ

#### 6.1 Номенклатура, ізомерія

*Алкіни (ацетилену)* – сполуки загальної формули  $C_nH_{2n-2}$ , що містять один або більше потрійних зв'язків  $-C \equiv C-$ . За раціональною номенклатурою алкіни називають як похідні ацетилену  $HC \equiv CH$ . За номенклатурою IUPAC алкіни називають, замінюючи в алканах закінчення  $-ан$  на  $-ин(ін)$ . Головний вуглецевий ланцюг включає потрійний зв'язок, і нумерація починається з того кінця, до якого він ближче. Назви залишків алкінів утворюють від назви вуглеводню, додаючи закінчення  $-іл$ .



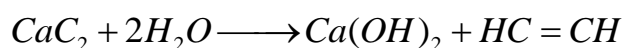
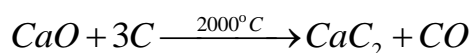
Загальна кількість ізомерів для алкінів більша, ніж для відповідних алканів, але менша порівняно з алкенами.

#### 6.2 Методи одержання

##### 6.2.1 Промислові методи одержання ацетилену

###### 1. Карбідний метод

Вапняк спікають з вугіллям при  $2000^\circ C$ , і одержаний карбід Кальцію гідролізують водою до ацетилену:

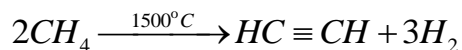


Саме цим способом одержують ацетилен для газового зварювання. Характерний запах технічного ацетилену зумовлений сірководнем і фосфінами, що утворюються з сульфідів і фосфідів, які є в карбіді Кальцію.

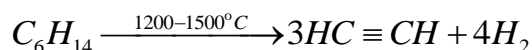
Головний недолік методу – велика енергоємність.

## 2. Піроліз алканів

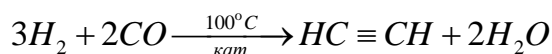
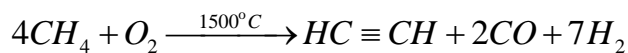
Метан миттєво нагрівають до високої температури (~0,1–1сек) і швидко охолоджують, щоб уникнути розкладу ацетилену до Карбону і Гідрогену:



Піроліз бензину або гасу є одним з головних методів одержання ацетилену, який протікає легше, ніж піроліз метану:

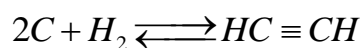


Окиснювальний піроліз метану (вихід ацетилену до 15 %) – економічно вигідний процес, оскільки можна використовувати синтез-газ ( $CO + H_2$ ) для одержання ацетилену в м'яких умовах за наявності каталізаторів на основі графіту:



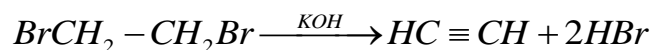
### 6.2.2 Лабораторні методи одержання алкінів

1. Синтез ацетилену із елементів при пропусканні вольтової дуги між вугільними електродами в атмосфері водню (П. Бертелло):

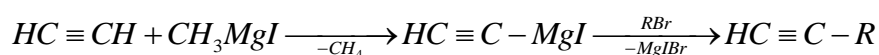


Метод не набув практичного значення (вихід до 4 %). Процес ендотермічний ( $\Delta H \sim 230$  кДж/моль). Зміщення рівноваги праворуч вимагає температури понад 3000 °С.

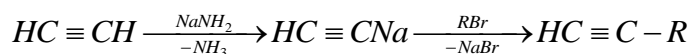
2. Дегідрогалогенування дигалогеналканів чи галогеналкенів при підвищених температурах у спиртових розчинах сильних основ:



3. Алкілування із застосуванням реактивів Грін'єра або ацетиленідів:



Комплекс Йоїча



### 6.3 Фізичні властивості

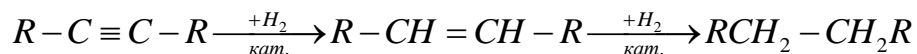
Ацетилен, метилацетилен, етилацетилен (бут-1-ин) – гази, від диметилацетилену (бут-2-ина) і до гептадецинів – рідини, з октадец-1-ину – тверді речовини. Густина, температури топлення і кипіння алкінів вищі, ніж у відповідних алкенів і алканів. Алкіни – малополярні сполуки, добре розчиняються в органічних розчинниках з низькою полярністю: лігроїні, бензині, етері, тетрахлорметані. Густина їх менша за густину води. Температури кипіння алкінів з кінцевим потрійним зв'язком нижчі, ніж для алкінів, для яких цей зв'язок ближче до середини ланцюга.

### 6.4 Хімічні властивості

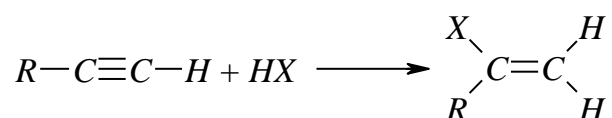
Хімія алкінів це власне хімія потрійного зв'язку. Алкіни вступають у реакції приєднання як з електрофільними, так і нуклеофільними реагентами, реакції димеризації, циклізації, полімеризації та окиснення. Для алкінів з потрійним зв'язком на кінці ланцюга характерні також реакції за участю ацетиленового Гідрогену.

#### 6.4.1 Реакції приєднання

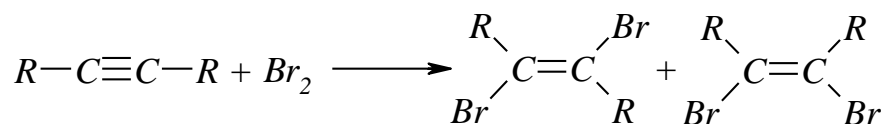
1. Гідрування. Алкіни приєднують водень у присутності каталізатора (Ni, Pt, Pd).



2. *Реакції з електрофільними реагентами.* Активність алкінів у цих реакціях менша, ніж у відповідних алкенів. Найменш реакційноздатним є ацетилен. Його алкільні похідні більш активні. Ацетилен повільно реагує з галогеноводнем. Алкілпохідні ацетилена реагують скоріше. Приєднання галогеноводнів іде згідно з правилом Марковнікова, в основному, як транс-приєднання:

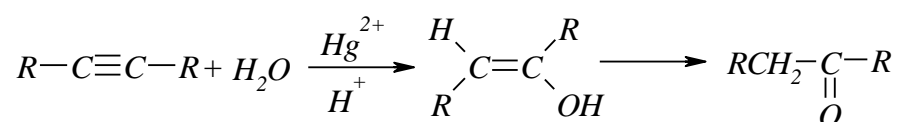


Приєднання галогенів приводить як до транс- так і цис-дигалогеналкенів:

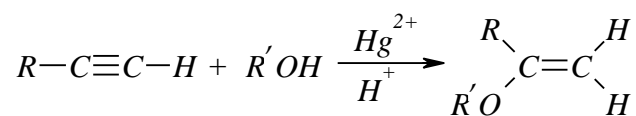


### 3. *Реакції з нуклеофільними реагентами*

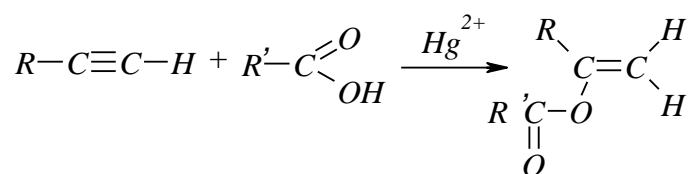
Алкіни в присутності каталізаторів (солі Купруму (I) або Меркурію (II)) здатні приєднувати нуклеофільні реагенти. Ацетилен з водою в кислому середовищі в присутності солей Меркурію (II) утворює оцтовий альдегід, а інші алкіни – кетони (*Реакція Кучерова*, 1881 р.).



Спирти приєднуються до алкінів як у присутності солей Меркурію (II), так і в лужному середовищі з утворенням алкенільних ефірів або вінілових ефірів у реакції з ацетиленом:

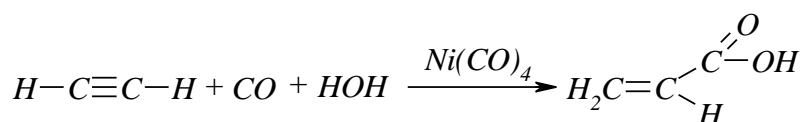


Карбонові кислоти приєднуються до алкінів з утворенням складних алкенільних ефірів:



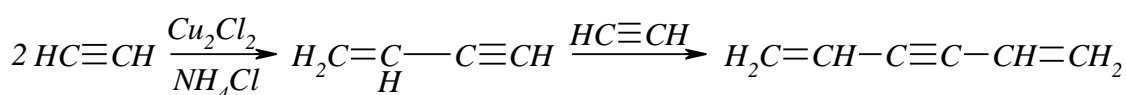
Ацетилен з оцтовою кислотою і  $H-CN$  утворює важливі промислові продукти вінілацетат  $CH_3C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow \end{array} -CH=CH_2$  і акрилонітрил  $H_2C=CH-CN$ .

4. Ацетилен реагує з оксидом Карбону в присутності тетракарбоніла Нікелю у водному або спиртовому середовищі, утворюючи акрилову кислоту або її ефір (В. Репне, 1944–1949 pp.):



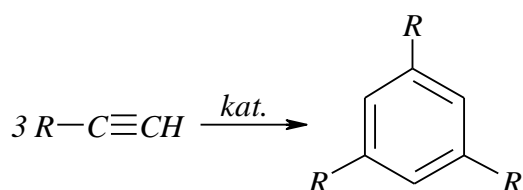
#### 6.4.2. Димеризація, циклоолігомеризація, полімеризація

Ацетилен легко димеризується в присутності хлоридів Купруму (I) і амонію, утворюючи послідовно вінілацетилен і дивініл ацетилен (Ньюленд, 1925 р.):

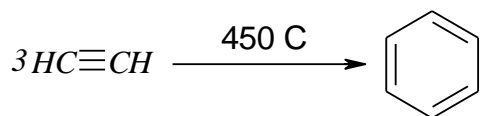


У цих умовах відбувається нуклеофільне приєднання  $HC\equiv C-$  за місцем потрібного зв'язку.

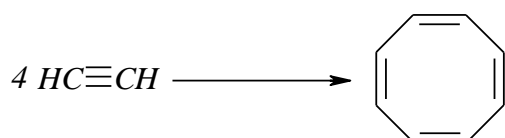
Циклатримеризація алкінів відбувається термічно в присутності концентрованої сульфатної кислоти або металоорганічних каталізаторів (сполуки  $Cr, Ni, Co$ ):



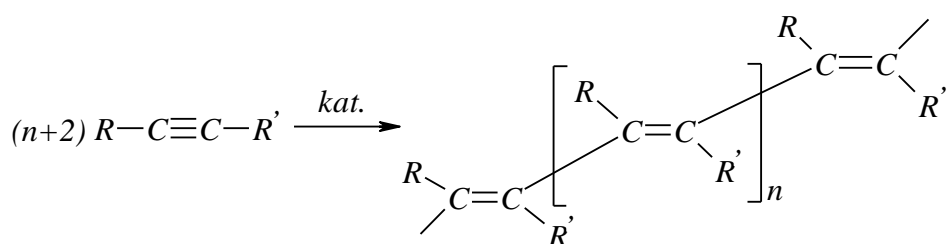
М. Зелінський і Б. Казанський, нагріваючи ацетилен на активованому вугіллі, отримали бензен (бензол):



На каталізаторі  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  із ацетилену утворюється циклооктатетраен та інші циклоолігомери (В. Репне, 1949 р. ):



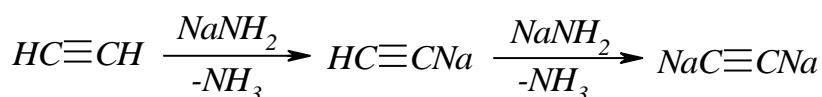
Алкіни, на відміну від алкенів, важко вступають у реакції ланцюгової полімеризації. Полімеризація алкінів з утворенням спряжених полієнів відбувається у присутності вільних радикалів або спеціальних металоорганічних каталізаторів:



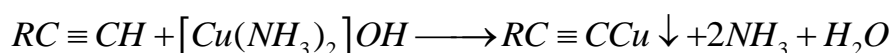
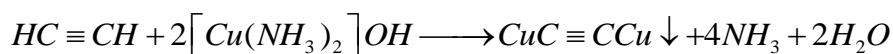
Такі полімери характеризуються підвищеною електропровідністю; їх називають органічними напівпровідниками.

#### 6.4.3 Реакції заміщення

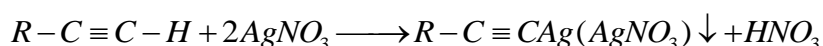
Алкіни з атомом Гідрогену біля атома Карбону з потрійним зв'язком легко вступають у реакції заміщення. Атоми Гідрогену в ацетилені заміщуються атомами металів з утворенням ацетиленідів. Ацетиленід Натрію одержують у рідкому амоніаку.



При взаємодії алкінів з купрум (I) оксидом в амоніачному розчині випадають забарвлені осад ацетиленідів від вишневого ( $CuC\equiv CCu$ ) до жовто-бурого ( $RC\equiv CCu$ ) кольорів:



Аргентум нітрат з алкінами в спирті утворює комплекс аргентум ацетиленід-аргентум нітрат, який випадає в осад (якісна реакція на групу  $\equiv C-H$ ):



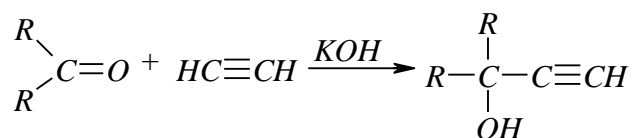
Ацетиленіди Купруму і Аргентуму стійкі в нейтральних водних розчинах, гідролізуються розбавленими кислотами. Аргентум ацетиленід у сухому вигляді при струсі вибухає. Купрум ацетиленід – безпечний.

Ацетилен і його термінальні гомологи легко вступають у реакцію з *реактивом Грін'єра*:

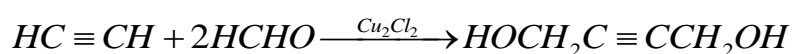


В ацетиленідах типи зв'язку Карбон-метал різні, зокрема: у  $HC\equiv CNa$  – іонний,  $HC\equiv CMgI$  – ковалентний полярний, у ацетиленідах Аргентуму і Купруму – ковалентний малополярний.

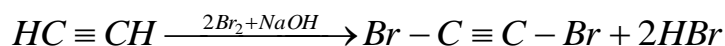
Алкіни в абсолютному диетиловому етері в присутності їдкого Калію реагують з альдегідами і кетонами, утворюючи спирти з етинільними радикалами (*реакція Фаворського*):



Аналогічно реагує ацетилен з альдегідами у присутності Купрум (I) ацетиленіду або хлориду, стабілізованих сполуками Вісмуту (*реакція Penne*). Ацетилен з формальдегідом в цих умовах утворює пропаргіловий спирт  $CH \equiv C - CH_2OH$  або Бутин-1,4-діол – важливий продукт для промислового синтезу тетрагідрофурану і бутадієну:



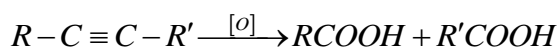
Заміщення Гідрогену на галогени здійснюється в лужному середовищі гіпогалогенідами:



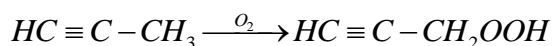
Флуоро- і хлорпохідні – нестабільні, самозаймаються на повітрі.

#### 6.4.4 Окиснення

Сильні окисники розщеплюють алкіни за місцем потрійного зв'язку з утворенням карбонових кислот:

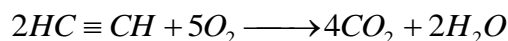


Оксиген без каталізатора окиснює алкіни до гідропероксидів в  $\alpha$ -положенні до атома Карбону з потрійним зв'язком:

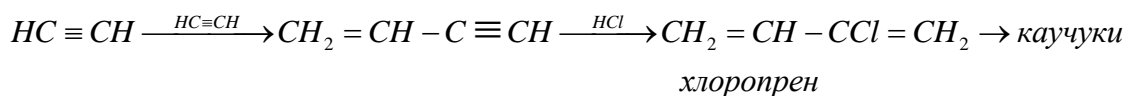
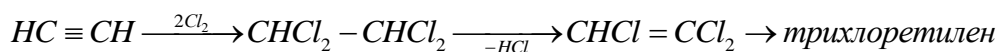
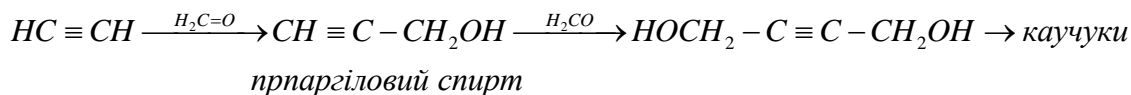
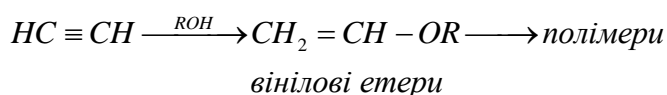
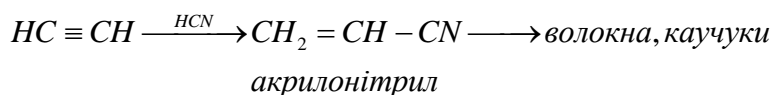
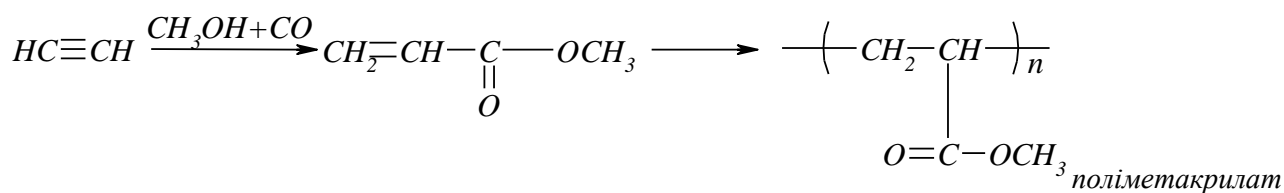
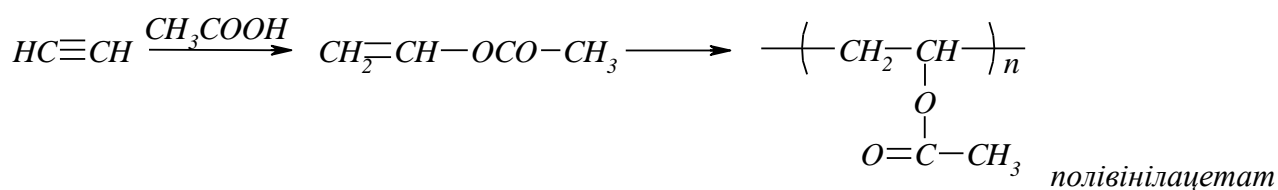
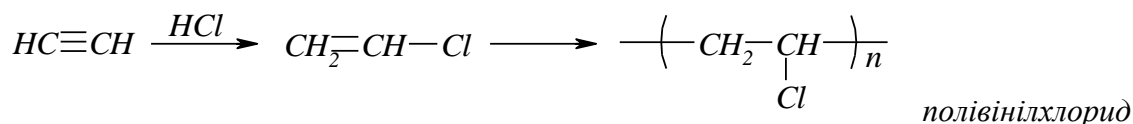


## 6.5 Застосування ацетилену

1. Автогенне зварювання і різання металів (3000 °C):



2. Полімерні матеріали:



## РОЗДІЛ 7

### АЛКАДІЄНИ

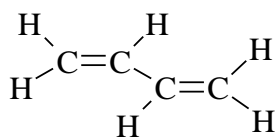
#### 7.1. Номенклатура, ізомерія, фізичні властивості

Алкадієни – вуглеводні з відкритим ланцюгом, що мають два подвійні зв'язки. Загальна формула  $C_nH_{2n-2}$ .

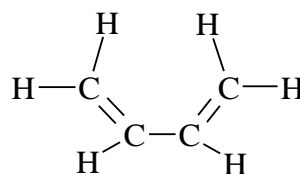
Алкадієни поділяють на кумульовані (подвійні зв'язки знаходяться біля одного атома Карбону,  $C=C=C$ ), спряжені або кон'юговані (подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком,  $C=C-C=C$ ) та ізольовані.

За номенклатурою ІУРАС дієни називають аналогічно алканам, замінивши суфікс –ан на –дієн. Вуглецевий ланцюг нумерують так, щоб цифри подвійних зв'язків отримали найменше значення. Для декількох найпростіших дієнів використовуються тривіальні назви: ален  $CH_2=C=CH_2$ , метилален  $CH_3-CH=C=CH_2$ , дивініл  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , ізопрен  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ , хлоропрен  $CH_2=CCl-CH=CH_2$ .

Ізомерія алкадієнів аналогічна алкенам. Для спряжених алкадієнів характерний різновид геометричної ізомерії – цисоїдна і трансоїдна форми, що обумовлені утрудненим обертанням подвійних зв'язків навколо простого зв'язку.



Транс-1,3-бутадієн



Цис-1,3-бутадієн

Транс-форма на 10–12 кДж/моль стабільніша за цис-форму.

Перші представники алкадієнів ( $C_3$  і  $C_4$ ) – гази інші – рідини або тверді речовини.

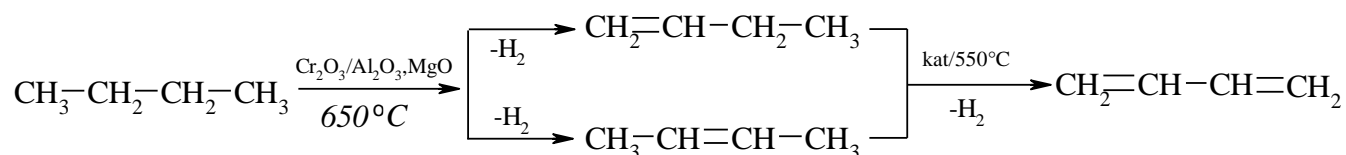
## 7.2. Методи одержання

Широке застосування в промисловості полімерних матеріалів мають спряжені дієни дивініл, ізопрен, хлоропрен. З численних методів їх одержання розглянемо найважливіші.

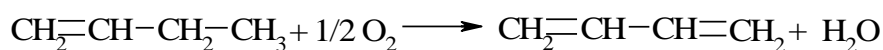
### 7.2.1. Дивініл

#### 1. Дегідрування алканів і алкенів.

Основним промисловим методом одержання бутадієну є каталітичне дегідрування бутану (із супутних газів нафти) або бутан-бутенової фракції продуктів переробки нафти:



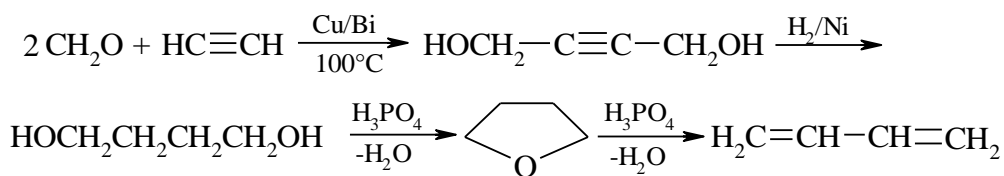
У двостадійному процесі бутани дегідрують у бутени, відділяють від бутану і дегідрують далі до бутадієну. Вихід продукту становить до 40 %. В одностадійному процесі дегідрування бутану до бутадієну вихід цільового продукту зменшується до 14 %. Більш ефективним (вихід до 75 %) і менш енергетично затратним є окиснювальне дегідрування бутенів:



Бутени в суміші з водяною парою і повітрям нагрівають до 400–500 °С у реакторах з нерухомим шаром каталізатора на основі оксидів Феруму.

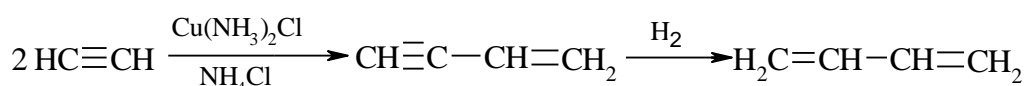
#### 2. Синтез на основі ацетилену

а) Конденсацією ацетилену з формальдегідом отримують бутин-1,4-діол, який гідрують до бутан-1,4-діола. Дегідратація останнього дає дивініл з виходом до 90 % (метод Ренне):

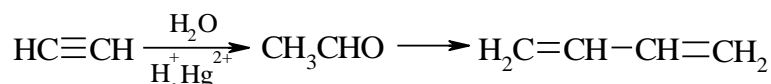


Тепер цей метод використовують для одержання бутан-1,4-діолу.

б) Димеризація ацетилену дає вінілацетилен, який селективно гідрують до дивінілу:



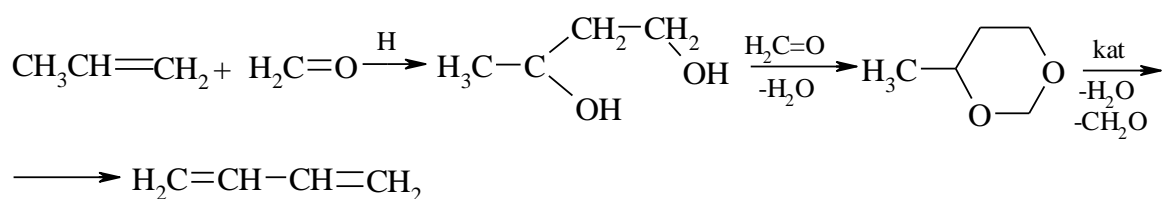
в) Синтез дивінілу із ацетилену через ацетальдегід:



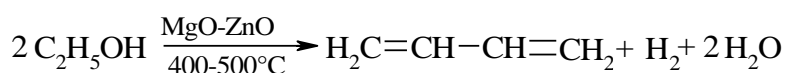
Ці методи розроблялись у Німеччині через брак нафти.

### 3. Синтез на основі пропілену і формальдегіду (реакція Прінса)

Дивініл можна отримати також конденсацією пропілену з формальдегідом над кислотним каталізатором та розщепленням утвореного 4-метил-1,3-діоксану:

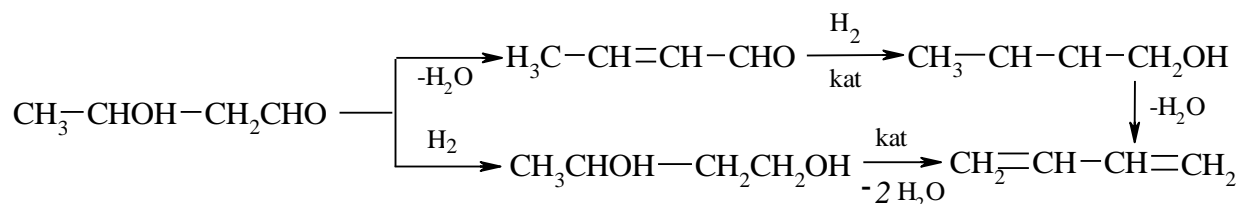
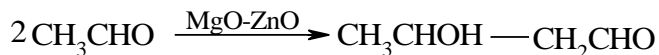
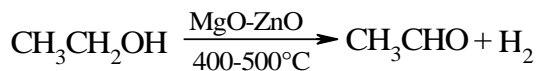


### 4. Синтез на основі етилового спирту (метод Лебедева, 1932 р.)



Пари етилового спирту пропускають над оксидами Магнію і Цинку при 400–500 °С, що спричинює дегідровання етанолу, утворення ацетальдегіду і його альдольну конденсацію.

Наступні реакції дегідратації і гідрування, що відбуваються на тому ж самому катализаторі, приводять до дивінілу.

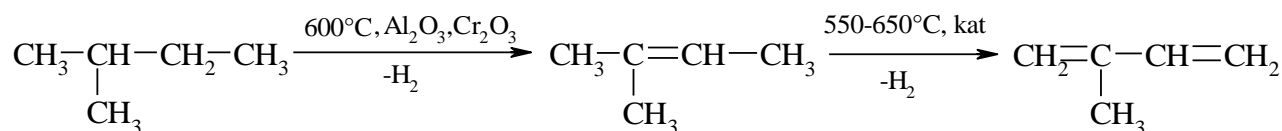


Цей перший промисловий процес виробництва дивінілу зараз немає практичного значення, оскільки є дешевша сировина з нафти.

### 7.2.2. Ізопрен

#### 1. Дегідрування алканів

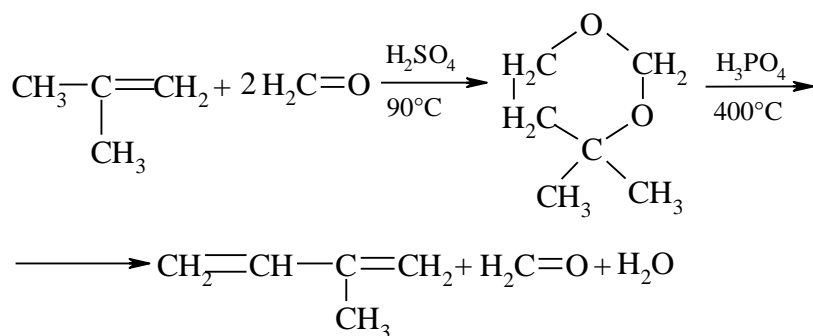
У промисловості ізопрен одержують із ізопентанової фракції продуктів піролізу нафти.



Для дегідрування ізопентену застосовують хром-кальцій-нікельфосфатний катализатор.

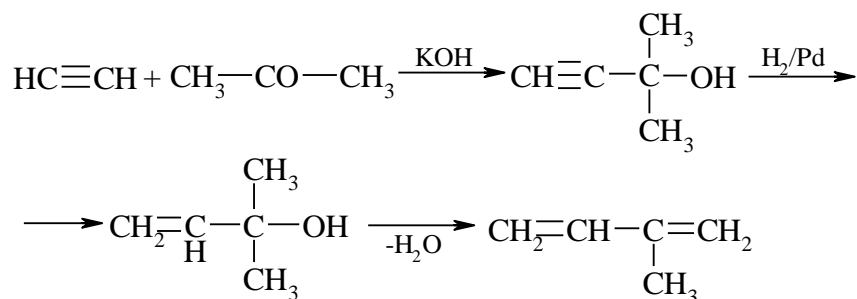
#### 2. Конденсація ізобутилену з формальдегідом

Перспективним для промислового виробництва ізопрену вважається метод конденсації ізобутилену з формальдегідом з отриманням 1,3-діоксану, який при нагріванні у присутності фосфатної кислоти розщеплюється на ізопрен, формальдегід і воду (метод Прінса):



Як вихідну сировину використовують фракцію вуглеводів C<sub>4</sub> з вмістом ізобутилену не менше 40–50 %.

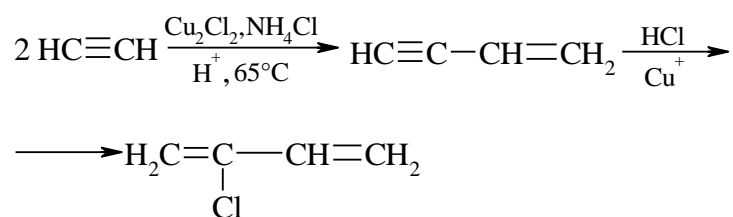
### 3. Конденсація ацетилену з ацетоном.



Цей метод у промисловості не використовується.

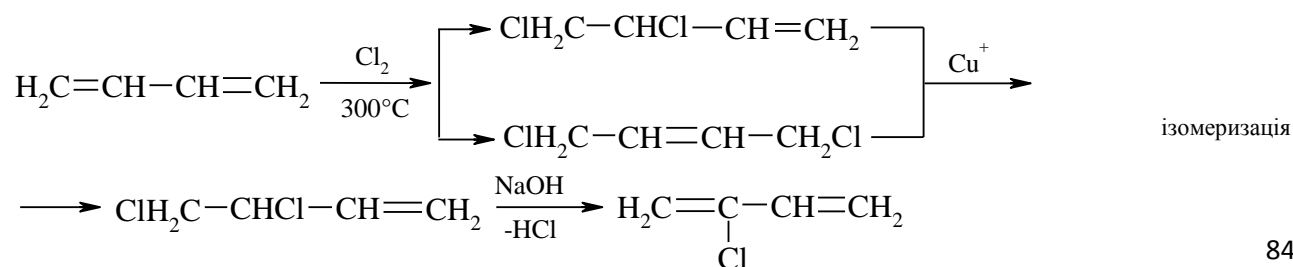
### 4. Одержання хлоропрену

Дж. Ньюленд і У. Карозерс розробили метод одержання хлоропрену з ацетилену (1932 р.):



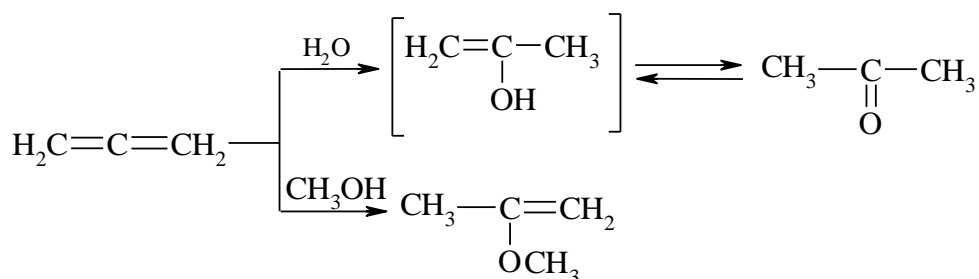
Виходи продуктів на обох стадіях досить високі.

Тепер вважають більш перспективним одержання хлоропрену з дивінілу за схемою:



### 7.3. Хімічні властивості

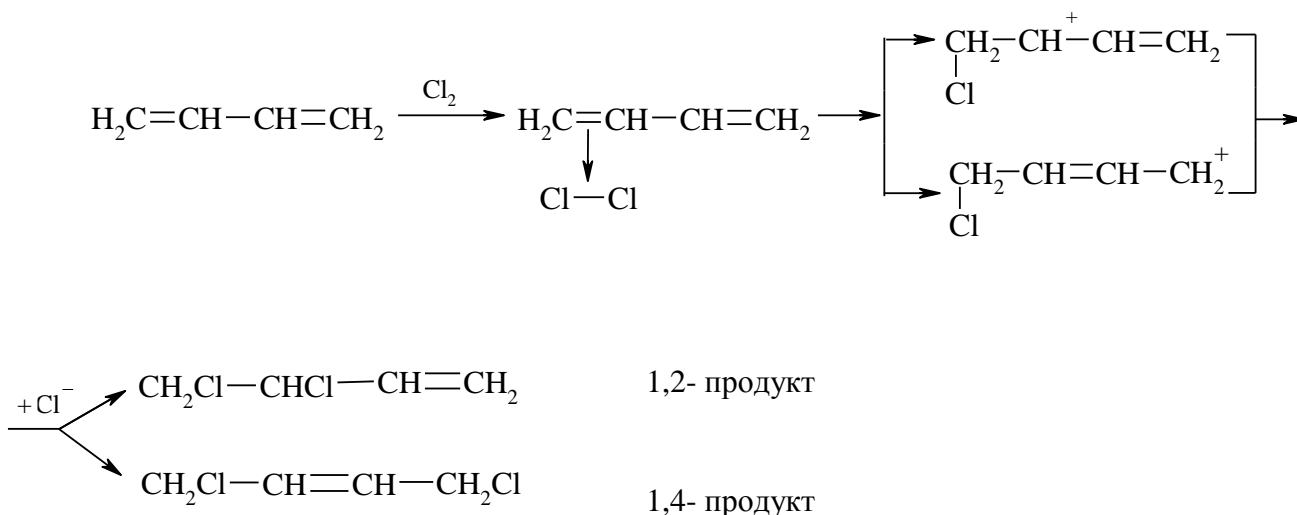
Ізольовані алкадієни практично не відрізняються від алкенів. Аленові алкадієни мають високу реакційну здатність у різноманітних реакціях приєднання і полімеризації. Наприклад, з алену в результаті приєднання води чи спирту можна отримати ацетон або етер:



Ален утворюється при піролізі алканів і тому може знайти застосування в промисловому органічному синтезі. Спряжені алкадієни характеризуються підвищеною реакційною здатністю в реакціях приєднання і полімеризації порівняно з алкенами.

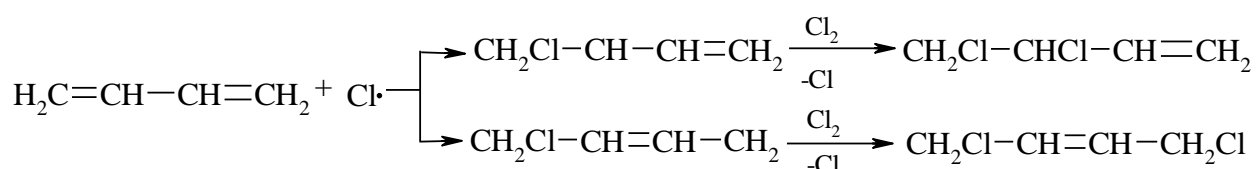
#### *Приєднання галогенів і галогеноводнів*

Приєднання галогенів за іонним механізмом відбувається в 1,2- або 1,4-положення. Це пояснюється тим, що в обох випадках реакція відбувається через карбокатион алільної природи. Вихід 1,4-продукту зростає при переході від хлору до йоду і з підвищенням температури.



Так, при кімнатній температурі для хлоруванні співвідношення 1,2- і 1,4-продуктів складає близько 1:1.

Приєднання галогенів за радикальним механізмом також проходить через утворення двох проміжних алільних радикалів. Результатом цього є 1,2- або 1,4-приєднання:



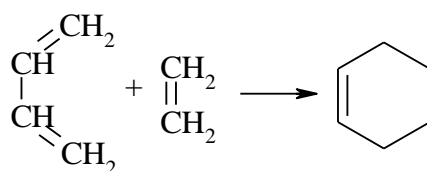
Електрофільне приєднання галогеноводнів проходить через проміжний карбокатион алільної структури і приводить до утворення 1,2- і 1,4-ізомерних галогенпродуктів.

При радикальному приєднанні галогеноводнів утворюються, як правило, 1,4-продукти.

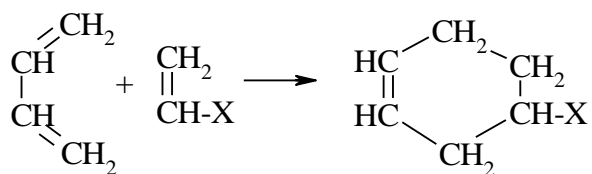
*Дієновий синтез (реакція О. Дільса – К. Альдера, 1928 р.)*

Спряжені алкадієни вступають у реакції 1,4-приєднання з етиленами, ацетиленами та іншими сполуками з ненасиченими зв'язками з утворенням циклічних сполук.

Найпростішою реакцією цього типу є синтез циклогексену з бутадієну та етилену. Реакція протікає важко (200 °С, тиск 200–400 атм.), вихід продукту становить до 20 %.



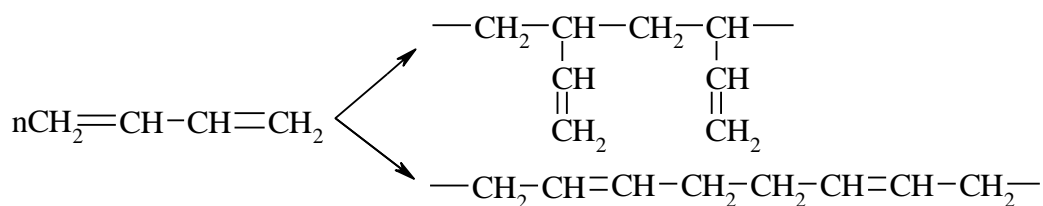
Проте, реакція 1,4-циклоприєднання відбуваються легко, якщо подвійний зв'язок у дієнофілів (так називають сполуки, що реагують з алкадієнами) активований електроноакценторними групами (-NO<sub>2</sub>, -CN, -COOH та іншими).



З деякими дієнофілами реакції Дільса-Альдера протікають кількісно навіть за кімнатної температури. Типовими дієнофілами є малеїновий ангідрид, акролеїн, акрилонітрил тощо.

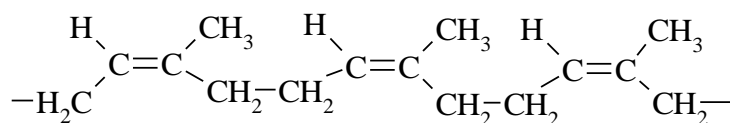
### Реакції полімеризації

Спряжені алкадієни полімеризуються за радикальним, аніонним, та аніон-радикальним механізмами. Залежно від умов перебігу реакції і типу полімеризації дієни реагують у 1,2-, 1,4-положеннях або одночасно двома напрямками. При радикальній полімеризації переважає напрям 1,4- приєднання.



Продукти полімеризації спряжених дієнів називають синтетичними каучуками (СК). *Натуральний каучук* (НК) – природний стереорегулярний цис-поліізопрен з молекулярною масою 15000–500000, добувається з соку тропічних дерев (гевея бразильська та ін.). У природі існує також транс-1,4-поліізопрен, що називається *гуттаперчею*.

При полімеризації ізопрену на *каталізаторах Цеглера і Натта* ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  і  $\text{TiCl}_4$ ) або алкілпохідних Літію отримано стереорегулярний цис-1,4-поліізопрен – аналог натурального каучуку:



Цис -1,4-поліізопрен

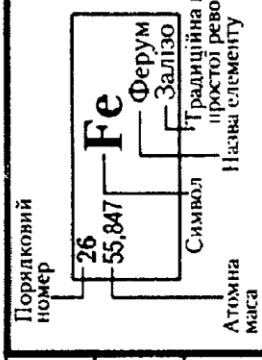
\*К. Циглер і Д. Натта отримали Нобелівську премію за роботи в галузі координаційної хімії металоорганічних каталізаторів.

## ВИКОРИСТАНІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА

1. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Медицина, 1985.
2. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. Под ред. Тюкавкиной Н.А. М.: Медицина, 1985.
3. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. Вінниця: Нова книга, 2004.
4. Шаповал Л.Г., Чеховський В.Д., Петюніна В.М. Навчальний посібник з органічної хімії. Харків: ХДМУ, 1994.
5. Теоретический курс по биологической и биоорганической химии (учебное пособие). Модуль 1. Биологически важные классы биоорганических соединений. Биополимеры и их структурные компоненты / Сырская А. О., Шаповал Л. Г., Петюнина В. Н., Ткачук Н. М., Шапарева Л. П. та ін. Харьков, ХНМУ. 2013.
6. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1974.
7. Петров А.А., Бальян Х. В., Трощенко А. Т. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1981.
8. Перекалин В. В., Зонис С. А. Органическая химия. М.: Просвещение. 1982.
9. Вайзман Ф. Л. Основы органической химии. Перевод с англ. С-Петербург: Химия. 1995.
10. Швехгеймер М. Г. А., Кобраков К. И. Органическая химия. М. : Высшая школа. 1994.
11. Грандберг И. И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Высшая школа. 1978.

## **ДОДАТКИ**

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д.І.МЕНДЕЛІЄВА																																																																																																																																																																																																														
VIII																																																																																																																																																																																																														
PERIODS	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII																																																																																																																																																																																															
1	1	H 1,0079 Гідроген Водень	2	He 4,0026 Гелій	3	Li 6,941 Літій	4	Be 9,0122 Берилій	5	B 10,811 Бор	6	C 12,011 Карбон Вуглець	7	N 14,007 Нітроген Азот	8	O 15,999 Оксиген Кисень	9	F 18,998 Флуор Фтор	10	Ne 20,179 Неон	11	Na 22,990 Натрій	12	Mg 24,305 Магній	13	Al 26,982 Алюміній	14	Si 28,086 Силіцій	15	P 30,974 Фосфор	16	S 32,066 Сульфур Сірка	17	Cl 35,453 Хлор	18	Ar 39,948 Аргон	19	K 39,098 Калій	20	Ca 40,078 Кальцій	21	Sc 44,956 Сандій	22	Ti 47,88 Титан	23	V 50,942 Ванадій	24	Cr 51,996 Хром	25	Mn 54,938 Манган	26	Fe 55,847 Ферум Залізо	27	Co 58,933 Кобальт	28	Ni 58,69 Нікол Нікель	29	Cu 63,546 Купрум Мідь	30	Zn 65,39 Цинк	31	Ga 69,723 Галій	32	Ge 72,59 Германій	33	As 74,922 Арсен	34	Se 78,96 Селен	35	Br 79,904 Бром	36	Kr 83,80 Криптон	37	Rb 85,468 Рубідій	38	Sr 87,62 Стронцій	39	Y 88,906 Ітрій	40	Zr 91,224 Цирконій	41	Nb 92,906 Ніобій	42	Mo 95,94 Молибден	43	Tc [99] Технецій	44	Ru 101,07 Рутеній	45	Rh 102,91 Родій	46	Pd 106,42 Паладій	47	Ag 107,87 Аргентум Срібло	48	Cd 112,41 Кадмій	49	In 114,82 Індій	50	Sn 118,71 Станум Олово, цинка	51	Sb 121,75 Стибій	52	Te 127,60 Телур	53	I 126,90 Йод	54	Xe 131,29 Ксенон	55	Cs 132,91 Цезій	56	Ba 137,33 Барій	57	*La 138,91 Лантан	58	Ce 140,12 Церій	59	Pr 140,91 Празеодим	60	Nd 144,24 Неодим	61	Pm [147] Прометій	62	Sm 150,36 Самарій	63	Eu 151,96 Європій	64	Gd 157,25 Гадоліній	65	Tb 158,93 Тербій	66	Dy 162,50 Диспрозій	67	Ho 164,93 Гольмій	68	Er 167,26 Ербій	69	Tm 168,93 Тулій	70	Yb 173,04 Йттербій	71	Lu 174,97 Лютецій	72	Hf 178,49 Гафній	73	Ta 180,95 Тантал	74	W 183,85 Вольфрам	75	Re 186,21 Реній	76	Os 190,2 Осмій	77	Ir 192,22 Ірідій	78	Pt 195,08 Платина	79	Au 196,97 Аурум Золото	80	Hg 200,59 Меркурій Ртуть	81	Tl 204,38 Талій	82	Pb 207,2 Плюмбум Свинець, олово	83	Bi 208,98 Бісмут	84	Po [209] Полоній	85	At [210] Астат	86	Rn [222] Радон	87	Fr [223] Францій	88	Ra 226,03 Радій	89	**Ac [227] Актиній	90	Th 232,04 Торій	91	Pa [231] Протактиній	92	U 238,03 Уран	93	Np [237] Нептуній	94	Pu [244] Плутоній	95	Am [243] Америцій	96	Cm [247] Кюріум	97	Bk [247] Берклій	98	Cf [251] Каліфорній	99	Es [252] Ейнштейній	100	Fm [257] Фермій	101	Md [258] Менделєвій	102	No [259] Нобелій	103	Lr [260] Лоуренсій



ЛАНТАНОЇДИ  
 \*\*АКТИНОЇДИ

Таблиця розчинності кислот, основ і солей у воді

Таблиця розчинності кислот, основ та солей у воді

Іон	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	
OH <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	-	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	М	М	Н	-	Н	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Н	М	М	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Н	-	Н	Р	Р	Р	Р	-	-	М	Р
S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	Р
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	М	Н	-	Н	Н	-	Н	М	-	-	-	-	Н	Н	Р
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Н	М	-	Н	-	-	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Н	-	Н
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	-	Н	Н	-	-	-	-	Н	Н	-	-	-	-	Н	-	Н
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Р	Н	Н	Н	-	-	-	Н	-	-	-	-	-	Н	-	М
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р – розчинні; М – малорозчинні; Н – нерозчинні; «-» – розкладаються водою або не існують.

## Відносна електронегативність s- та р- елементів

H 2,1						
Li 2,1	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,2	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
Fr 0,7	Ra 0,9					