

ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема 1. Введение в органическую химию. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

1. Предмет органической химии.
2. Краткий исторический обзор развития органической химии.
3. Особенности элемента углерода и характерные черты органических соединений. Элементарный анализ и определение молекулярных формул.
4. Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

1 Предмет органической химии

В XVIII – начале XIX веках считалось, что химия живой природы принципиально отличается от химии неживой природы. Так как попытки синтезировать органические вещества были безуспешными, развилось учение о «жизненной силе», или витализм, согласно которому живые организмы синтезируют вещество под воздействием особой «жизненной силы», без которой их создать невозможно.

Однако в 1828 году немецкий химик Велер впервые в истории из неорганических веществ синтезировал органическое вещество – щавелевую кислоту, и немногим позже – мочевины. В связи с этим Велер писал шведскому химику Берцелиусу (создателю виталистической теории): «Должен сказать, что я могу приготовить мочевины, не нуждаясь для этого ни в почке, ни в живом организме вообще». С этого момента и в дальнейшем с накоплением научных знаний начался постепенный закат теории витализма и переход ученых на более материалистические позиции.

Органическая химия изучает соединения углерода – углеводороды и их производные. Особое положение органической химии в системе наук обусловлено тем, что она изучает более высокоорганизованную материю, чем неорганическая химия, и тесно связана с биологией.

Следует обратить внимание на своеобразие свойств органических соединений как на одну из основных причин выделения органической химии в самостоятельную науку, а также на огромную роль органических соединений в различных отраслях народного хозяйства.

Предмет органической химии включает следующие *цели*, экспериментальные методы и теоретические представления:

- выделение индивидуальных веществ из растительного, животного или ископаемого сырья;
- синтез и очистка соединений;
- определение структуры веществ;

- изучение механизмов химических реакций;
- выявление зависимостей между структурой органических веществ и их свойствами.

2 Краткий исторический обзор развития органической химии

Способы получения различных органических веществ были известны еще с древности. Египтяне и римляне использовали красители индиго и ализарин, содержащиеся в растительных веществах. Многие народы знали секреты производства спиртных напитков и уксуса из сахар- и крахмалсодержащего сырья.

Во времена средневековья к этим знаниям ничего не прибавилось, некоторый прогресс начался только в XVI – XVII веках: были получены некоторые продукты, в основном путем перегонки некоторых растительных продуктов. В 1769–1785 годах Шееле выделил несколько органических кислот, таких как яблочная, винная, лимонная, галловая, молочная и щавелевая. В 1773 году Руэль выделил из человеческой мочи мочевины.

Выделенные из животного или растительного сырья продукты имели между собой много общего, но отличались от неорганических соединений. Так возник термин «Органическая химия» – раздел химии, изучающий вещества, выделенные из организмов (определение Берцелиуса). При этом полагали, что эти вещества могут быть получены только в живых организмах благодаря «жизненной силе».

Как принято считать, органическая химия как наука появилась в 1828 году когда Фридрих Велер впервые получил органическое вещество – мочевины – в результате упаривания водного раствора цианата аммония (NH_4OCN).

Важным этапом стала разработка теории валентности Купером и Кекуле в 1857 году, а также теории химического строения Бутлеровым в 1861 году. В основу этих теорий были положены четырехвалентность углерода и его способность к образованию цепей. В 1865 году Кекуле предложил структурную формулу бензола, что стало одним из важнейших открытий в органической химии. В 1875 году Вант-Гофф и Ле Бель предложили тетраэдрическую модель атома углерода, по которой валентности углерода направлены к вершинам тетраэдра, если атом углерода поместить в центр этого тетраэдра. В 1917 году Льюис предложил рассматривать химическую связь с помощью электронных пар.

В 1931 году Хюккель применил квантовую теорию для объяснения свойств альтернантных ароматических углеводородов, чем основал новое направление в органической химии – квантовую химию. В 1933 году Ингольд провел изучение кинетики реакции замещения у насыщенного атома углерода, что привело к масштабному изучению кинетики большинства типов органических реакций.

Историю органической химии принято излагать в связи с открытиями сделанными в области строения органических соединений, однако такое изложение больше связано с историей химии вообще. Гораздо интереснее

рассматривать историю органической химии с позиции материальной базы, то есть собственно предмета изучения органической химии.

На заре органической химии предметом изучения были преимущественно субстанции биологического происхождения. Именно этому факту органическая химия обязана своим названием. Научно-технический прогресс не стоял на месте, и со временем основной материальной базой органической химии стала каменноугольная смола, выделяемая при получении кокса прокаливанием каменного угля. Именно на основе переработки каменноугольной смолы в конце XIX века возник *основной органический синтез*. В 50–60 годах прошлого века произошел переход основного органического синтеза на новую базу – нефть. Таким образом появилась новая область химии – нефтехимия. Огромный потенциал, который был заложен в новом сырье вызвал бум в органической химии и химии вообще. Появление и интенсивное развитие такой области как химии полимеров обязана прежде всего новой сырьевой базе.

Несмотря на то, что современная органическая химия в качестве материальной базы по-прежнему использует сырье биологического происхождения и каменноугольную смолу, объем переработки этих видов химического сырья по сравнению с переработкой нефти мал. Смена материально-сырьевой базы органической химии была вызвана прежде всего возможностями наращивания объемов производства.

3 Особенности элемента углерода и характерные черты органических соединений. Элементарный анализ и определение молекулярных формул

Многообразие органических соединений обусловлено специфическими особенностями углерода сравнительно с другими химическими элементами:

1. Углерод способен соединяться с большинством других элементов. Это свойство углерода, связанное с его положением в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, обусловлено его почти электронейтральным характером и способностью образовывать ковалентные связи.

2. Атомы углерода способны также соединяться друг с другом, образуя углеродные цепи различного вида (прямые, разветвленные, замкнутые в цикл). Таким же свойством обладают некоторые другие элементы, однако все они образуют цепи лишь с небольшим числом звеньев. Так, для кислорода известны цепи максимально из трех атомов, для азота – из четырех, для кремния – из шести атомов. Для углерода, в отличие от всех остальных элементов, способность атомов соединяться друг с другом, по-видимому, совершенно не ограничена. В настоящее время получены высокомолекулярные продукты углеводородного характера, углеродная цепь которых состоит из сотен и тысяч углеродных атомов (полиэтилен, полиизобутилен и др.).

3. На определенной стадии усложнения органических веществ появляется возможность изомерии; вследствие этого одному и тому же составу соответствует не одно, а несколько веществ, отличающихся друг от друга только химическим строением.

Хотя число органических соединений чрезвычайно велико и они весьма разнообразны, можно выделить ряд общих характерных свойств, отличающих органические соединения от неорганических.

Почти все органические соединения, за исключением сравнительно немногих (например, четыреххлористого углерода, фторуглеродов), горючи.

Органические соединения обычно представляют собой газы, жидкости или низкоплавкие твердые вещества. Огромное большинство твердых органических веществ плавится в интервале сравнительно невысоких температур (от комнатной до 400 °С). Большая часть неорганических соединений представляет собой твердые вещества, плавящиеся при весьма высоких температурах.

Органические молекулы в основном образованы ковалентными неполярными связями С–С, или ковалентными полярными типа С–О, С–N, С–NaI. Классическая теория валентных связей не в состоянии объяснить все типы связей, существующие в органических соединениях, поэтому современная теория использует методы молекулярных орбиталей и квантовохимические методы.

Определение структуры органических соединений. За все время существования органической химии как науки важной задачей было определить структуру органических соединений. Это значит узнать, какие атомы входят в состав соединения, в каком порядке эти атомы связаны между собой и как расположены в пространстве.

Существует несколько *методов* решения этих задач.

Элементный анализ заключается в том, что вещество разлагается на более простые молекулы, по количеству которых можно определить количество атомов, входящее в состав соединения. С помощью этого метода невозможно установить порядок связей между атомами. Он часто используется лишь для подтверждения предположенной структуры.

Инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (ИК-спектроскопия и КР-спектроскопия). Вещество взаимодействует с электромагнитным излучением (светом) инфракрасного диапазона (в ИК-спектроскопии наблюдают поглощение, в КР-спектроскопии – рассеяние излучения). Этот свет при поглощении возбуждает колебательные и вращательные уровни молекул. Опорными данными являются число, частота и интенсивность колебаний молекулы, связанных с изменением дипольного момента (ИК-спектроскопия) или поляризуемости (КР-спектроскопия). Методы позволяют установить наличие определенных функциональных групп в молекуле. Часто используются и для того чтобы подтвердить идентичность исследуемого вещества с некоторым уже известным веществом путем сравнения спектров.

Масс-спектрометрия. Вещество при определенных условиях (электронный удар, химическая ионизация и др.) превращают в ионы без потери атомов (молекулярные ионы) и с потерей (осколочные). Этот метод позволяет определить молекулярный вес и иногда установить наличие различных функциональных групп.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основан на взаимодействии ядер, обладающих собственным магнитным моментом (спином)

и помещенных во внешнее постоянное магнитное поле, с электромагнитным излучением радиочастотного диапазона. Один из главных методов, который может быть использован для определения химической структуры. Метод используют также для изучения пространственного строения молекул, динамики молекул.

Метод ультрафиолетовой спектроскопии (УФ-спектроскопия). Метод основан на поглощении электромагнитного излучения ультрафиолетовой и видимой области спектра при переходе электронов в молекуле с верхних заполненных уровней на вакантные уровни (возбуждение молекулы). Чаще всего используется для определения наличия и характеристик конъюгированных π -систем.

Методы аналитической химии позволяют определить наличие некоторых функциональных групп по специфическим химическим реакциям, факт протекания которых можно фиксировать визуально или с помощью других методов.

Описанных выше методов, как правило, полностью хватает для определения структуры неизвестного вещества.

4 Теория строения органических соединений А. М. Бутлерова

Основой для правильного и глубокого понимания химической природы органических веществ служит теория химического строения веществ А. М. Бутлерова.

Основные положения теории строения органических соединений А. М. Бутлерова следующие:

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям. Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее *химическим строением* и отражается одной структурной формулой.

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами. (В настоящее время используются также современные физические методы).

3. Свойства веществ зависят от их химического строения. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предвидеть свойства.

4. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

При изучении теории строения следует обратить внимание на материалистическое значение взглядов, высказанных А. М. Бутлеровым. До А. М. Бутлерова даже такие крупные химики того времени, как Ф. А. Кекуле и Ш. Ф. Жерар, считали, что истинное строение молекул веществ непознаваемо. Они предлагали пользоваться лишь эмпирическими формулами, отражающими состав вещества, но не его строение. Эти взгляды были проявлением философского агностицизма, что в значительной степени тормозило дальнейшее развитие органической химии. А. М. Бутлеров первый со всей определенностью высказал в своем докладе на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в

Шпейере мнение, что химическое строение органических веществ познаваемо, и указал методы и пути определения химического строения органических веществ. По учебникам следует ознакомиться с методами определения строения органических соединений, составить понятие о принципах качественного и количественного анализа органических соединений.

Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А. М. Бутлеров дал объяснение явлению **изомерии**, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них. Явление изомерии, то есть существования веществ, обладающих одинаковым составом, молекулярным весом, но различными свойствами, было известно давно. Однако до создания Бутлеровым теории строения явление изомерии не получило научного объяснения. Исходя из основного положения теории строения о зависимости свойств веществ от их качественного и количественного состава и химического строения, Бутлеров объяснил различие в свойствах изомеров разным строением их молекул. Всякая научная теория ценна тем, что позволяет предвидеть, предсказывать новые факты и явления. Д. М. Менделеев, пользуясь созданной им периодической системой, предсказал существование новых, неизвестных элементов.

А. М. Бутлеров на основе своей теории предсказал существование новых, неизвестных соединений и даже классов соединений и сам синтезировал некоторые вещества. Так, например, он предсказал существование третичных спиртов и синтезировал один из третичных спиртов (триметилкарбинол).

Контрольные вопросы

1. Что изучает органическая химия?
2. Почему изучение органических соединений выделено в самостоятельную науку?
3. Какова роль органической химии в народном хозяйстве?
4. Какое положение занимает углерод в периодической системе элементов? Какие специфические свойства органических соединений определяются положением углерода в периодической системе и строением его атома?
5. В чем причины многообразия органических соединений?
6. Каковы основные положения теории химического строения веществ А. М. Бутлерова?
7. Какие типы химической связи встречаются в органических молекулах?

Тема 2. Атомы, молекулы, химическая связь

1. Современные представления о строении атома.
2. Химическая связь. Типы химической связи.
3. Молекулярно-орбитальная теория образования химической связи.
4. Свойства ковалентной связи.

1 Современные представления о строении атома

Теория химического строения А. М. Бутлерова получила свое дальнейшее развитие в электронных представлениях в химии. Для понимания этой теории с точки зрения современного учения о строении атома рассмотрим общеизвестные факты. Законы классической механики не раскрывают особенности строения и реакционной способности органических соединений. Это объясняется, прежде всего, тем, что классическая механика рассматривает электрон как материальную частицу, которая несет отрицательный заряд и вращается вокруг ядра по определенной орбите, и не учитывает волновых свойств электрона, которые присущи материи любой массы.

Квантовая (или волновая) механика учитывает свойства электрона, похожие на свойства светового луча. Волновая механика утверждает, что электрон движется вокруг ядра не по *определенной орбите*, а как бы в шаровом пространстве вокруг ядра. Заряд электрона как бы размазан вокруг ядра. При этом вероятность нахождения электрона в различных местах вокруг ядра не одинакова. Распределение вероятности нахождения электрона в пространстве вокруг ядра обозначают в виде *электронного облака*, плотность которого убывает от центра к периферии (рис. 1).

Таким образом, часть атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна, называется *атомной орбиталью (АО)*.

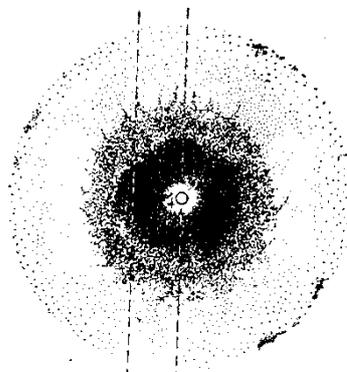


Рис. 1. Современная схема строения атома водорода

Электронейтральный атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого движутся отрицательно заряженные электроны. Число

электронов в атоме равно атомному номеру данного элемента, то есть заряду ядра.

Состояние каждого электрона характеризуют четыре квантовых числа:

1) *главное квантовое число* показывает общий запас энергии электрона и обозначается n ;

2) *побочное квантовое число* l характеризует момент количества движения и определяет форму орбитали. При $l = 0$ атомная орбиталь имеет сферическую форму и обозначается как s -орбиталь (рис. 2.). При $l = 1$ атомная орбиталь имеет форму объемной восьмерки (два одинаковых лепестка) и называется p -орбиталью. Она характеризуется наличием одной узловой плоскости. Вероятность нахождения электрона в этой плоскости равна 0;

3) *магнитное квантовое число* m определяет ориентацию орбитали в пространстве (рис. 2);

4) *спиновое квантовое число* s характеризует вращение электрона вокруг собственной оси (спина) и принимает одно из двух значений: $+1/2$ или $-1/2$.

Электроны распределяются вокруг ядра по энергетическим уровням (квантовым слоям). Количество уровней атома элемента равно *номеру периода*, в котором находится элемент в периодической системе. В каждом уровне может содержаться определенное количество электронов: не более чем содержит атом инертного газа (He, Ne, Ar и т. д.), находящийся в том же периоде, в котором находится данный элемент. Таким образом, 1-й уровень может содержать не более 2 электронов; 2-й уровень – не более 8 электронов; 3-й уровень – не более 18; 4-й уровень – не более 32 электронов. Отсюда следует, что максимально возможное число электронов на уровнях всегда равно удвоенному квадрату номера уровня, то есть $2n^2$, где n – номер уровня (слоя), или главное квантовое число, имеющее всегда целочисленное значение (1, 2, 3 и т. д.).

Электроны в незаполненном уровне называют валентными электронами. Это верно лишь применительно к элементам от водорода до кальция включительно. Но электроны незаполненных оболочек *переходных элементов* (от скандия до меди и в аналогичных им элементах следующих больших периодов периодической системы), а также в *лантаноидах* (редкоземельных элементах) и *актиноидах* не являются валентными.

В пределах уровня (слоя) электроны распределяются по подуровням (подслоям). Номер уровня определяет число подуровней в нем. Например, I уровень имеет один подуровень (здесь оба эти понятия отождествляются); II уровень имеет два подуровня; III уровень имеет три подуровня; IV уровень – четыре подуровня и т. д.

Нумерация уровней и подуровней производится от ядра. Первые подуровни обозначают латинской буквой s , вторые – буквой p , третьи – буквой d , четвертые – буквой f . Находящиеся в этих подуровнях электроны соответственно называют s , p , d и f .

Если в атоме имеется несколько электронов с одинаковыми значениями главного и побочного квантового числа, то число таких электронов записывают в виде показателя в обозначениях s , p , d , f . Максимальное число электронов на подуровнях также строго определено. На каждом s -подуровне могут

разместиться не более двух электронов; на p -подуровне – не более шести; на d -подуровне – не более десяти; на f подуровне – не более четырнадцати.

Если в атоме несколько заполненных p -ячеек (на одном подуровне их может быть не более трех), то облака заполняющих их p -электронов располагаются в трех взаимно перпендикулярных направлениях ($x - x, y - y, z - z$), проходящих через начало координат (рис. 2). Упрощенное изображение формы облака s -электрона – окружность; облака p -электрона – восьмерка.

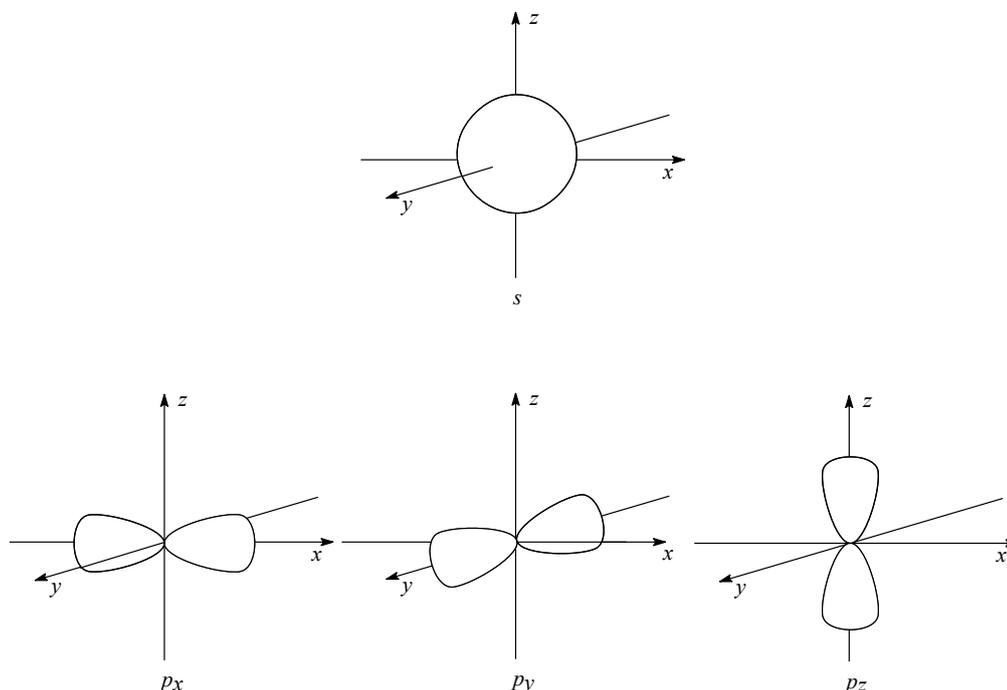


Рис. 2. Схематическое изображение орбиты s со сферической симметрией и трех орбит p , направление которых указано тремя взаимно перпендикулярными векторами, проходящими через начало координат

Находящиеся в каждом подуровне электроны отличаются друг от друга качественными состояниями, или ячейками, характеризующими момент количества движения электрона. Иными словами, электроны на подуровнях отличаются различным значением побочного квантового числа и характеризуются определенными качественными состояниями. Найдено, что электроны всех s -подуровней могут находиться только в одном состоянии; электроны p -подуровней – в трех состояниях; d -подуровней – в пяти состояниях; f -подуровней – в семи состояниях.

В каждой ячейке (состоянии) может находиться не более двух электронов, отличающихся спином, то есть с антипараллельным вращением электрона вокруг собственной оси (**принцип Паули**). Непарные электроны (одиночные) обуславливают валентность. По **правилу Гунда** электроны располагаются на АО так, чтобы сохранялось наибольшее число электронов с параллельными спинами, то есть на АО с одинаковой энергией, так называемых *вырожденных* орбиталях, электроны стремятся расположиться поодиночке.

В соответствии с **принципом устойчивости** АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней ($n+l$):

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d\dots,$$

то есть сначала заполняются орбитали с меньшей энергией.

Распределение электронов по уровням и подуровням называют квантованием энергии электронов (табл. 1).

Атом возбуждается воздействием энергии извне. При этом парные электроны могут разъединиться. Образуются два одиночных непарных электрона. Один из них переходит на ближайшую возможную ячейку. Непарные электроны, называемые валентными, участвуют в образовании химической связи. Этот факт продемонстрируем на примере атомов углерода (рис. 3).

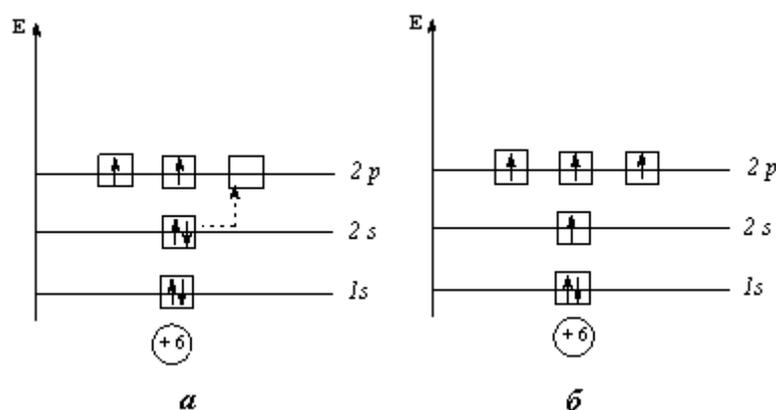


Рис. 3. Схема разъединения электронов при возбуждении атома углерода:
а – нормальный атом углерода; **б** – возбужденный атом углерода

Таким образом, электронная формула нормального атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, электронная формула возбужденного атома углерода $1s^2 2s^1 2p^1$.

2 Химическая связь. Типы химической связи

Одной из основных составляющих теории органической химии является вопрос о природе химической связи, понимание которого стало возможным лишь после открытия электрона (доказательства материальности электрона получены в 1897 году Е. Вихертом и Дж. Томсоном). К началу XX века были достигнуты значительные успехи в исследовании электронных оболочек атомов (в 1911 году Э. Резерфордом предложена планетарная модель атома). К этому времени стало очевидным, что химические свойства атомов определяются поведением электронов, находящихся на внешнем электронном уровне, так называемых *валентных электронов* (понятие введено И. Штарком в 1907 году). В этот период в органической химии начинают развиваться электронные представления (В. Коссель, Дж. Льюис, И. Ленгмюр, И. Штарк).

Исследователи обратили внимание на тот факт, что наиболее устойчивые химические элементы (инертные газы) содержат на внешнем уровне по восемь электронов (гелий – два электрона). Для атомов других

элементов характерно стремление к приобретению или отдаче электронов с образованием устойчивых ионов, обладающих электронной конфигурацией инертного газа. Это наблюдение послужило предпосылкой возникновения *октетной теории*, или *теории электронных пар* (1916–1917 гг.). Учитывая стабильность конфигурации из восьми электронов, авторы теории постулировали, что при возникновении химической связи атомы стремятся образовать устойчивый октет (в случае водорода – дублет).

В соответствии с октетной теорией возникновение стабильных восьмиэлектронных оболочек атомов в образующихся молекулах может происходить двумя путями, каждый из которых приводит к образованию определенного типа связи.

Ионная связь характерна для соединений, где образование устойчивых октетов связано с полной отдачей электрона одним атомом и приобретением его другим. При этом атомы превращаются в ионы с завершенными оболочками. Связь, образованная за счет электростатического притяжения между ионами, называется *ионной*. *Наиболее типичные ионные соединения состоят из катионов металлов, принадлежащих к I и II группам периодической системы, и анионов неметаллических элементов, принадлежащих к VI A и VII A группам*

Рассмотрим механизм образования ионной связи на примере молекулы NaCl. Na – атом металла, Cl – атом неметалла. Из схемы распределения электронов данных атомов (рис. 4) следует, что на последнем энергетическом уровне у натрия и у хлора по одному валентному электрону.

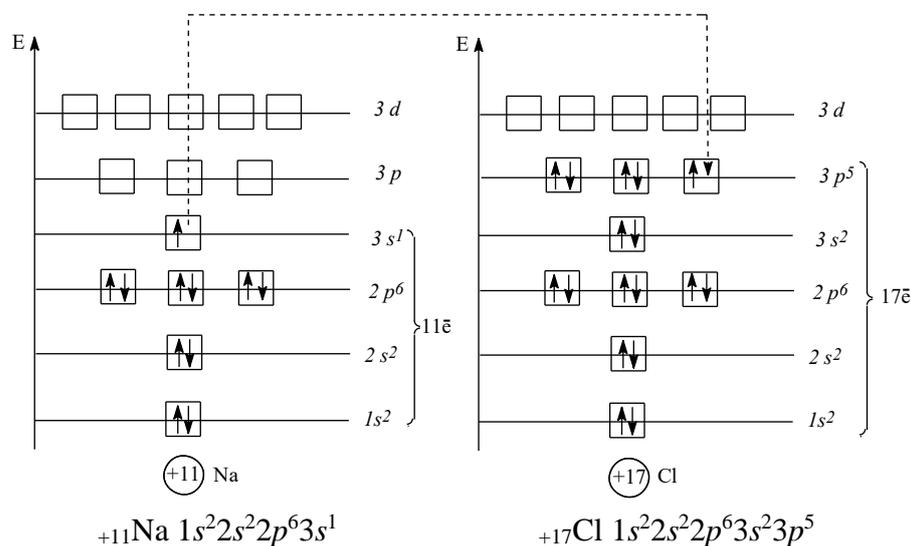


Рис. 4. Схема квантования энергии и электронные формулы электронов атомов натрия и хлора

Таким образом, ионная связь в хлориде натрия образуется в результате переноса электрона от атома натрия к атому хлора. При этом атомы натрия и хлора превращаются в ионы: соответственно катион натрия и анион хлора (рис. 5):

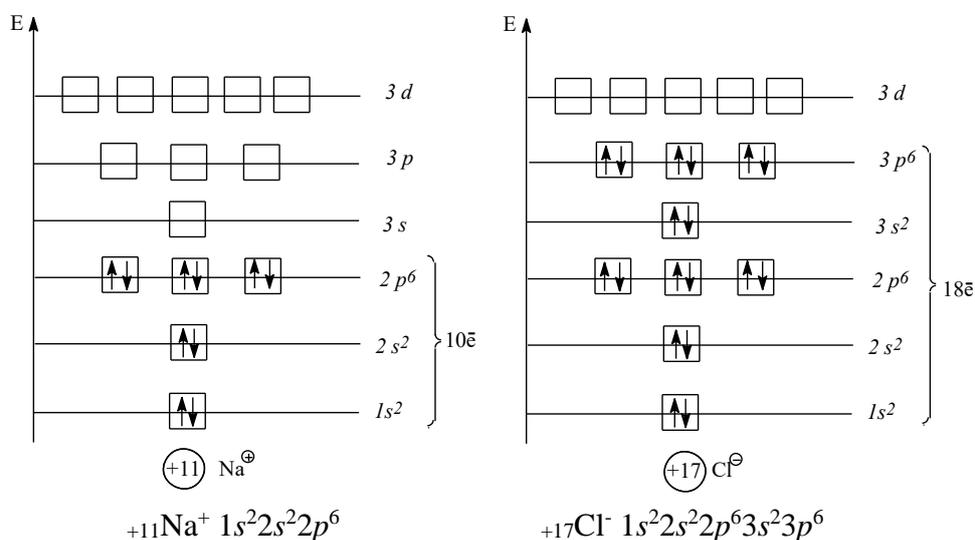
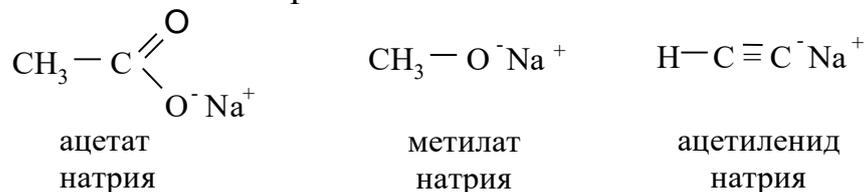


Рис. 5. Схема квантования энергии и электронные формулы электронов катиона натрия и аниона хлора

Примеры ионной связи в органической химии:



Ковалентная связь. Она образуется, когда устойчивые октеты создаются путем обобществления электронов. При этом химическая связь возникает за счет электронной пары, принадлежащей одновременно двум атомам. Связь, образованная двумя обобществленными электронами, называется *ковалентной*.

Различают два механизма образования ковалентной связи:

А) *Коллигация* (обменный механизм) – каждый из атомов предоставляет по одному электрону в общее пользование: *ковалентная неполярная* и *ковалентная полярная* связи.

Ковалентная связь, при которой общие электронные пары притягиваются к связанным атомам с одинаковой силой, то есть связь, возникающая между атомами с одинаковой электроотрицательностью, называется *неполярной*.

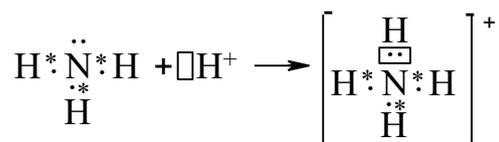
Ковалентная связь, при которой общие электронные пары притягиваются к связанным атомам с разной силой, то есть связь, возникающая между атомами с незначительно различающейся электроотрицательностью, называется *полярной*.

Каждую ковалентную связь в молекуле можно представить в виде крестиков (звездочек) и точек. Каждая точка или крестик изображают электрон в валентной оболочке атома. Для записи двойной ковалентной связи используют две пары точек и крестиков, а для записи тройной – три пары крестиков и точек (табл. 2).

Таблица 2

Формула	Связь			
	Ковалентная неполярная		Ковалентная полярная	
	H ₂	O ₂	HCl	H ₂ S
Механизм	$H^* + \cdot H \rightarrow H \begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} H$	$\begin{matrix} *O* \\ ** \end{matrix} + \cdot \ddot{O} : \rightarrow \begin{matrix} *O(\times) \\ ** \end{matrix} O :$	$H^* + \cdot \ddot{Cl} : \rightarrow H \begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} \ddot{Cl} :$	$2H^* + \cdot \ddot{S} : \rightarrow H \begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} \ddot{S} \begin{matrix} \times \\ \times \end{matrix} H$
Структурная формула	H–H	O=O	$H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$	$H^{\delta+} \rightarrow S^{\delta-}$ ↑ H ^{δ+}

Б) *Координация* (донорно-акцепторный механизм) – один из атомов (донор) предоставляет в общее пользование электронную пару, а другой (акцептор) имеет в своей оболочке вакантную орбиталь:



Оба способа представляют собой различные пути образования ковалентной связи, строение которой не зависит от механизма образования.

Водородная связь относится к особому типу донорно-акцепторных взаимодействий (слабые взаимодействия). Она возникает в случае, когда водород ковалентно связан с сильно электроотрицательным элементом (O, F, N). Электронная пара связи при этом значительно смещена к электроотрицательному атому, и на водороде появляется дробный положительный заряд. В случае приближения к нему электроотрицательного атома другой молекулы возникает сила притяжения между последним и атомом водорода. Электроотрицательный атом в этом случае выступает как донор электронов, тогда как водород с недостатком электронной плотности – в качестве акцептора. Таким образом, водородную связь можно рассматривать как особую разновидность электростатического взаимодействия, когда водород находится между двумя электроотрицательными атомами, с одним из которых он связан ковалентно.

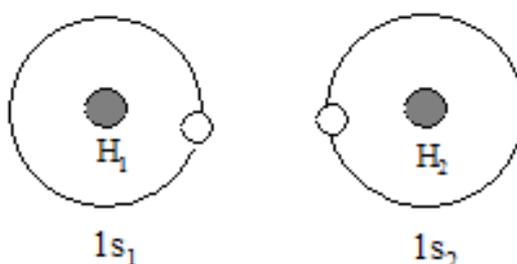


Водородная связь оказывает заметное влияние на физико-химические характеристики соединений: температуры кипения и плавления, растворимость в воде. В частности, образование межмолекулярных водородных связей в молекулах воды, спиртов и других соединений приводит

к повышению их температуры кипения, так как требуется дополнительная энергия для разрушения этих многочисленных связей и перевода в парообразное состояние.

3 Молекулярно-орбитальная теория образования химической связи

Метод молекулярных орбиталей исходит из того, что каждую молекулярную орбиталь (МО) представляют в виде алгебраической суммы (линейной комбинации) атомных орбиталей (АО). Например, в молекуле водорода в образовании МО могут участвовать только $1s$ атомные орбитали двух атомов водорода, которые дают две МО, представляющие собой сумму и разность атомных орбиталей $1s_1$ и $1s_2$ – $MO_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$.



$$MO_{\pm} = C_1 1s_1 \pm C_2 1s_2$$

Поскольку ядра во взаимодействующих атомах водорода одинаковы, то и вклад атомных орбиталей будет одинаковым, что обеспечивается равенством коэффициентов, с которыми s -орбитали участвуют в линейной комбинации ($C_1 = C_2 = C$). Таким образом, можно записать две молекулярные орбитали как сумму и разность АО атомов водорода:

$$MO_{+} = 1s_1 + 1s_2 \quad MO_{-} = 1s_1 - 1s_2$$

Поскольку в молекуле водорода взаимодействие возможно только по оси молекулы, то каждая из MO_{\pm} может быть переобозначена как $\sigma^{cb} = 1s_1 + 1s_2$ и $\sigma^* = 1s_1 - 1s_2$ и названа соответственно связывающей (σ^{cb}) и разрыхляющей (σ^*) молекулярными орбиталями (рис. 6).

Из рисунке 6 видно, что электронная плотность посередине между ядрами для σ^{cb} значительна, а для σ^* равна нулю. Отрицательно заряженное электронное облако, сконцентрированное в межъядерном пространстве, притягивает положительно заряженные ядра и соответствует связывающей молекулярной орбитали σ^{cb} . А МО с нулевой плотностью в межъядерном пространстве соответствует разрыхляющей орбитали σ^* .

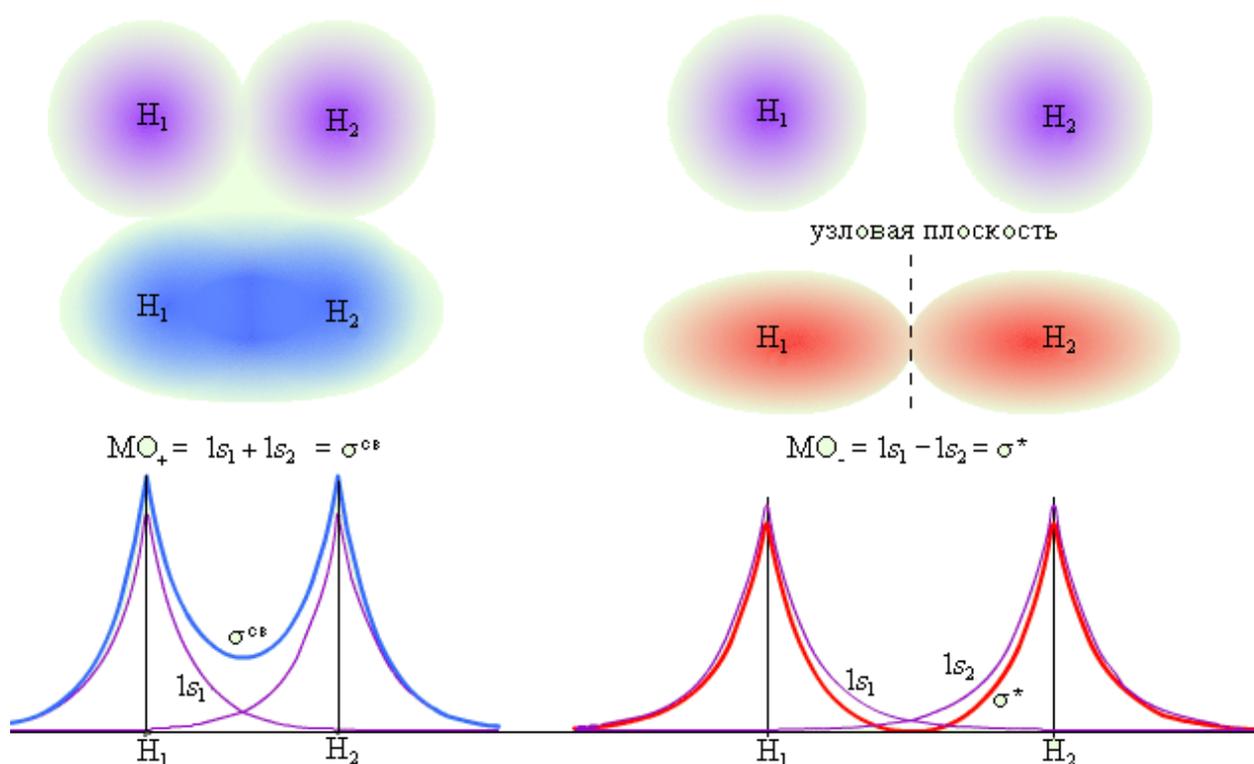


Рис. 6. Распределение электронной плотности в молекуле H_2

Состояния σ^{cb} и σ^* отвечают разным уровням энергии, причем молекулярная орбиталь σ^{cb} имеет более низкую энергию по сравнению с исходными АО двух невзаимодействующих атомов водорода $1s_1$ и $1s_2$ (рис. 7).

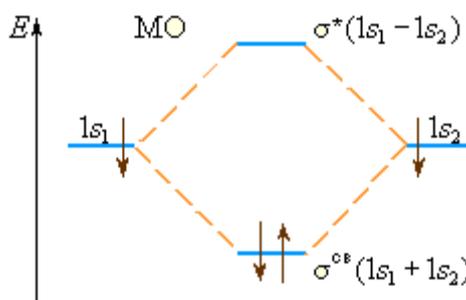


Рис. 7. Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода

Переход двух электронов на МО σ^{cb} способствует понижению энергии системы; этот энергетический выигрыш равен энергии связи между атомами в молекуле водорода $H-H$. Рисунок 8 иллюстрирует изменение энергии МО σ^{cb} и σ^* в зависимости от межатомного расстояния r_{12} . При большом расстоянии r_{12} их энергия будет мало отличаться от энергий АО $1s_1$ и $1s_2$. При некотором r_0 энергия σ^{cb} достигнет минимума и будет соответствовать энергии связи E_{cb} молекулы $H-H$. При дальнейшем сближении ядер энергии σ^{cb} и σ^* начинают повышаться, поскольку силы отталкивания начинают преобладать над силами притяжения.

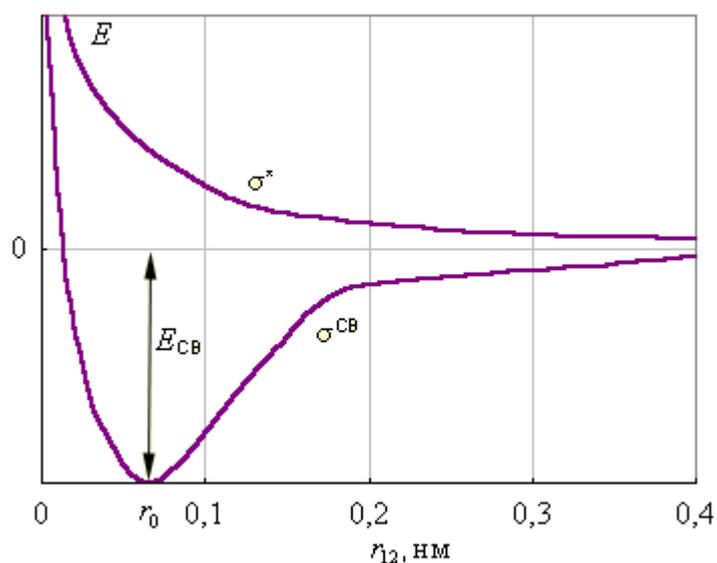


Рис. 8. Энергии МО в H_2 в зависимости от межъядерного расстояния

В молекуле ядра колеблются вблизи равновесного расстояния r_0 , соответствующего минимуму энергии $E_{св}$.

Заселение электронами связывающей МО $\sigma^{св}$ стабилизирует систему, а заселение разрыхляющих – дестабилизирует ее.

Согласно методу МО порядок (кратность) связи n определяется полуразностью числа связывающих $N_{св}$ и разрыхляющих $N_{раз}$ электронов:

$$n = \frac{N_{св} - N_{раз}}{2}$$

При нулевой кратности связи, как в случае He_2 , молекула не образуется.

4 Свойства ковалентной связи

В органических соединениях преобладает ковалентная связь. Именно присутствием ковалентной связи объясняется резкое отличие свойств органических соединений от неорганических. Неорганические соединения с электровалентной связью высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны, имеют высокие температуры плавления и кипения и представляют собой в основном твердые вещества, образующие ионные кристаллические решетки.

Органические соединения, образованные с помощью ковалентных связей, малополярны, как правило, плохо растворимы в полярных растворителях, имеют низкие температуры плавления и кипения, формируют молекулярные кристаллические решетки, растворы их не обладают электропроводностью. Подобные отличия проистекают из определенных свойств ковалентной связи. Ковалентная связь характеризуется длиной, энергией, полярностью, поляризуемостью, насыщенностью и

направленностью в пространстве. Последние две характеристики отсутствуют в случае ионного взаимодействия.

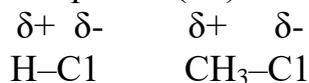
Под **длиной связи** понимают равновесное расстояние между ядрами связанных атомов (соответствует минимуму энергии системы из двух ядер). Длину связи выражают в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и находят физико-химическими методами (например, с помощью рентгеноструктурного анализа). Половина длины связи в симметричной молекуле (Н–Н, Сl–Сl) называется **ковалентным радиусом**. Зная ковалентные радиусы атомов, можно вычислить **длину связи** как сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов.

Энергией связи называют энергию (E), выделяющуюся при образовании молекулы из одиночных атомов. Энергию выражают в кДж/моль или ккал/моль ($1 \text{ ккал} = 4,1876 \text{ кДж}$). Нередко чем длиннее связь, тем меньше ее энергия, и наоборот.

Очень важной характеристикой ковалентной связи является **полярность**, или **статическая поляризация**. Полярность связи отражает взаимное влияние непосредственно связанных атомов. Ковалентная связь полярна в случаях, когда связанные атомы разнородны и один из них обладает большей способностью притягивать к себе электроны, то есть большей электроотрицательностью – ЭО (Л. Полинг).

Электроотрицательность – способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки: чем больше электроотрицательность элемента, тем сильнее притяжение между ядром и внешними (валентными) электронами.

Полярными являются, например, молекулы хлороводорода и хлорметана. Большая электроотрицательность атома хлора приводит к смещению общей электронной пары связи к этому атому и появлению на нем частичного (дробного) отрицательного заряда (дробный заряд символизирует значок δ^- – «дельта»). На атомах водорода и углерода соответствующих молекул возникает недостаток электронов (δ^+):



Напротив, в молекуле водорода связаны два одинаковых атома, и электронная плотность распределена равномерно между двумя атомами. По этой причине молекула водорода неполярна. Неполярной является и связь С–С в молекуле этана:



Чем больше разность ЭО связанных атомов, тем более полярной является образованная ими связь. Так, С–F более полярна, чем С–Cl, а связь С–I практически неполярна.

Количественно полярность можно охарактеризовать величиной дипольного момента, которая показывает степень разделения зарядов. Молекула имеет электрический дипольный момент в случае, если центр положительного заряда в ней не совпадает с центром отрицательного заряда.

Величина дипольного момента μ («мю») для двух зарядов ($+q$ и $-q$), находящихся на расстоянии l , вычисляется по формуле: $\mu = ql$. Дипольный момент измеряется в дебаях (D).

Дипольный момент является вектором, его обозначают в виде стрелки, направленной от положительного конца диполя к отрицательному: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$.

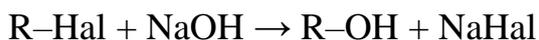
Полярность связи имеет непосредственное отношение к реакционной способности соединения. Иллюстрацией может служить сравнение характера взаимодействия метана, метилового спирта и фтороводорода с металлическим натрием. Реакционная способность соединений в этом ряду резко возрастает: реакция с метаном не идет, а со фтором идет со взрывом. Это происходит благодаря увеличению электроотрицательности атомов в ряду C, O, F и, соответственно, полярности связей этих атомов с водородом.

Для оценки реакционной способности молекул не менее важное значение, чем полярность, имеет такая характеристика ковалентной связи, как поляризуемость. **Поляризуемость** (*динамическая поляризация*) – это способность электронной оболочки атома или молекулы деформироваться под воздействием внешнего поля, в качестве которого могут выступать ионы или полярные молекулы. Вспомним, что в отличие от поляризуемости полярность связи зависит только от природы связанных атомов, только от внешнего воздействия. Поляризуемость – это временная поляризация, которая может исчезать при снятии действия поля.

Поляризуемость связи возрастает с уменьшением разности ЭО томов, образующих эту связь. Таким образом, существует обратная зависимость между полярностью и поляризуемостью ковалентной связи: чем больше электроны сдвинуты в статической молекуле благодаря статической поляризации, тем меньше остается возможности для их смещения под внешним воздействием (динамическая поляризация). Подобная взаимосвязь хорошо прослеживается на примере молекул галогеноводородов. От HF к HI поляризуемость возрастает.

Хорошо известно, что в ряду галогеноводородов именно H-I в водном растворе представляет собой самую сильную кислоту, несмотря на низко выраженную полярность связи между водородом и йодом. Причина состоит в высокой поляризуемости этой связи, вследствие которой протон легко отщепляется под воздействием полярных молекул воды.

Поляризуемость молекул имеет важное значение для объяснения поведения их в момент реакции, например в реакции гидролиза галогеналканов до спиртов раствором водной щелочи:



В ряду галогеналканов R-F, R-Cl, R-Br, R-I наиболее реакционно способными оказываются йодалканы, несмотря на практическое отсутствие полярности связи между атомами углерода и йода.

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте химический элемент № 35 на основании его положения в периодической системе по следующему плану: состав и заряд ядра изотопа ${}_{35}^{80}\text{Э}$; общее число электронов в атоме, их распределение по энергетическим уровням и подуровням (электронная формула); семейство элементов; металл или неметалл; максимальные и минимальные степени окисления; формула водородного соединения, формула и тип высшего оксида, формула и характер соответствующего ему гидроксида.

2. Напишите электронные конфигурации ионов Na^+ , Ca^{2+} , I^- .

3. Дайте определения следующим понятиям: энергия связи, длина связи, полярность связи, электронная орбиталь, ковалентная связь, валентный угол, σ -связь, π -связь.

4. С точки зрения электронной и молекулярно-орбитальной теорий образования химической связи изобразить и объяснить строение бутина-1 ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$).

5. Объяснить с точки зрения электронной теории образования химической связи строение: а) этана; б) этена; в) этина; г) пропина; д) бутадиена-1,3; е) бутина-2.

6. Изобразить и объяснить с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи строение: а) пропана; б) пропена; в) бутена-1; г) пропина; д) бутадиена-1,3; е) бутина-1; ж) бутина-2; з) этанола; и) этиламина; к) хлорэтана; л) этанала.

7. При сжигании 0,5 моль некоторого циклического углеводорода X во фторе образовалось 220 г четырехфтористого углерода и 10000 г фтороводорода. Установите молекулярную формулу углеводорода X.

8. Объясните каким образом меняется реакционная способность в ряду галогеналканов и с чем это связано?

Проверь себя

1. Квантовые числа внешних электронов атома магния:

а) $n = 3, l = 0, 1, 2, 3, m = (-2, -1, 0, +1, +2), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

б) $n = 3, l = 0, 1, 2, m = (-1, 0, +1), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

в) $n = 3, l = 0, 1, m = (-1, 0, +1), s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$;

г) $n = 3, l = 0, m = 0, s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$.

2. Элемент периодической системы, который относится к s-элементам:

а) Ge,

б) Rb,

в) Te,

г) P.

3. Укажите атом элемента, имеющий самый больший радиус и наиболее выраженные металлические свойства.

а) кальций,

б) калий,

в) цинк,

г) медь.

4. В четвертом периоде от калия к бромю электроотрицательность...

- а) ослабляется,
- б) усиливается,
- в) не изменяется,
- г) нет правильного ответа.

5. Укажите гидроксид, который проявляет самые сильные основные свойства:

- а) гидроксид кальция,
- б) гидроксид магния,
- в) гидроксид стронция,
- г) гидроксид бериллия.

6. Установите тип химической связи в молекуле иона аммония.

- а) ионная,
- б) ковалентная полярная,
- в) ковалентная неполярная,
- г) донорно-акцепторная.

7. Укажите тип, кратность химической связи, ее насыщенность в молекуле этилена:

- а) ковалентная неполярная, кратность = 1, ненасыщенная,
- б) ковалентная полярная, кратность = 2, насыщенная,
- в) ковалентная неполярная, кратность = 2, насыщенная,
- г) ковалентная неполярная, кратность = 3, насыщенная.

8. В каком соединении полярность связи выше?

- а) HI,
- б) HBr,
- в) HCl,
- г) HF.

9. Существует ли ион H_2^+ , согласно методу молекулярных орбиталей?

- а) да, на связывающей 2 электрона, на разрыхляющей их нет,
- б) да, на связывающей 1 электрон, на разрыхляющей их нет,
- в) да, на связывающей 2 электрона, на разрыхляющей 1 электрон,
- г) нет, на связывающей и на разрыхляющей по 2 электрона.

Тема 3. Теория направленных валентностей. Гибридизация орбиталей

1. Гибридизация орбиталей атома углерода в молекулах органических соединений.

2. Гибридизация орбиталей азота и кислорода в соединениях с водородом и углеродом.

1 Гибридизация орбиталей атома углерода в молекулах органических соединений

Углерод находится во втором периоде, в IV группе периодической системы. Распределение электронов в атоме углерода по энергетическим уровням и подуровням может быть изображено следующей схемой (рис. 9).

На внешнем энергетическом уровне ($n = 2$) у атома углерода находятся два неспаренных электрона. Следовательно, в основном состоянии атом углерода может образовать только две ковалентные связи. Однако известно, что углерод в соединениях проявляет валентность, равную четырем. Если сообщить атому углерода некоторую энергию (161,5 ккал/моль), один электрон с s -орбиты может перейти на свободную p -орбиту (свободная ячейка в схеме) более высокого энергетического p -подуровня и тогда на внешнем энергетическом уровне атома углерода будет находиться четыре неспаренных электрона. Электронное состояние атома углерода в возбужденном состоянии может быть изображено схемой (рис. 9 б): $1s^2 2s^1 2p^3$. В этом случае углерод способен образовать четыре ковалентных связи. Затрата энергии на перевод атома углерода в возбужденное состояние с избытком компенсируется при образовании двух новых ковалентных связей четырехвалентного углерода.

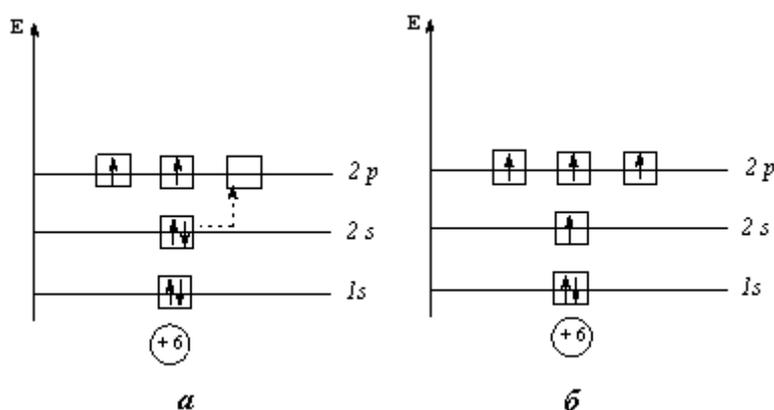


Рис. 9. Схема разъединения электронов при возбуждении атома углерода: *а* – нормальный атом углерода; *б* – возбужденный атом углерода

Согласно принципам квантовой механики положение электрона на орбите не может быть точно определено. Квантовая механика позволяет определить только вероятность пребывания электрона в определенном положении относительно ядра (плотность электронного облака). Электроны, находящиеся в различных энергетических состояниях, образуют электронное облако различной формы. Электронное облако в s -состоянии имеет форму шара (рис. 10 а). Электронное облако в p -состоянии имеет форму гантели, причем оси орбит трех p -электронов взаимно перпендикулярны (рис. 10 б).

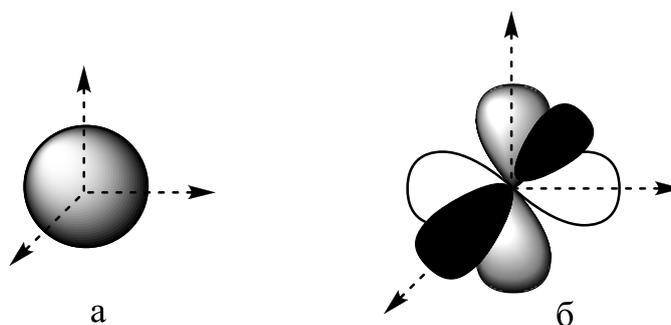


Рис. 10. Формы электронных облаков: а – форма s -орбитали, б – форма p -орбитали

Тетраэдрическая или sp^3 -гибридизация. Квантовые расчеты показали, что в молекуле метана все четыре связи С–Н одинаковые, хотя образованы орбиталями разной формы. Это можно объяснить *гибридизацией* – выравниванием (усреднением) энергии у атомов элемента различных АО в результате смешения перед химическим взаимодействием (или в его процессе), что приводит к образованию гибридных орбиталей. При образовании молекулы метана все четыре электрона распределяются на гибридных орбитах и, следовательно, в гибридизации участвуют один s - и три p -электрона. Такой тип гибридизации называется sp^3 -гибридизацией, и углерод в этом случае находится в *первом валентном состоянии*. При sp^3 -гибридизации электронные облака гибридизированных электронов располагаются в пространстве, в направлении от центра тетраэдра (где находится ядро) к его вершинам (рис. 11). Тетраэдрический угол между электронными облаками равен $109^\circ 28'$, что соответствует наименьшей энергии отталкивания электронов.

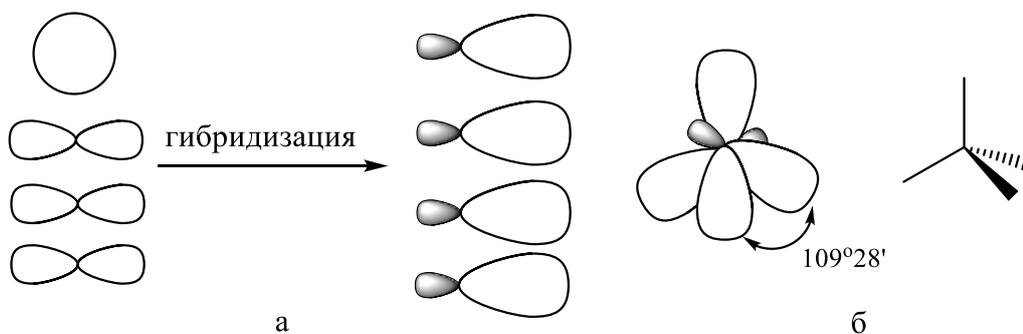


Рис. 11. Орбитальная модель атома в sp^3 -гибридизованном состоянии: а – процесс sp^3 -гибридизации, б – атом в sp^3 -гибридизованном состоянии

При тетраэдрической конфигурации облака всех четырех гибридизированных электронов могут одинаково хорошо перекрываться с s -электронами атомов водорода, что приводит к образованию четырех равноценных прочных связей в молекуле метана (рис. 12).

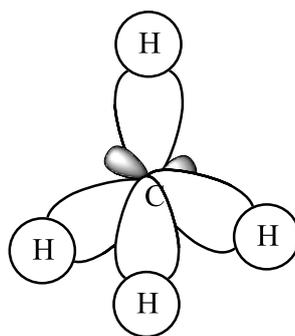


Рис. 12. Орбитальная модель молекулы метана

sp^3 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 4. Углерод в sp^3 -гибридном состоянии находится в алмазе – одной из аллотропных форм углерода, а также во всех алканах. Это состояние характерно также для атомов N, O и др., соединенных с другими атомами одинарными связями (см. ниже).

При образовании углерод-водородной связи в молекуле метана перекрывание электронных облаков происходит свободное вращение. Если в молекуле этана повернуть один атом углерода относительно другого вокруг линии σ -связи, перекрывание электронных облаков не нарушается, поэтому такой поворот может совершаться без затраты энергии (свободно).

σ -, π -Связи. При образовании ковалентной связи в молекулах органических соединений общая электронная пара заселяет связывающие молекулярные орбитали, имеющие более низкую энергию. В зависимости от формы МО – σ -МО или π -МО – образующиеся связи относят к σ - или π -типу (рис. 13).

σ -Связь – ковалентная связь, образованная при перекрывании s -, p - и гибридных АО вдоль оси, соединяющей ядра связываемых атомов.

π -Связь – ковалентная связь, возникающая при боковом перекрывании негибридных p -АО. Такое перекрывание происходит вне прямой, соединяющей ядра атомов.

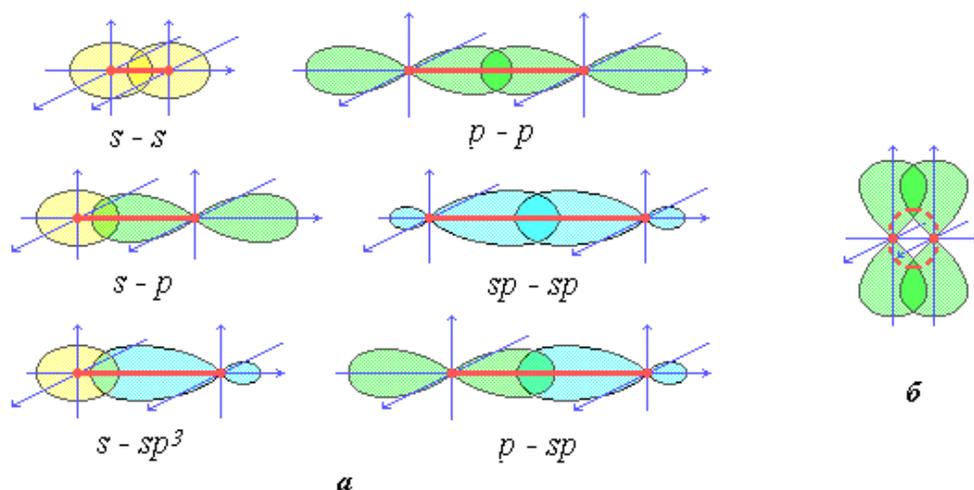


Рис. 13. Типы связей: а – σ -связь, б – π -связь

π -Связи образуются между атомами, уже соединенными σ -связью. Эта связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p -АО.

Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет *характерные особенности σ - и π -связей*:

1. σ -Связь прочнее π -связи. Это обусловлено более эффективным перекрыванием АО при образовании σ -МО и нахождением σ -электронов между ядрами.

2. По σ -связям возможно *внутримолекулярное вращение* атомов, так как форма σ -МО допускает такое вращение без разрыва связи. Вращение по π -связи невозможно без ее разрыва.

3. Электроны на π -МО, находясь вне межъядерного пространства, обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами. Поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

sp^2 -Гибридизация (плоскостно-тригональная). Одна s - и две p -орбитали атома углерода смешиваются, и образуются *три* равноценные sp^2 -гибридные орбитали, расположенные в одной плоскости под углом 120° . Они могут образовывать три σ -связи. Третья p -орбиталь остается негибризованной и ориентируется перпендикулярно плоскости расположения гибридных орбиталей. Эта орбиталь участвует в образовании π -связи (рис. 14).

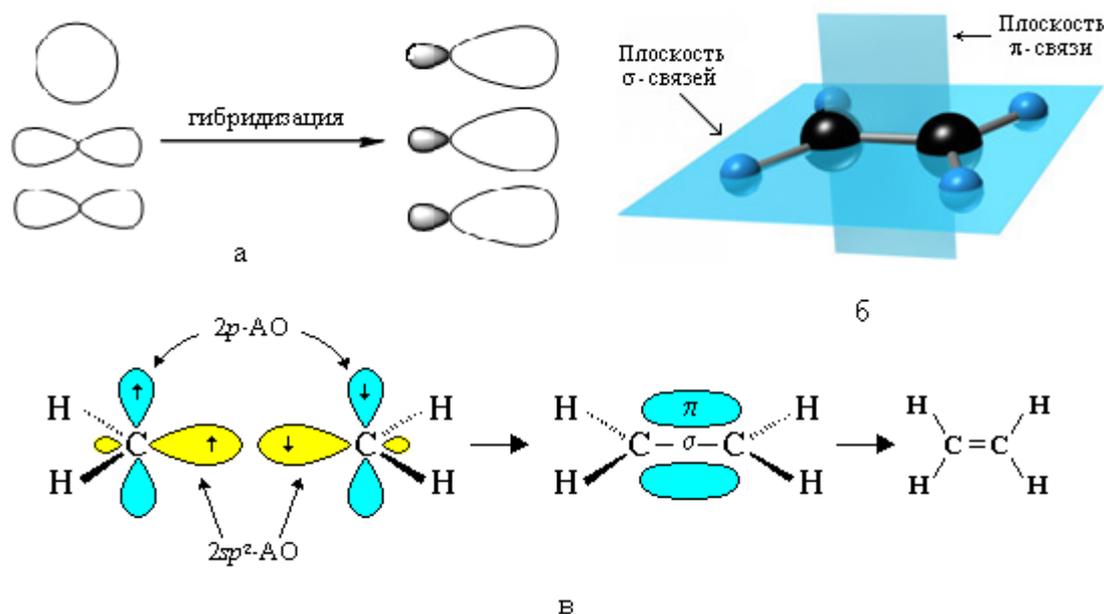


Рис. 14. Орбитальная модель атома в sp^2 -гибризованном состоянии:
 а – процесс sp^2 -гибридизации, б – плоскости σ - и π -связей,
 в – образование двойной связи на примере этилена

sp^2 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 3. Углерод в этом случае находится во *втором валентном состоянии*. Атомы

углерода в sp^2 -гибридном состоянии образуют такие аллотропные формы как графит, фуллерены, кроме того все углеводороды ряда алкенов. sp^2 -Гибридизация характерна для атомов С, N, O и др. с двойной связью.

***sp*-Гибридизация (линейная).** Одна s - и одна p -орбиталь смешиваются, образуя две равноценные sp -орбитали, расположенные под углом 180° , т. е. на одной оси (рис. 15). Гибридные sp -орбитали участвуют в образовании двух π -связей. Две p -орбитали не гибридизованы и расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях.

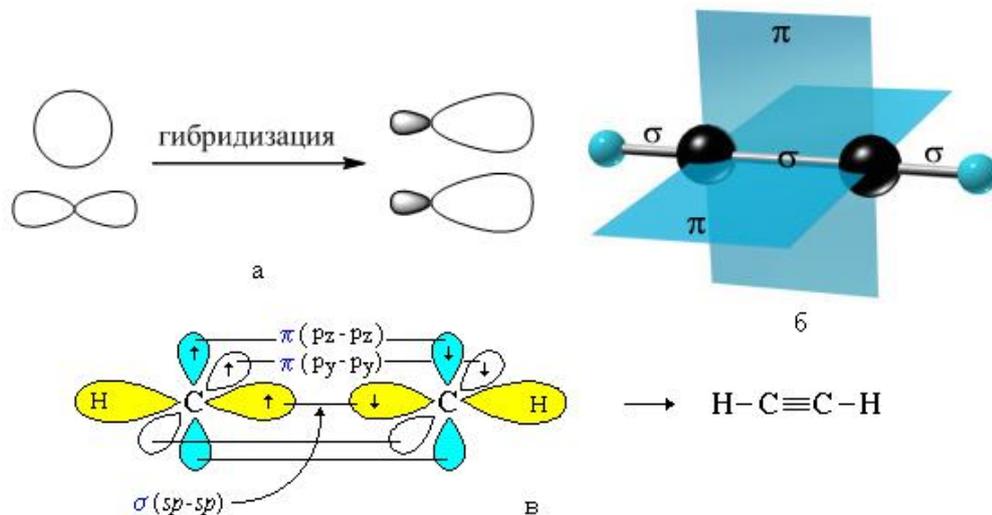


Рис. 15. Орбитальная модель атома в sp -гибризованном состоянии:
 а – процесс sp -гибридации, б – плоскости σ - и π -связей,
 в – образование двойной связи на примере ацетилена

sp -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 2. В этом случае углерод находится в *третьем валентном состоянии*. Углерод в sp -гибридном состоянии присутствует: в соединениях с тройной связью (алкины), в соединениях типа $R_2C=C=CR_2$.

2 Гибридизация орбиталей азота и кислорода в соединениях с водородом и углеродом

Азот и кислород, также как и углерод, находятся во втором периоде периодической системы. Распределение электронов в атомах азота и кислорода по энергетическим уровням и подуровням может быть изображено следующей схемой (рис. 16).

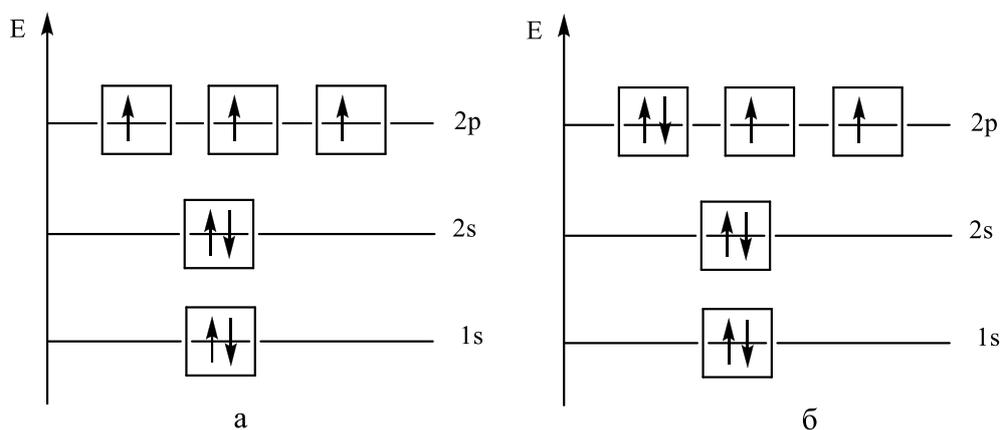


Рис. 16. Схема распределения электронов атомов азота и кислорода:
а – атом азота; б – атом кислорода

Согласно схеме на внешнем энергетическом уровне ($n = 2$) у атома азота находятся три неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p^3$. Следовательно, атом азота может образовать только три ковалентные связи. У атома кислорода же на внешнем энергетическом уровне находятся два неспаренных электрона: $1s^2 2s^2 2p^4$. Поэтому атом кислорода может образовать только две ковалентные связи. В отличие от углерода, в атомах азота и кислорода нет свободных орбиталей, поэтому образование большего количества ковалентных связей они образовывать не могут, так как невозможно «распаривание» электронов.

Гибридизация атомов азота и кислорода. Атомы азота и кислорода склонны к sp^3 -гибридизации. В качестве примера рассмотрим молекулы NH_3 и H_2O . Как мы уже знаем, в молекуле метана все четыре общие электронные пары образовались за счет спаривания непарных электронов атома углерода с четырьмя электронами четырех атомов водорода – в ней нет неподеленных электронных пар. А в молекулах аммиака NH_3 и воды H_2O , на внешнем электронном слое атомов азота и кислорода они имеются (у азота – одна электронная пара, у кислорода – две).

Эти неподеленные электронные пары отталкивают общие электронные пары, и поэтому в молекулах аммиака и воды связи стремятся также принять тетраэдрическую направленность, но только в одной (NH_3) или двух (H_2O) вершинах этих тетраэдров будут располагаться неподеленные электронные пары (рис. 17).

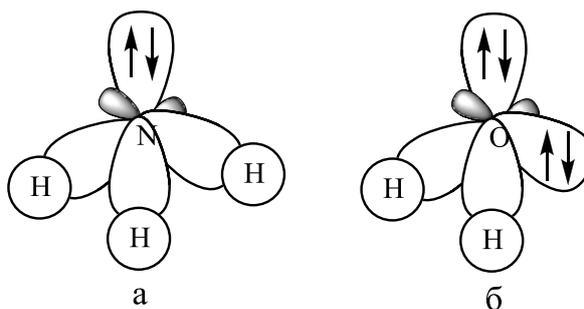


Рис. 17. Формы молекул аммиака (а) и воды (б)

Неподеленные электронные пары сильнее отталкивают от себя общие электронные пары σ -связей, чем эти пары отталкивают друг друга. Этим объясняется уменьшение углов связей по сравнению с тетраэдрическими углами атома углерода ($109^\circ 28'$): валентный угол в молекуле аммиака составляет $107^\circ 30'$, а в молекуле воды – $104^\circ 27'$.

Атомы азота и кислорода находятся в sp^3 -гибризованном состоянии во многих органических соединениях: аминах, амидах, спиртах, простых эфирах.

Аналогично атому углерода, атомы азота и кислорода способны вступать в процесс sp^2 -гибридизации, с той лишь разницей, что у данных атомов имеются орбитали с неспаренными электронами (рис. 18 а, б). Этот вид гибридизации характерен для соединений с двойной связью $C=O$, $C=N$.

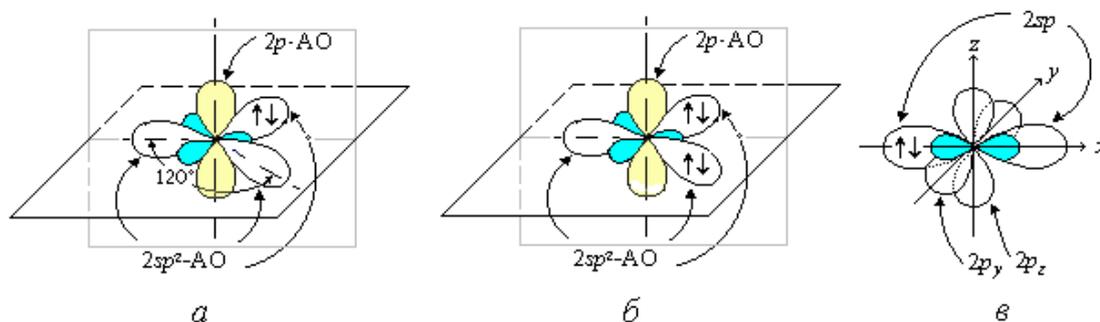


Рис. 18. sp^2 - и sp -гибридизация атомов азота и кислорода:
 а – sp^2 -атом азота, а – sp^2 -атом кислорода, в – sp -атом азота

В отличие от кислорода, атом азота склонен к sp -гибридизации (рис. 18 в). Этот вид гибридизации свойственен молекуле азота и молекулам нитрилов (производных карбоновых кислот).

Вопросы и упражнения

1. Чем отличается электронная конфигурация атома углерода в основном и в возбужденном состояниях?
2. Приведите примеры соединений с различными типами гибридизации электронных орбиталей атомов.
3. С точки зрения электронной и молекулярно-орбитальной теорий образования химической связи изобразите и объясните строение этана, пропена, бутина-2. Укажите и объясните гибридизацию атомов углерода, типы и основные характеристики связей.
4. Какой тип гибридизации атома азота в следующих соединениях: CH_3-NH_2 , $C_2H_5-NH-CH_3$, CH_3-CN , $C_2H_5-C=NH$, $C_3H_7-N=O$, N_2 ? Изобразите эти молекулы с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.
5. Какой тип гибридизации атома кислорода в следующих соединениях: H_2O , C_2H_5-OH , CH_3-COOH , $C_2H_5-CO-C_2H_5$, H_2CO_3 , O_2 ? Изобразите эти молекулы с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.

6. Какой тип гибридизации свойственен атомам галогенов? Изобразите строение молекул хлорметана и бромэтана с точки зрения молекулярно-орбитальной теории образования химической связи.

7. Каковы отличительные свойства σ - и π -связей?

Проверь себя

1-6. Укажите число σ -связей, π -связей центрального атома, тип гибридизации и структуру (пространственную конфигурацию молекулы), согласно методу валентных связей.

1. В молекуле CH_4 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) σ -связей нет, 4 π -связи, нет гибридизации, тетраэдр.

2. В молекуле C_2H_4 :

- а) 5 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- б) 2 σ -связей, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- в) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- г) σ -связей нет, 4 π -связи, нет гибридизации, тетраэдр.

3. В молекуле C_2H_2 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 4 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

4. В молекуле H_2SO_4 :

- а) 6 σ -связей, π -связи нет, d^2sp^3 -гибридизация, октаэдр,
- б) 3 σ -связи, 3 π -связи, $d sp^2$ -гибридизация, плоский квадрат,
- в) 5 σ -связей, 1 π -связь, $d sp^3$ -гибридизация, тригональная бипирамида,
- г) 4 σ -связи, 2 π -связи, sp^3 -гибридизация, тетраэдр.

5. В молекуле H_2CO_3 :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 3 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

6. В молекуле HCN :

- а) 2 σ -связи, 2 π -связи, sp -гибридизация, линейная,
- б) 4 σ -связи, π -связей нет, sp^3 -гибридизация, тетраэдр,
- в) 3 σ -связи, 1 π -связь, sp^2 -гибридизация, плоский треугольник,
- г) 1 σ -связь, 3 π -связи, нет гибридизации, плоский треугольник.

Тема 4. Распределение электронной плотности в молекуле. Электронные эффекты. Понятие о резонансе

1. Внутримолекулярные электронные взаимодействия.
2. Резонанс.

1 Внутримолекулярные электронные взаимодействия

Химические реакции представляют собой процессы, в которых происходит перераспределение электронов. Направление (образование определенных продуктов) и механизм реакции в существенной степени зависят от распределения электронов во вступающих во взаимодействие молекулах. Обычно электронная плотность в молекулах распределена неравномерно, что связано с целым рядом факторов.

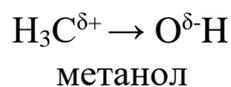
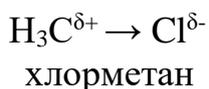
Прежде всего, распределение электронов находится в зависимости от природы связанных атомов и взаимного влияния их друг на друга. В молекулах, однако, осуществляется и взаимное влияние не связанных друг с другом атомов, которое может реализовываться двумя принципиально различными путями. В связи с этим различают два механизма электронных смещений в молекуле: индуктивное влияние, или индуктивный эффект; мезомерный эффект.

Индуктивный эффект. Смещение электронного облака в полярной ковалентной связи ведет к возникновению диполя. Такое смещение не локализовано в этой связи. Соответствующие смещения электронной плотности наблюдаются и в соседних связях. Смещение электронного облака вдоль линии σ -связи за счет различия в значениях электроотрицательности атомов получило название *индуктивный эффект*.

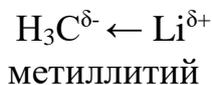
Индуктивный эффект имеет природу электростатического эффекта; он передается по линии связи и ведет к появлению дробных зарядов, обозначаемых $\delta+$ и $\delta-$. Степень смещения электронной плотности зависит от разности величин электроотрицательности соответствующих атомов.

Знак индуктивного эффекта обычно определяется относительно атома (или группы атомов), принятого за эталон. В качественных оценках его часто определяют относительно атомов водорода, а при количественном рассмотрении за стандарт принята группа $-\text{CH}_3$. Индуктивный эффект изображают прямой стрелкой вдоль σ -связи, которая указывает направление смещения электронной плотности.

Заместители, притягивающие электроны к себе, проявляют *-I-эффект*; их называют *электроноакцепторными*. Например, заместители $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, а также группы $-\text{COOH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ показывают *-I-эффект* относительно CH_3 -группы:



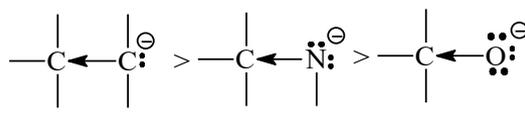
Заместители, отталкивающие электроны от себя, проявляют $+I$ -эффект; их называют *электронодонорными*. $+I$ -Эффект относительно группы $-\text{CH}_3$ показывают, в частности, атомы металлов, а также разветвленные алкильные группы:



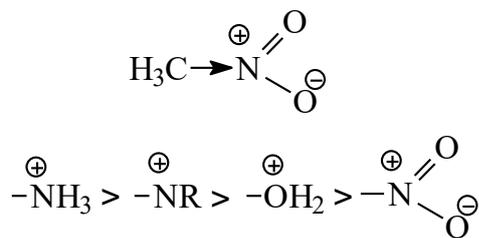
Заместители различаются по силе индуктивного эффекта. Например, будучи присоединены к sp^3 -гибридизованному атому углерода, заместители по силе индуктивного эффекта располагаются в следующий ряд относительно метильной группы:



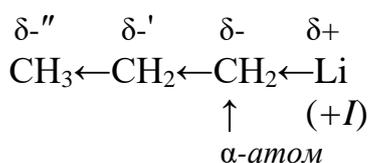
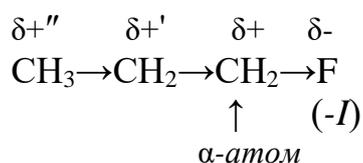
Отметим также, что атомы с целым отрицательным зарядом проявляют сильно выраженный $+I$ -эффект:



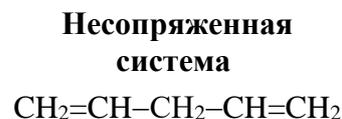
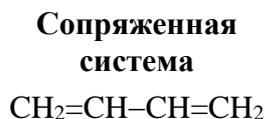
а атомы с целым положительным зарядом – сильно выраженный $-I$ -эффект:



Индуктивный эффект передается по цепи σ -связей с затуханием и наиболее сильное влияние оказывает на α -углеродный атом.



Эффекты сопряжения. Соединения, в которых имеется чередование простых и двойных (тройных) связей или атомов с неподеленными атомами парами электронов, называют сопряженными системами.



Смещение π -электронов (электронов, находящихся на π -орбиталях) изображают изогнутыми стрелками.

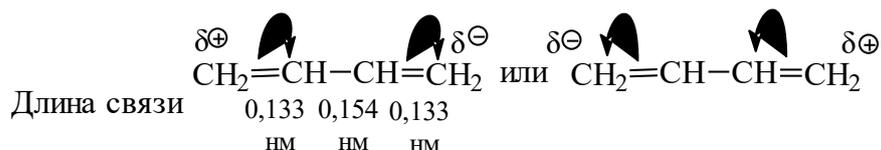


Способность электронов кратных связей к смещению особенно ярко выражена в соединениях, в которых кратные связи разделены простой связью. В таких соединениях возможно боковое перекрывание соседних π - и p -орбиталей. Соответствующие эффекты называют *эффектами сопряжения* (*мезомерными эффектами*), а связи – сопряженными. Различают два вида сопряжений:

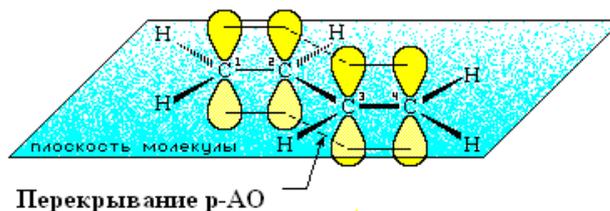


Эффекты π - π сопряжения соседних π -связей показаны ниже на примере для бутадиена-1,3 и бензола.

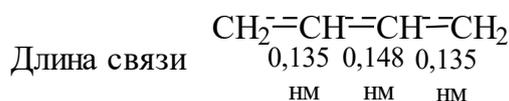
Гипотетическая структура молекулы бутадиена-1,3:



Сопряженная π -система бутадиена-1,3:



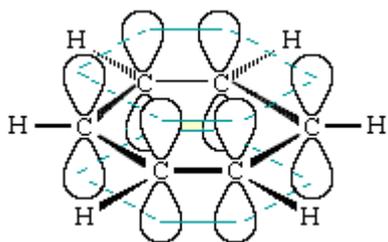
Реальная структура молекулы бутадиена-1,3:



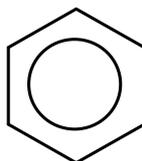
Гипотетическая структура молекулы бензола:



Сопряженная π -система бензола:

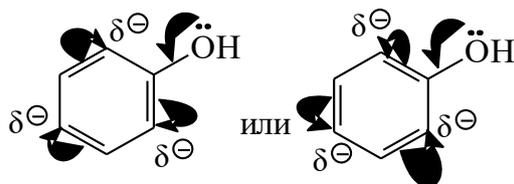


Реальная структура молекулы бензола:

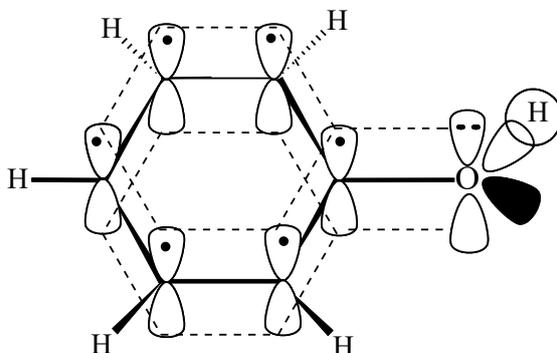


Эффекты сопряжения характерны и для соединений, в которых сопряженными являются кратные связи и гетероатомы, имеющие неподеленную электронную пару (НЭП) – π - n сопряжение.

Эффект π - n сопряжения соседних π -связей и НЭП гетероатома показан на примере фенола:

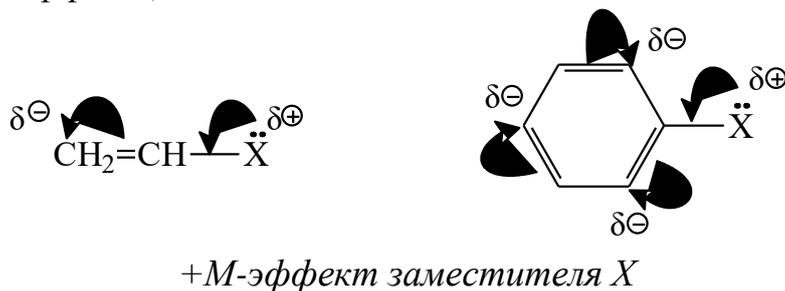


Сопряженная π - n -система фенола:

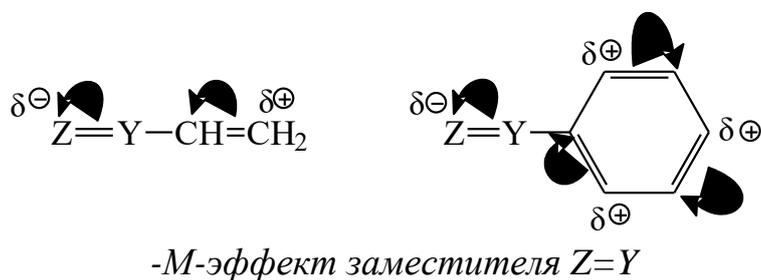


В эффектах сопряжения заместители, присоединенные к углеводородному фрагменту, могут проявлять как электронодонорное, так и электроноакцепторное влияние.

Заместители, способные к полной или частичной передаче пары электронов в сопряженную систему, обладают *положительным эффектом сопряжения (+M-эффект)*.



Заместители, поляризующие сопряженную систему в противоположном направлении, характеризуются *отрицательным эффектом сопряжения (-M-эффект)*.

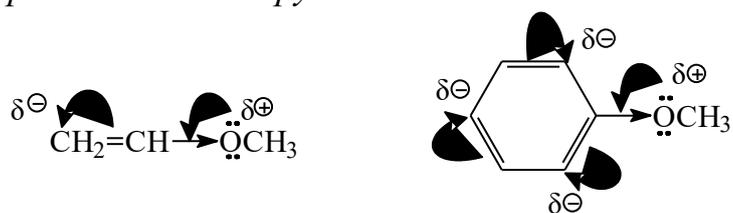


Конечно, заместители, способные к эффекту сопряжения, одновременно проявляют в соответствующих соединениях и индуктивный эффект. При этом M- и I-эффекты могут иметь как одинаковое, так и противоположное направление.

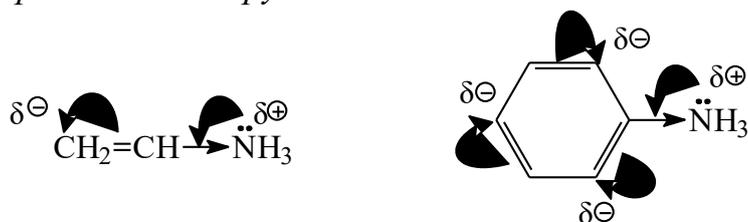
-M- и -I- эффекты формильной группы и цианогруппы:



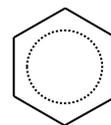
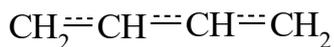
+M- и -I- эффекты метоксигруппы:



+M- и -I- эффекты аминогруппы:



Комбинацию соответствующих прямых и изогнутых стрелок, понимаемую как *делокализация* («размазывание») *электронной плотности* по нескольким атомам молекулы, иногда заменяют штриховым изображением.



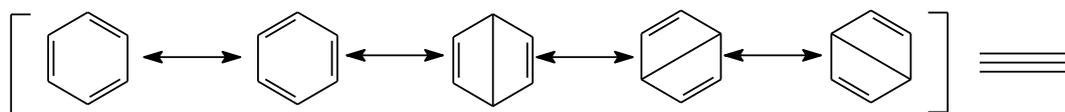
И эти формулы, и показанные выше формулы с набором прямых и изогнутых стрелок изображают делокализованное состояние электронов в молекуле.

Вследствие эффекта сопряжения кратных связей, а также НЭП гетероатомов оказываются распределенными между более чем двумя атомами. Ковалентные связи в соответствующих соединениях называют *делокализованными*.

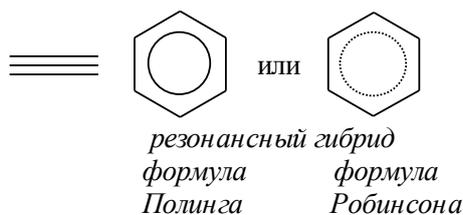
2 Резонанс

Еще один способ обозначения делокализации сопряженных двойных связей и НЭП в органических молекулах дает *теория резонанса*. В рамках этого метода реальное распределение электронов сопряженных связей и НЭП изображают с помощью *резонансных структур*.

Характерным примером является применение резонансных структур для обозначения делокализации π -электронов в молекуле незамещенного бензола – ароматического соединения. Ниже показаны пять резонансных структур (взяты в квадратные скобки).

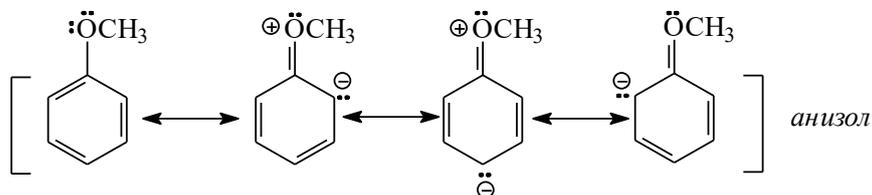


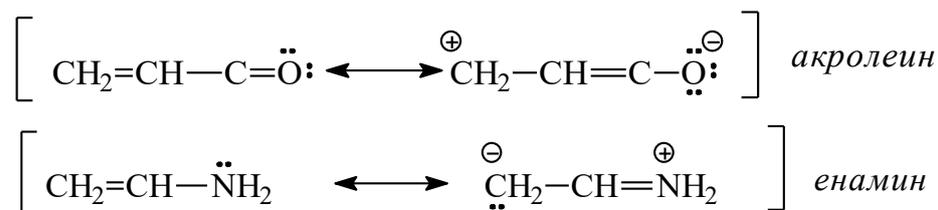
резонансные структуры



Реальную молекулу бензола обычно рассматривают как резонансный гибрид, в котором распределение электронной плотности является промежуточным между распределением электронной плотности в резонансных структурах. Как пример изображения резонансного гибрида выше показаны две формулы бензола: Полинга и Робинсона.

При помощи резонансных структур представляют делокализацию электронной плотности и в молекулах с гетероатомами, имеющими НЭП.





При написании резонансных структур следует соблюдать ряд правил:

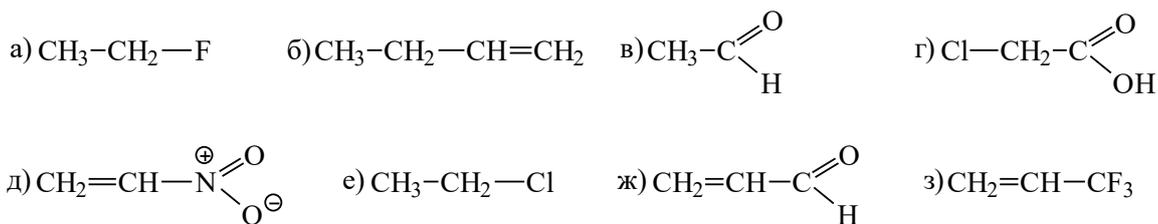
- 1) атомы молекулы не меняют своего положения; изменяется лишь положение НЭП и π -электронов кратных связей;
- 2) каждая резонансная структура, приписываемая данному соединению, должна иметь одну и ту же сумму π -электронов (π -связей и НЭП гетероатомов);
- 3) между резонансными структурами ставят резонансную стрелку(\longleftrightarrow);
- 4) в резонансных структурах не принято обозначение электронных эффектов при помощи прямых и изогнутых стрелок;
- 5) набор резонансных структур молекулы, иона или радикала следует заключать в квадратные скобки.

В оценках эффективности резонансной стабилизации молекул и частиц, а также при сравнении относительных энергий различных резонансных структур необходимо иметь в виду следующее:

- энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из резонансных структур;
- чем больше резонансных структур можно написать для данной молекулы или частицы, тем она стабильнее;
- при прочих, структуры, в которых все атомы имеют октет электронов, более стабильны;
- максимальную стабильность имеют частицы, для которых резонансные структуры являются эквивалентными, то есть имеют одинаковую энергию.

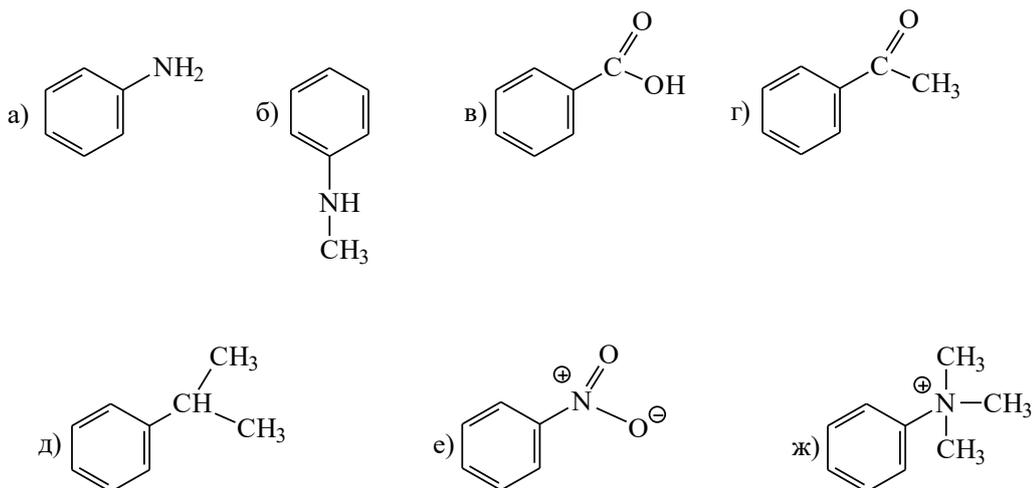
Вопросы и упражнения

1. Дайте определение понятию «индуктивный эффект».
2. Что такое сопряженные системы?
3. Какие виды сопряженных систем вам известны?
4. Дайте определение понятию «мезомерный эффект».
5. Какие функциональные группы относят к электронодонорным, а какие к электроноакцепторным заместителям?
6. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях.



Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие электроноакцепторными?

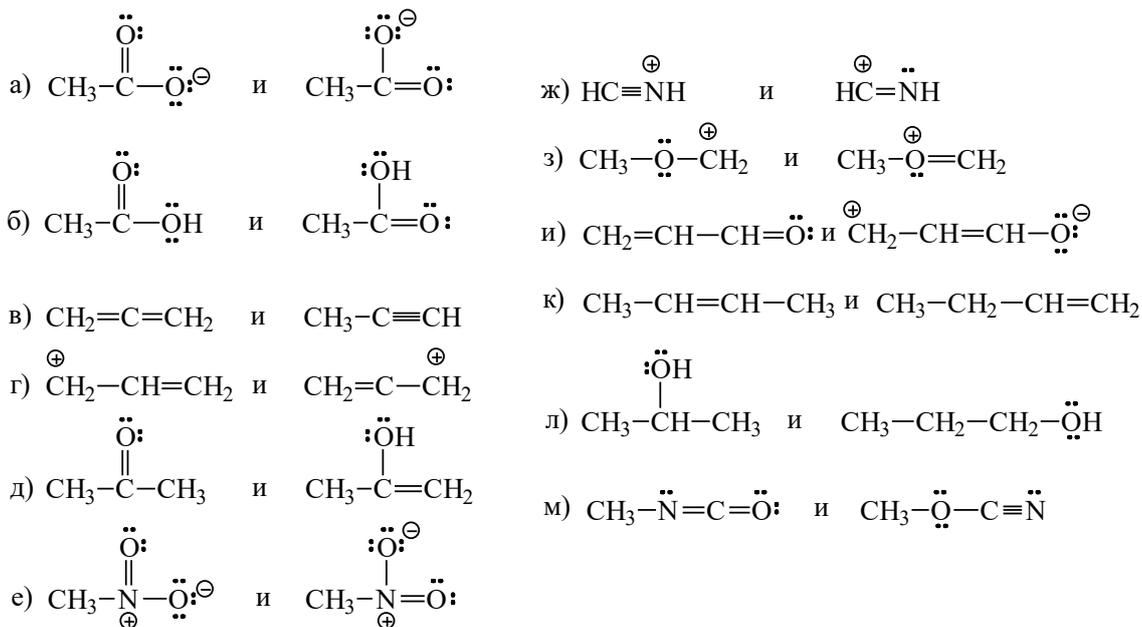
7. Условными символами покажите направление индуктивного и мезомерного эффектов в следующих соединениях.



Какие функциональные группы являются электронодонорными, а какие электроноакцепторными?

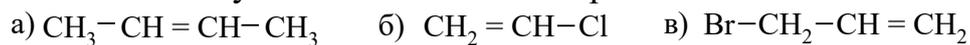
8. В соединениях д), е), ж), показанных в упражнении 6, изобразите распределение электронной плотности набором резонансных структур и мезомерной формулой.

9. Какие из следующих пар структур являются резонансными?



10. Для каждой пары указанных выше резонансных структур определите, какая структура стабильнее.

11. В каких случаях имеет место сопряжение? Укажите тип сопряжения.



Проверь себя

1. Какая из представленных групп обладает большим электронодонорным влиянием?

- а) $-\text{CH}_3$, б) $-\text{OH}$,
в) $-\text{O}-\text{CH}_3$, г) $-\text{NH}_2$.

2. Какая из представленных групп обладает большим электроноакцепторным влиянием?

- а) $-\text{NO}_2$, б) $-\text{COOH}$,
в) $-\text{C}_6\text{H}_5$, г) $-\text{NO}$.

3. Каким эффектом обладает атом кислорода в этаноле?

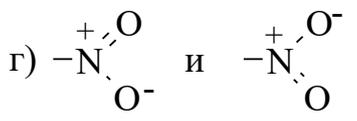
- а) $+M$, б) $-I$,
в) $-M$, г) $+I$.

4. Каким эффектом обладает атом галогена в $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$?

- а) $+M, +I$, б) $+M, -I$,
в) $-M, -I$, г) $-M, +I$.

5. Какие из следующих пар структур являются резонансными?

- а) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$,
б) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$,
в) $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$,



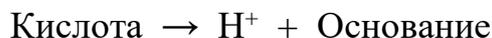
Тема 5. Кислотность и основность в органической химии

1. Теория кислот и оснований Бренстеда.
2. Факторы, влияющие на силу кислот.
3. Теория кислот и оснований Льюиса.

Термины *кислота* и *основание* впервые появились в XVII веке. С тех пор содержание этих слов многократно дополнялось и пересматривалось. После появления теории электролитической диссоциации Аррениуса (1887) сформировалась ионная теория кислот и оснований, согласно которой кислота – это вещество, при диссоциации которого в водных растворах образуются катионы водорода, а основания – вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов. В дальнейшем появились теории, применимые к неводным растворителям и к органическим веществам. В 1923 году были предложены две теории: протонная теория Бренстеда-Лоури и электронная теория Льюиса. Эти теории в настоящее время являются доминирующими, не противоречат друг другу и применяются для разных целей.

1 Теория кислот и оснований Бренстеда

По теории Бренстеда (протолитической теории) кислотность и основность соединений связывается с переносом протона H^+ :

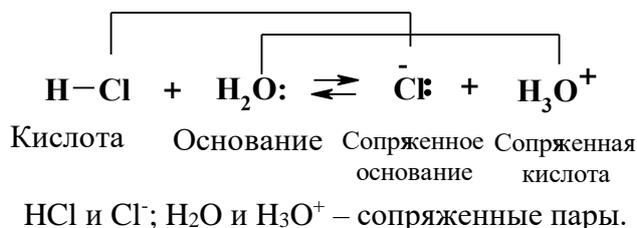


Кислота и основание образуют *сопряженную кислотно-основную пару*, в которой чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и наоборот, чем сильнее основание, тем слабее сопряженная ему кислота. Например, хлороводородная кислота HCl сильнее, чем уксусная кислота CH_3COOH , и соответственно ацетат-ион CH_3COO^- будет более сильным основанием, чем хлорид-ион Cl^- .

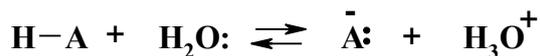
Кислоты Бренстеда (протонные кислоты) – нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протонов). Основания Бренстеда – нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протонов). Кислотность и основность являются не абсолютными, а относительными свойствами соединений: кислотные свойства обнаруживаются лишь в присутствии основания; основные свойства – только в присутствии кислоты. В качестве растворителя при изучении кислотно-основных равновесий обычно используется вода. По отношению к воде как к кислоте или как к основанию определяют кислотно-основные свойства соединений.

Таким образом, согласно этой теории кислотность и основность связаны с переносом протона. Для взаимодействия с протоном основание должно иметь пару электронов (НЭП или электроны π -связи). Протон от кислоты переходит к основанию, при этом оставшаяся частица сохраняет электронную

пару, которая ранее образовывала связь с протоном. Эта частица теоретически также может присоединить протон, то есть является основанием (сопряженное основание). Всем кислотам соответствуют сопряженные основания, а всем основаниям соответствуют сопряженные кислоты.



Кислоты Бренстеда. Сила кислот Бренстеда зависит от растворителя. Это связано с тем, что молекулы растворителя сами являются кислотами или основаниями Бренстеда. При растворении кислоты H-A в воде происходит ионизация этих веществ:



Константа такого равновесия выражается уравнением:

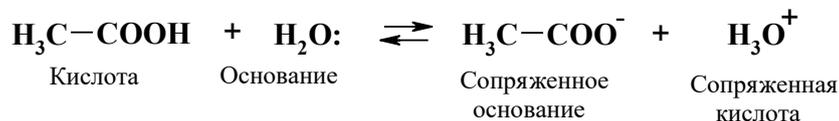
$$K = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-A}] [\text{H}_2\text{O}]}$$

Концентрация воды является величиной постоянной, так как вода присутствует в избытке. Произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ называется константой кислотности (K_a), которая определяется по уравнению:

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H-A}]}$$

Чем больше величина K_a , тем сильнее кислота.

Для уксусной кислоты эти уравнения примут следующий вид:



Используя значение константы равновесия этой реакции и учитывая, что концентрация воды практически постоянна, можно определить произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ или K_a , где a – начальная буква от англ. *acid* – кислота.

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{C-COO}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{C-COOH}]} = 1,79 \cdot 10^{-5}$$

Таким образом, для уксусной кислоты K_a равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому используют отрицательный логарифм $-\lg K_a = pK_a$. Например, для уксусной кислоты

$$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = -\lg 1,79 \cdot 10^{-5} = 4,75.$$

Очевидно, что чем меньше значение pK_a , тем сильнее кислота.

В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, кислоты Бренстеда делятся на ОН-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты), SH-кислоты (тиолы), NH-кислоты (амины, амиды, имиды), СН-кислоты (углеводороды и их производные). Элемент и связанный с ним потенциально способный к отщеплению атом водорода называют *кислотным центром*. Большинство органических соединений, за исключением карбоновых кислот, проявляют чрезвычайно низкую кислотность ($pK_a > 15$), которую обычно нельзя обнаружить с помощью индикаторов. Что касается природных органических соединений, то в них наиболее часто носителями кислотных свойств являются карбоксильная группа $-\text{COOH}$ со слабыми кислотными свойствами и еще менее кислая протонированная аминогруппа $-\text{NH}_3^+$.

2 Факторы, влияющие на силу кислот

Для прогнозирования кислотности используют качественный подход, основанный на оценке стабильности сопряженных оснований (анионов):

(!) *Чем стабильнее анион, тем сильнее сопряженная кислота.*

Стабильность аниона определяется степенью делокализации отрицательного заряда. В общем случае она зависит от следующих основных факторов:

- природы атома в кислотном центре;
- возможности стабилизации аниона за счет сопряжения;
- характера связанного с кислотным центром органического радикала;
- влияния растворителя.

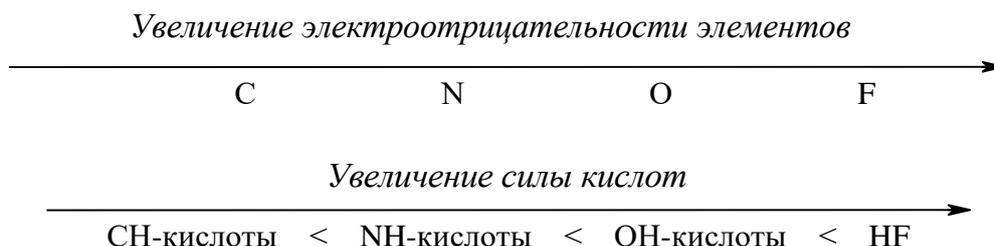
Эти факторы могут действовать в одинаковом или противоположном направлениях, и в каждом случае их нужно рассматривать в совокупности.

Однако зачастую бывает весьма затруднительно выбрать из их числа преобладающие в конкретной ситуации. Поэтому прогнозирование кислотных свойств соединений носит предположительный характер.

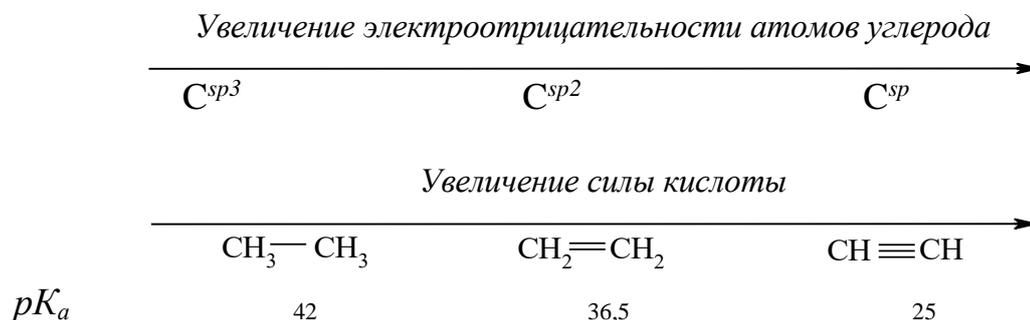
Природа атома в кислотном центре. Для делокализации отрицательного заряда наибольшее значение имеет электроотрицательность атома в кислотном центре.

В периодах периодической системы слева направо с увеличением порядкового номера растет электроотрицательность элементов, то есть способность удерживать отрицательный заряд. В соответствии с этим фтороводородная кислота сильнее карбоновых кислот, а ОН-кислоты значительно сильнее NH-кислот с одинаковыми радикалами у кислотного

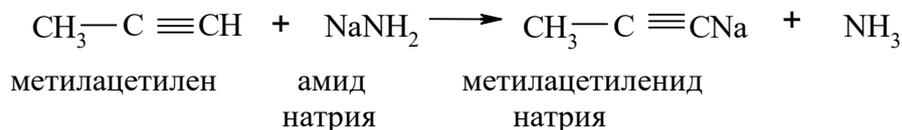
центра. В свою очередь NH-кислоты значительно сильнее CH-кислот, которые являются наиболее слабыми из всех кислот Бренстеда.



Поскольку на электроотрицательность атома влияет состояние его гибридизации, то среди CH-кислот при переходе от алканов к алкенам и далее к алкинам кислотность возрастает.

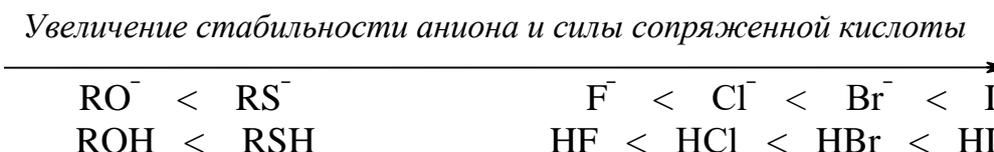


Так, этан и этилен не реагируют ни со щелочными металлами, ни с их гидроксидами. Ацетилен и его монозамещенные производные уже обладают некоторой кислотностью, которая проявляется при действии на них, например, металлическим натрием или амидом натрия.

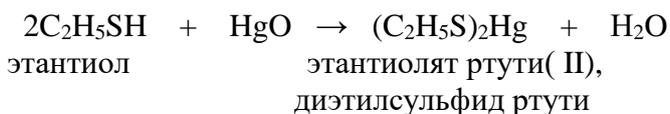
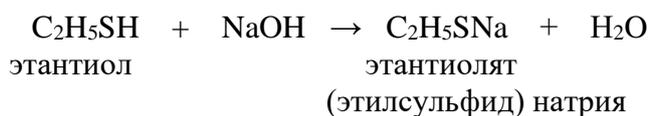


Для неметаллов способность к диссоциации связи элемент – водород (то есть кислотность) повышается в группах периодической системы сверху вниз, хотя электроотрицательность элемента, как правило, уменьшается. Такое повышение кислотности обычно объясняют возрастанием стабильности аниона за счет увеличения размера соответствующего атома, что в результате обеспечивает делокализацию заряда в большем объеме.

С этим связывают наибольшую кислотность иодоводородной кислоты HI в ряду галогеноводородных кислот, а также более высокую кислотность сероводорода и тиолов RSH по сравнению с водой и спиртами ROH.

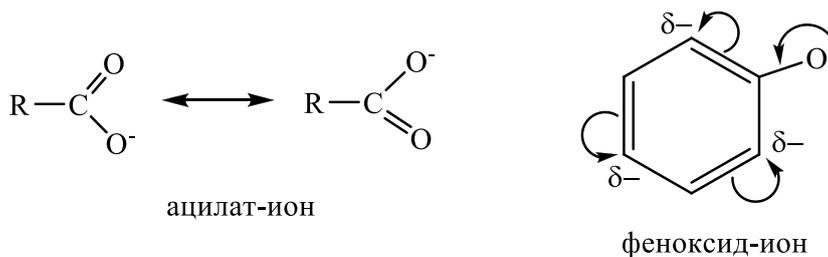


Поэтому в отличие от спиртов тиолы образуют соли (тиоляты) с водными растворами щелочей, а также оксидами, гидроксидами и солями тяжелых металлов.



Стабилизация аниона за счет сопряжения. Характерным примером действия этого фактора в группе ОН-кислот является повышение кислотности карбоновых кислот RCOOH по сравнению со спиртами ROH. Это объясняется образованием при диссоциации карбоновых кислот ацилат-ионов RCOO⁻ – одних из самых стабильных органических анионов.

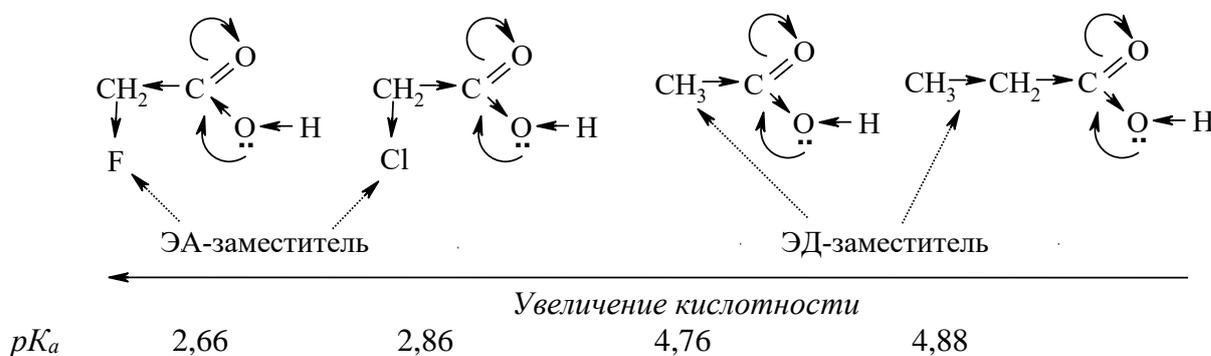
В ацилат-ионе отрицательный заряд за счет р,π-сопряжения распределен поровну между двумя атомами кислорода и поэтому менее концентрирован, чем в алкоксид-ионе RO⁻. В свою очередь фенолы по кислотности значительно превосходят алифатические спирты вследствие того, что у сопряженного основания фенола, феноксид-иона C₆H₅O⁻, отрицательный заряд делокализован при участии атомов углерода бензольного кольца.



Влияние органического радикала, связанного с кислотным центром.

При одинаковой природе атома в кислотном центре большое влияние на кислотность оказывает строение связанного с ним радикала.

1. Независимо от механизма передачи электронного влияния заместителя в радикале (индуктивного или мезомерного), электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, напротив, ее понижают.



Последовательное введение в молекулу уксусной кислоты электроноакцепторных атомов хлора, проявляющих *-I*-эффект, также резко повышает кислотность.

Увеличение кислотности

→

	CH_3COOH	ClCH_2COOH	Cl_2CHCOOH	Cl_3CCOOH
	уксусная кислота	моноклороуксусная кислота	дихлороуксусная кислота	трихлороуксусная кислота
pK_a	4,76	2,86	1,29	0,65

Электроноакцепторные заместители приводят к заметному увеличению кислотности даже СН-кислот: введение трех атомов хлора в молекулу метана (pK_a 48) вызывает изменение pK_a почти на 32 единицы – у хлороформа CHCl_3 pK_a 15,7.

2. При перемещении галогена из α -положения в β -положение по отношению к карбоксильной группе и далее кислотность падает, что связано с постепенным затуханием индуктивного эффекта галогена по мере его удаления от кислотного центра.

Уменьшение кислотности

→

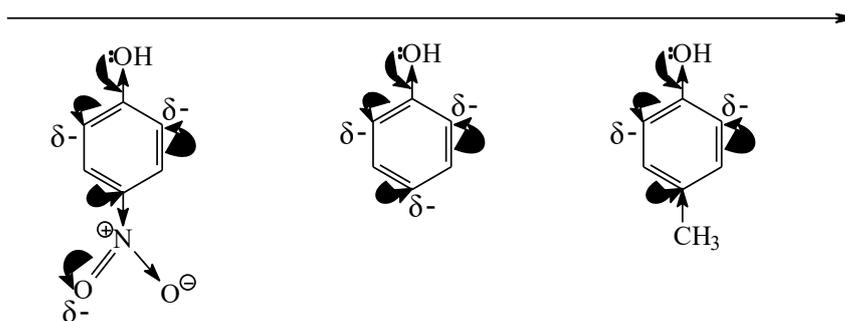
	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCOOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{COOH} \end{array}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
	α -хлоромасляная кислота	β -хлоромасляная кислота	γ -хлоромасляная кислота	масляная кислота
pK_a	2,84	4,06	4,52	4,80

3. В алифатических кислотах при переходе от первого представителя к последующим гомологам происходит незначительное уменьшение кислотности.

	HCOOH	CH_3COOH	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	$n = 2-7$
pK_a	3,8	4,8	4,7-4,9	

4. В ароматическом ряду (как и в алифатическом) электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов и ароматических кислот, а электроноакцепторные – увеличивают. Наибольшее влияние оказывают заместители, находящиеся в *орто*- и *пара*-положениях ароматического кольца. Например, *n*-нитрофенол проявляет более сильные кислотные свойства по сравнению с фенолом, в то время как последний незначительно кислее *n*-крезола.

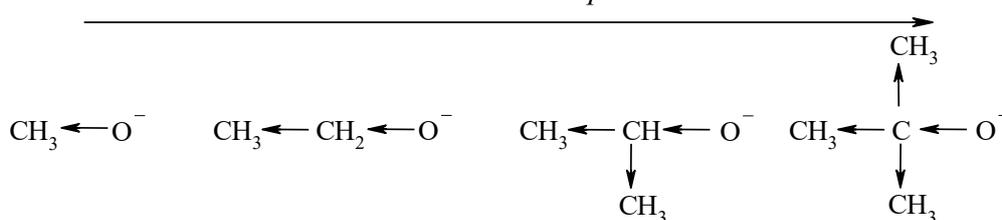
Уменьшение кислотности



Влияние растворителя. Стабильность аниона существенно зависит от сольватации его в растворе: чем более сольватирован ион, тем он устойчивее. В общем случае сольватация тем больше, чем меньше размер иона и чем меньше делокализован в нем заряд. Как правило, сольватация иона означает образование водородных связей с окружающими молекулами растворителя. Поскольку растворителем в биологических условиях является вода, то далее будет рассматриваться только эффект гидратации.

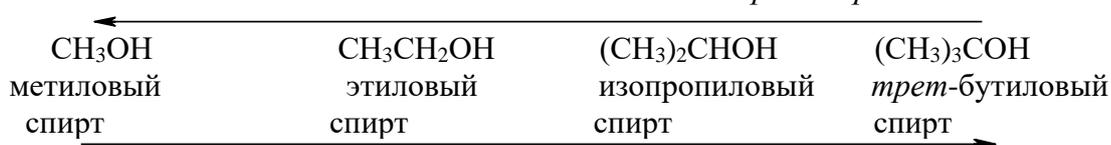
Истинная («собственная») кислотность соединений может быть определена в газовой фазе, где исключено влияние растворителя. При этом порядок изменения собственной кислотности соединения и его кислотности в растворе может существенно различаться. Например, в ряду алифатических спиртов их собственная кислотность возрастает с увеличением длины и особенно разветвленности алкильного радикала. Это связано с увеличением стабильности соответствующих алкоксид-ионов (сопряженных оснований), в которых большей делокализации отрицательного заряда будет способствовать более длинный и более разветвленный углеводородный радикал (в данном случае несущий отрицательный заряд атом кислорода является электронодонорным по отношению к атому углерода, а алкильный радикал выступает в роли электроноакцепторной группы).

Увеличение стабильности сопряженных оснований



В водном растворе этот порядок меняется на обратный, что может быть связано с лучшей гидратацией небольших по размеру ионов, например метоксид-иона CH_3O^- , и плохой гидратацией большого по объему *трет*-бутоксид-иона $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$.

Увеличение кислотности в водном растворе



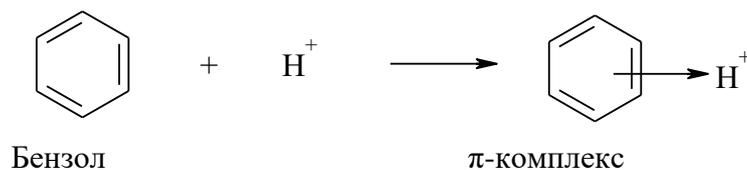
Увеличение собственной кислотности (газовая фаза)

В газовой фазе спирты – более сильные кислоты, чем вода; в водном растворе – более слабые кислоты, чем вода (что хорошо известно по реакции гидролиза их солей – алкоголятов).

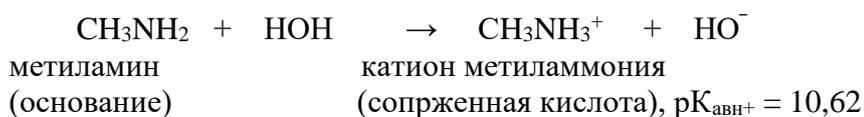
Основания Бренстеда. Для образования ковалентной связи с протоном основания Бренстеда должны предоставлять либо неподеленную пару электронов, либо электроны π -связи. В соответствии с этим основания Бренстеда делятся на n - и π -основания.

n -Основания могут быть нейтральными и или отрицательно заряженными. Как правило, анионы обладают более сильно выраженным основным характером, чем нейтральные вещества. Отсюда амид-ион NH^- , алкоксид-ион RO^- , алкилсульфид-ион RS^- , гидроксид-ион HO^- превосходят аммиак NH_3 , спирт ROH , тиол RSH , воду H_2O соответственно.

В π -основаниях, к которым относятся алкены, алкадиены арены, центром основности, то есть местом присоединения протона являются электроны π -связи. Это очень слабые основания, так как протонируемые пары электронов несвободны. Например, частичное перекрывание свободной s -орбитали протона с делокализованной π -системой бензольного кольца приводит к образованию короткоживущей частицы, называемой π -комплексом (π -аддук-том).



Для количественной характеристики основности обычно используют величину pK_a сопряженной основанию В (от англ *base* -основание) кислоты ВН, обозначаемую как $pK_{\text{ВН}^+}$. Мерой основности метиламина служит величина pK_a его сопряженной кислоты – иона метиламмония.



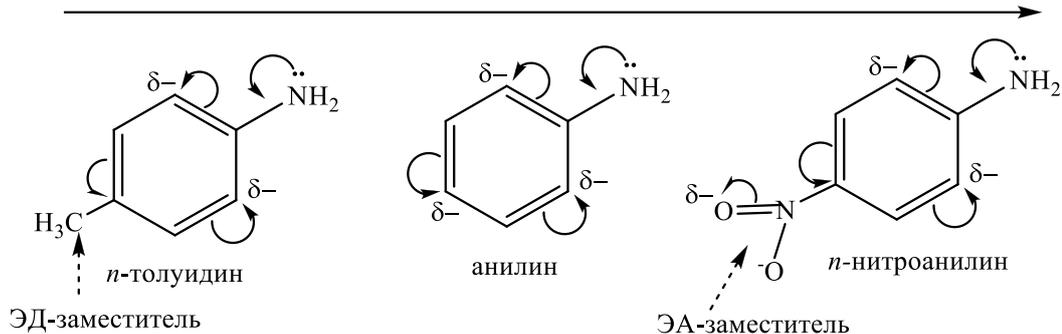
Чем больше $pK_{\text{авн}^+}$, тем сильнее основание.

Иногда для оценки основности используют величину pK_b , связанную с pK_a и $pK_a(\text{H}_2\text{O})$ соотношением

$$pK_a + pK_b = pK_a(\text{H}_2\text{O}) = 14.$$

Отсюда $pK_b = 14 - pK_a$. Тогда, если $pK_{\text{авн}^+}$ катиона метиламмония равен 10,62, то величина pK_b метиламина составляет $14 - 10,62 = 3,38$.

Влияние природы атома в основном центре и связанных с ним заместителей на основность противоположно рассмотренному ранее их влиянию на кислотность. *Электронодонорные заместители увеличивают основность, электроноакцепторные – уменьшают.*

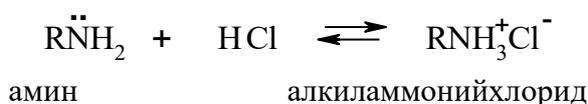


Относительная сила оснований с одинаковыми радикалами и элементами одного периода в центре основности зависит от электроотрицательности этих элементов.

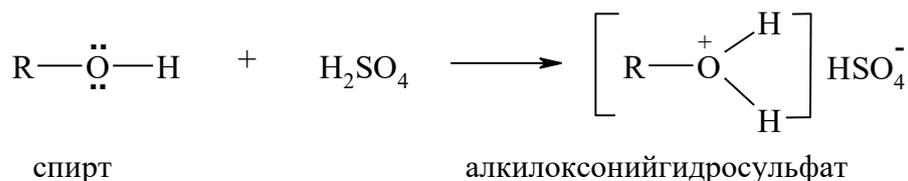
(!) Чем больше электроотрицательность атома, тем прочнее удерживается его неподделенная пара электронов и тем меньше основность соединения.

Так, спирты и простые эфиры менее основны, чем амины.

Алифатические амины, являясь наиболее сильными из органических оснований, растворяются в разбавленных кислотах с образованием солей замещенного аммония.



У спиртов и простых эфиров pK_{BH^+} лежит в диапазоне от -2 до -5 , то есть это чрезвычайно слабые основания, которые могут протонироваться только сильными кислотами.



Образующиеся соли легко гидролизуются избытком воды до исходных соединений.

Серосодержащие n -основания слабее кислородсодержащих.

Заместители влияют на основность не только благодаря своим электронным эффектам, но и оказывая влияние на процесс взаимодействия с растворителем. Особенно важную роль играет уменьшение пространственных препятствий для гидратации в сопряженных кислотах BH^+ . Эффект гидратации способствует делокализации положительного заряда и соответственно сказывается на понижении кислотности сопряженных кислот и увеличении силы оснований В.

Например, основность алифатических аминов, определенная в газовой фазе, возрастает по мере накопления у атома азота алкильных заместителей,

что согласуется с усилением их стабилизирующего действия (за счет +I-эффекта) по отношению к катиону сопряженной кислоты.



В водном растворе катионы небольшого размера, а именно аммония, метил аммония и диметил аммония, хорошо гидратируются, и для них сохраняется такая же последовательность силы основности, как в газовой фазе. Гидратация катиона триметиламмония из-за пространственных препятствий резко снижается. Это приводит к тому, что основность триметиламина становится более низкой, чем, например, у диметиламина (их pK_{BH^+} равны 9,8 и 10,7 соответственно).

Некоторые органические соединения обладают одновременно и кислотными и основными свойствами, то есть являются *амфотерными*. Это обуславливает возможность их межмолекулярной ассоциации за счет образования водородных связей. Амфотерные соединения могут существовать в виде внутренних солей, например α -аминокислоты и ароматические аminosульфоновые кислоты.

3 Теория кислот и оснований Льюиса

Дж. Льюисом (1923 год) была предложена более общая теория кислот и оснований, опирающаяся на строение внешних электронных оболочек атомов. По теории Льюиса кислотные и основные свойства соединений определяются их способностью принимать или отдавать пару электронов с образованием связи.

Кислотами Льюиса могут быть атом, молекула или катион, обладающие вакантной орбиталью и способные принимать пару электронов с образованием ковалентной связи. Представителями кислот Льюиса служат галогениды элементов второй и третьей групп периодической системы (BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 и др.), катионы металлов, протон. Кислоты Льюиса в гетеролитических реакциях участвуют как электрофильные реагенты.

Кислота Льюиса – любая молекула или частица, способная принимать (акцептировать) электроны на вакантную орбиталь. Далее перечислены некоторые кислоты Льюиса:

незаряженные молекулы и частицы – BF_3 , AlCl_3 , FeCl_3 , FeBr_3 , ZnCl_2 ;
положительно заряженные частицы – NO_2^+ , Br^+ , CH_3^+ , NO^+ , RCO^+ , H^+ .

Основания Льюиса (атом, молекула или анион) должны обладать по крайней мере одной парой валентных электронов, которую они способны предоставить партнеру для образования ковалентной связи. Все основания Льюиса представляют собой нуклеофильные реагенты. К основаниям Льюиса относятся амины RNH_2 , спирты ROH , простые эфиры ROR , тиолы RSH , тиоэфиры RSR , соединения, содержащие π -связи или систему сопряженных π -связей, особенно если их донорность усилена электронодонорными заместителями.

Основание Льюиса – любая частица, способная выступать донором пары электронов. В зависимости от природы донорной орбитали различают:

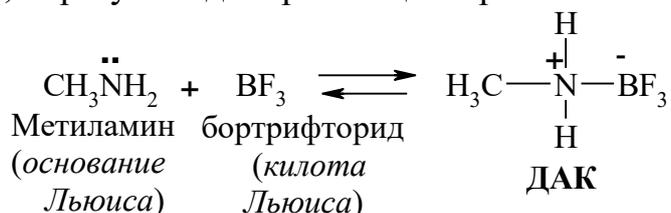
- 1) *π -основания*, в которых донорной орбиталью является π -орбиталь (алкены $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, бензол и его производные, другие арены);
- 2) *n -основания*, в которых донорной орбиталью является орбиталь, занимаемая неподеленной электронной парой (НЭП):



- 3) *σ -основания*, в которых донорной орбиталью является σ -орбиталь (алканы, циклоалканы).

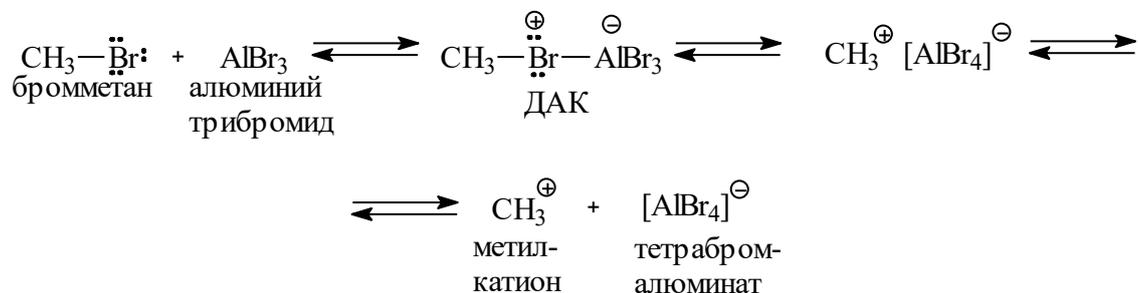
Нетрудно заметить, что основания Льюиса тождественны основаниям Бренстеда: те и другие – доноры пары электронов. Только основания Бренстеда предоставляют эту пару электронов для связи с протоном и поэтому являются частным случаем оснований Льюиса. Зато кислотность по Льюису имеет новый смысл. Теорией Бренстеда охватываются лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса – это любые соединения со свободной орбиталью. Достоинством теории Льюиса является применимость ее к широкому кругу органических реакций. Например, приведенные ниже реакции можно рассматривать с точки зрения взаимодействия льюисовских кислот и оснований.

Кислотно-основные реакции Льюиса. В кислотно-основной реакции Льюиса основание является донором электронной пары и образует ковалентную связь с кислотой, предоставляющей для этого вакантную (акцепторную) орбиталь. На первой стадии кислотно-основной реакции Льюиса, как правило, образуется донорно-акцепторный комплекс (ДАК).



Донорно-акцепторный комплекс – продукт кислотно-основной реакции Льюиса, в котором основание (донор) и кислота (акцептор) связаны координационной связью.

Взаимодействие бромметана (основание Льюиса) с AlBr_3 (кислота Льюиса) протекает через ряд стадий:



Появление полного положительного заряда на атоме брома в ДАК ведет к еще большей поляризации связи $\text{C}-\text{Br}$ (по сравнению с исходной молекулой бромметана) вплоть до ее полного гетеролитического разрыва.

Рассмотрим другие примеры (табл. 3).

Таблица 3

Кислотно-основные реакции Льюиса

Основание Льюиса		Кислота Льюиса		ДАК
Br^{\ominus} Бромид-ион	+	AlBr_3 бромид алюминия	\rightleftharpoons	$[\text{AlBr}_4]^{-}$ Тетрабромалюминат-ион
$\text{R}-\ddot{\text{Cl}}:$ Алкилгалогенид	+	AlCl_3 Хлорид алюминия	\rightleftharpoons	$\overset{\oplus}{\text{R}}-\overset{\ominus}{\text{Cl}}-\text{AlCl}_3$
$\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ Простой эфир	+	BF_3 Трифторид бора	\rightleftharpoons	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \overset{\oplus}{\text{O}}-\text{BF}_3 \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$

Важным следствием теории Льюиса является то, что любое органическое соединение можно представить как кислотно-основный комплекс. К примеру, этилйодид можно рассматривать как комплекс, состоящий из этил-катиона C_2H_5^+ (кислота Льюиса) и йодид-иона I^- (основание Льюиса). Отсюда большинство реакций с этилйодидом можно классифицировать как обмен йодид-иона на другие основания Льюиса (HO^- , CN^- , RO^- , NH_2^-) или как обмен этил-катиона на другие кислоты Льюиса (Na^+ , K^+ , H^+).

Вопросы и упражнения

1. Что такое кислота по теории Бренстеда?
2. Что такое основание по теории Бренстеда?

3. Каким образом достигается кислотно-основное равновесие? По какой характеристике судят о силе кислоты?

4. Что такое кислота по теории Льюиса?

5. Что такое основание по теории Льюиса?

6. Предскажите относительную кислотность следующих соединений:

а) метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2);

б) метилового спирта (CH_3OH) и тиометанола (CH_3SH).

7. Какое соединение из каждой пары будет более сильной кислотой: а) H_3O^+ или H_2O ; б) NH_3 или NH_4^+ ; в) H_2S или HS^- ; г) H_2O или OH^- ? Какая зависимость существует между зарядом и кислотностью?

8. Расположите в ряд по увеличению основности следующие соединения: а) F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3^- ; б) HF , H_2O , NH_3 ; в) Cl^- , H^- , SH^- ; г) F^- , Cl^- , Br^- ; д) OH^- , SH^- , SeH^- .

9. Предскажите относительную основность фтористого метила (CH_3F), метилового спирта (CH_3OH) и метиламина (CH_3NH_2).

10. Названные ниже соединения расположите в порядке возрастания кислотных свойств. Приведите объяснение.

а) Этанол, фенол, вода, уксусная кислота.

б) Уксусная, диметилуксусная и муравьиная кислоты.

в) Уксусная, гидроксиуксусная, нитроуксусная и фторуксусная кислоты.

11. Названные ниже основания расположите в порядке возрастания основных свойств. Приведите объяснение.

а) Метанол, метиламин, анилин.

б) Метанол, пропанол-2, фенол.

в) Аммиак, этиламин, диэтиламин, ацтамид.

12. Напишите уравнение кислотной диссоциации для каждого из следующих соединений: а) этан; б) толуол (по CH_3 -группе); в) нитрометан; г) ацетилен; д) тринитрометан. Расположите эти соединения в ряд в порядке возрастания кислотности. Отнесите следующие значения pK_a к указанным соединениям: 0, 50, 41, 25, 10, 2.

13. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности. Для этого отнесите данные значения pK_a (2.47, 4.76, 2.85, 4.31, 2.57, 1.68) к указанным соединениям: а) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$; б) ClCH_2COOH ; в) $\text{PhNCH}_2\text{COOH}$; г) FCH_2COOH ; д) $\text{NCCCH}_2\text{COOH}$; е) CH_3COOH . Объясните ряд возрастания кислотности, указав электронные эффекты.

14. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:

а) $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{BF}_3 \rightarrow$

б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O C}_2\text{H}_5 + \text{BF}_3 \rightarrow$

в) $\text{Br}_2 + \text{FeBr}_3 \rightarrow$

г) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{BF}_3 \rightarrow$

д) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow$

15. Завершите уравнения реакций, проставьте НЭП, укажите заряды на атомах в продуктах реакций:

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{ZnBr}_2 \rightarrow$
б) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{FeBr}_3 \rightarrow$
в) $\text{Cl}-\text{Cl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$

Проверь себя

1. Кислота по Бренстеду – это:
- а) нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон;
 - б) нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон;
 - в) любая молекула или частица, способная принимать электроны на вакантную орбиталь;
 - г) любая частица, способная выступать донором пары электронов.
2. Основание по Льюису – это:
- а) нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон;
 - б) нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон;
 - в) любая молекула или частица, способная принимать электроны на вакантную орбиталь;
 - г) любая частица, способная выступать донором пары электронов.
3. В ряду HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ кислотность:
- а) увеличивается;
 - б) уменьшается;
 - в) не меняется;
 - г) не существует ни какой закономерности.
4. В ряду CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ в водном растворе основность:
- а) увеличивается;
 - б) уменьшается;
 - в) не меняется;
 - г) не существует ни какой закономерности.
5. Расположите перечисленные ниже карбоновые кислоты в порядке возрастания кислотности: CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$.
- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3COOH , PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$,
 - б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, CH_3COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, PhCH_2COOH ,
 - в) $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, PhCH_2COOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$,
 - г) PhCH_2COOH , $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.

Тема 6. Стереохимия

1. Представления о химическом строении молекул. Понятие «стереохимия».
2. Понятие «изомерия». Классификация изомерии в органической химии.
3. Структурная изомерия. Виды структурной изомерии.
4. Стереоизомерия.
5. Понятие о конформациях.

1 Представления о химическом строении молекул. Понятие «стереохимия»

Описание полной картины расположения атомов в молекуле базируется на понятиях химического и пространственного строения, отражающих различные уровни структурной организации молекулы.

Понятие о химическом строении органических соединений как о последовательности связывания атомов в молекуле было впервые введено А. М. Бутлеровым в его теории строения органических соединений.

Пространственное строение органических соединений является предметом изучения специальной области химии – *стереохимии*, которую можно назвать химией соединений в трехмерном пространстве.

Химическое строение молекулы определяется природой и последовательность связывания составляющих ее атомов. Химическое строение описывается с помощью структурных формул.

С понятием химического строения непосредственно связано теоретическое обоснование явления *изомерии*. В настоящее время принимается во внимание не только порядок связывания атомов, составляющих молекулу, но и их пространственное расположение. С учетом этого можно дать следующее определение *изомеров*.

2 Понятие «изомерия». Классификация изомерии в органической химии.

Изомерами называются соединения с одинаковым составом, но отличающиеся последовательностью связывания атомов и (или) расположением их в пространстве.

Данное определение включает как химическое строение, так и пространственное расположение атомов. В соответствии с этим изомеры делят на две основные группы: *структурные* и *пространственные* (*стереоизомеры*).

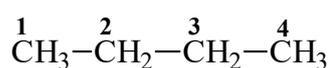
Классификация изомеров



3 Структурная изомерия. Виды структурной изомерии

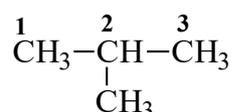
Структурными изомерами называют соединения с одинаковым составом, но различным химическим строением, то есть порядком соединения атомов в молекуле. Поэтому они проявляют разные свойства, отличаясь по физико-химическим характеристикам, и существуют как индивидуальные соединения. Структурные изомеры не превращаются друг в друга без разрыва ковалентных связей. Различия в свойствах вызваны разной степенью взаимного влияния групп атомов в этих молекулах, расстоянием между атомами и группами, а, следовательно, и степенью взаимного влияния. Существует несколько *видов структурной изомерии*:

- *изомерия углеродного скелета*



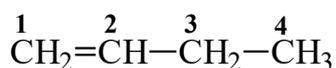
н-бутан

и



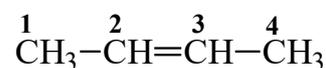
2-метилпропан
(изобутан)

- *изомерия положения кратных связей*



бутен-1

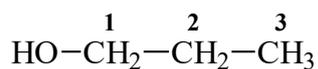
и



бутен-2

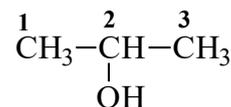
- *изомерия положения функциональных групп*





пропанол-1
(пропиловый спирт)

и



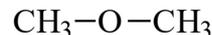
пропанол-2
(изопропиловый спирт)

- *изомерия, связанная с принадлежностью к разным классам органических соединений*



этанол
(этиловый спирт)

и



метоксиметан
(диметиловый эфир)

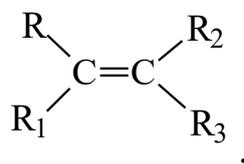
4 Стереои́зомерия

Стереои́зомеры – это соединения, в молекулах которых имеется одинаковая последовательность химических связей атомов, но различное расположение этих атомов относительно друг друга в пространстве.

В зависимости от причин возникновения пространственных изомеров различают изомерии: геометрическую и оптическую.

Геометрическая изомерия. Необходимым условием возникновения геометрического изомера является отсутствие вращения вокруг связи. Это условие выполняется, прежде всего, в молекулах, содержащих двойные связи. В отличие от одинарной σ -связи двойная связь, как известно, не обладает цилиндрической симметрией: возникающие на периферии молекулы электронные облака препятствуют повороту групп атомов вокруг этой связи. Затрудненность вращения вокруг простых связей наблюдается также в молекулах алициклических соединений, где поворот требует разрыва связи в цикле (рис. 19).

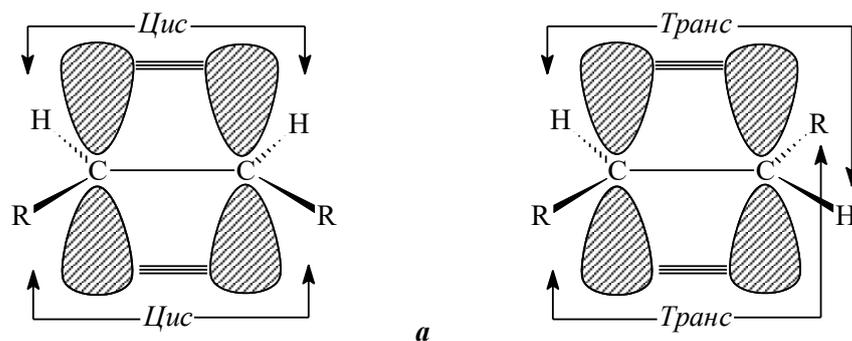
Если две группы, связанные с каждым атомом углерода двойной связью, не одинаковы, то образуются два изомера, отличающихся положением заместителей относительно двойной связи:



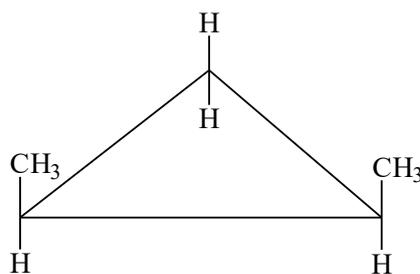
где $\text{R} \neq \text{R}_1$, $\text{R}_2 \neq \text{R}_3$.

Таким образом, стереои́зомеры, различающиеся расположением заместителей относительно двойной связи, называют *геометрическими изомерами*.

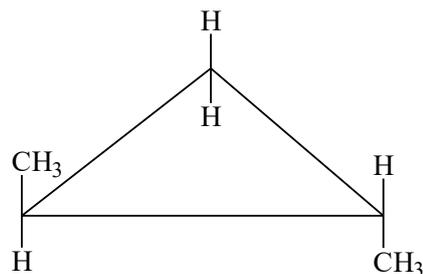
Для обозначения геометрических изомеров применяют две номенклатуры: *цис-*, *транс-* и *Z*, *E-*.



a



Цис-1,2-диметилциклопропан



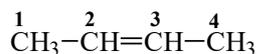
Транс-1,2-диметилциклопропан

б

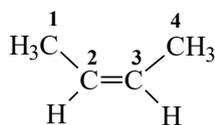
Рис. 19. Перспективное изображение *цис*- и *транс*-изомеров алкена (*a*) и 1, 2-диметилциклопропана (*б*)

В соответствии с *цис*-, *транс*-номенклатурой геометрические изомеры, в которых оба заместителя располагаются по одну сторону относительно двойной связи, называют *цис*-изомерами. Геометрические изомеры, в которых заместители расположены по разные стороны относительно двойной связи – *транс*-изомерами.

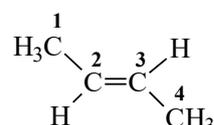
На плоскости *цис*-, *транс*-изомеры изображают в виде проекционных формул. На примере молекулы бутена-2 это выглядит следующим образом:



бутен-2

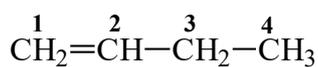


Цис-бутен-2

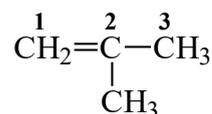
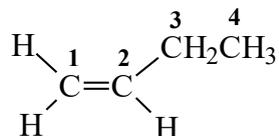


Транс-бутен-2

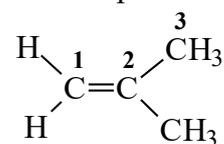
Следует отметить, что структурные изомеры C_4H_{10} бутен-1 и метилпропен не образуют геометрических изомеров, так как по концам двойной связи одинаковые заместители:



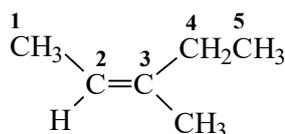
бутен-1



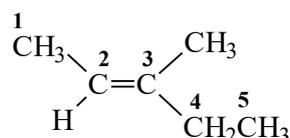
метилпропен



Если в качестве заместителей выступают углеводородные радикалы, преимущество при определении конфигурации алкена имеют радикалы с более длинной углеродной цепью:



Цис-3-метилпентен-2



Транс-3-метилпентен-2

Отличия в свойствах геометрических изомеров вызваны разными расстояниями между группами атомов возле двойной связи и различной степенью взаимодействия между соответствующими группами и атомами.

Так, у *транс*-изомера заместители максимально удалены друг от друга и испытывают наименьшее взаимное отталкивание, тогда как в *цис*-изомере они сближены, и взаимодействие их выражено в наибольшей степени. Поэтому геометрические изомеры обладают разными физико-химическими свойствами. Превращение изомеров друг в друга при обычных условиях невозможно без разрыва двойной связи. Поэтому *цис*-, *транс*-изомеры существуют как индивидуальные соединения.

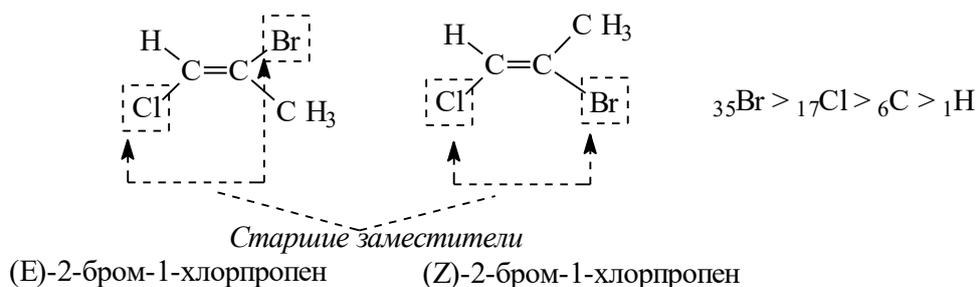
Часто *цис*-, *транс*-номенклатура не позволяет однозначно назвать геометрические изомеры алкенов. Универсальной же является *Z*, *E*-номенклатура, рекомендуемая правилами ИЮПАК.

E-изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по разные стороны относительно двойной связи.

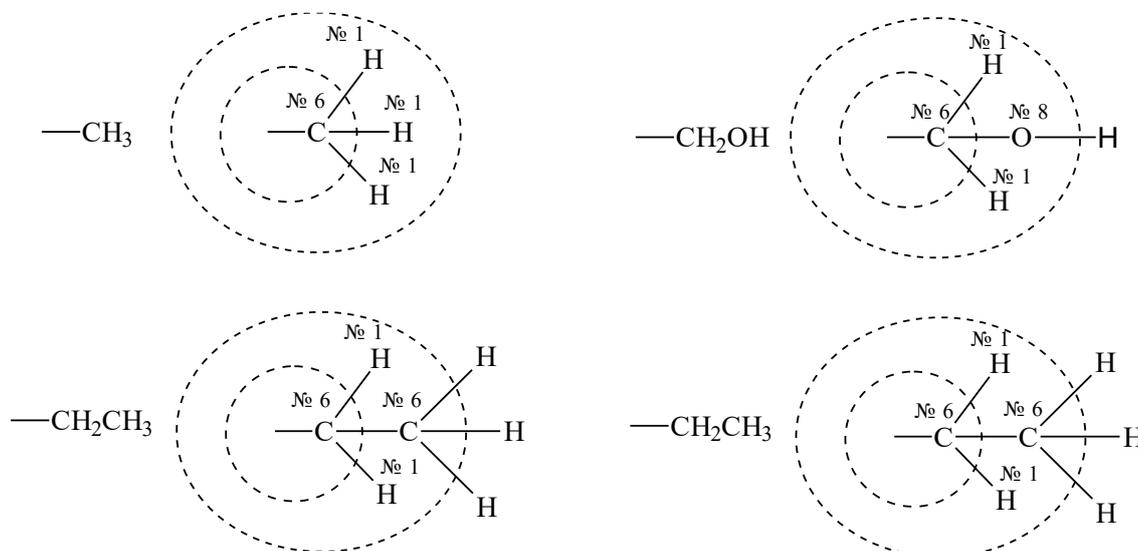
Z-изомеры – геометрические изомеры, в которых старшие заместители у углеродных атомов двойной связи находятся по одну сторону относительно двойной связи.

Ряд старшинства заместителей определяется по следующим правилам:

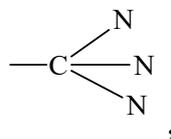
1) если в качестве заместителей выступают различные атомы, то старшинство определяется большим атомным номером:



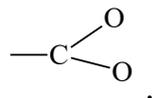
2) если первое правило не действует, то проводят сравнение для последующих атомов в аналогичных по первому атому группах и т. д. Например, для заместителей CH_3- последующие атомы – H, H и H, в группе CH_3CH_2- последующие атомы – H, H и C; так как атомный номер углерода больше, чем водорода, то группа CH_3CH_2- старше, чем CH_3- . Аналогично HOCH_2- старше CH_3CH_2- ;



3) если в заместителе имеются кратные связи, то атом, соединенный кратной связью, считается за столько атомов, какова кратность связи. Так, нитрильная группа $-\text{C}\equiv\text{N}$ считается как атом углерода, соединенный с тремя атомами азота



аналогично для $\text{C}=\text{O}$ как



Оптическая изомерия. Этот вид пространственной изомерии, обусловлен пространственной асимметрией молекул. Такие молекулы при одинаковом химическом строении не могут быть совмещены в пространстве ни при каких поворотах, подобно тому как нельзя совместить правую и левую руки (нельзя одеть левую перчатку на правую руку, и наоборот). Асимметрические молекулы называют *хиральными* [от греч. χεῖρ (хиро) –

рука]. Хиральные объекты несовместимы в пространстве и часто относятся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение (рис. 20 а).

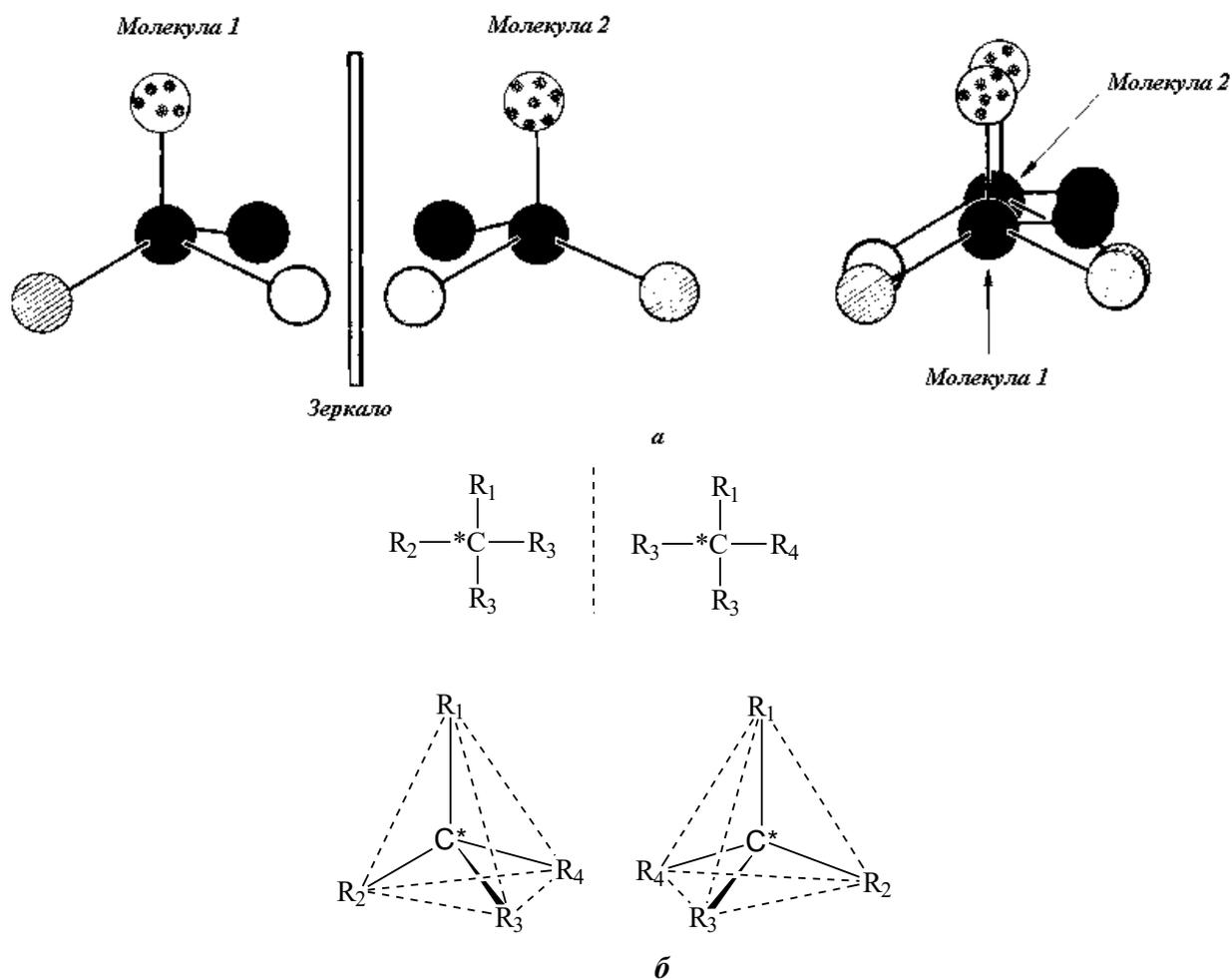


Рис. 20. Хиральные молекулы. Здесь $R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$

Хиральные органические молекулы, как правило, имеют центр асимметрии – *асимметрический*, или *хиральный, центр*. Наиболее часто это атом углерода в sp^3 гибридизации, связанный с четырьмя разными заместителями. *Асимметрический атом углерода* – атом, связанный с четырьмя разными атомами или группами (означается *C).

Молекула, содержащая асимметрический атом углерода, несимметрична и может существовать в виде двух изомеров (тетраэдров), не совмещающихся ни при каких поворотах и представляющих собой предмет и его зеркальное отражение (рис. 20 б). Два стереоизомера, относящиеся друг к другу как предмет и его зеркальное отражение, называют *антиподом*, или *энантиомерами*.

Эти изомеры существуют совершенно независимо. Поскольку они имеют одинаковое химическое строение и одинаковые расстояния между отдельными группами и атомами, они обладают идентичными физико-химическими и химическими свойствами.

Тетраэдр с двумя одинаковыми вершинами имеет плоскость симметрии. Поэтому молекула, по крайней мере, с двумя одинаковыми заместителями оптически неактивна и не образует оптических изомеров.

Хиральные молекулы обладают способностью поворачивать плоскость поляризованного света на определенный угол α . Это явление называют *оптической активностью*, а соответствующие молекулы *оптически активными*.

Обнаружение оптической активности и изменение угла вращения проводят на приборе, называемом поляриметром. Поляриметр состоит из двух призм Николя, между которыми помещается поляриметрическая трубка с раствором оптически активного вещества (рис. 21). Одна из призм поляризует луч, исходящий от источника света **1**, и называется поляризатором **2**. Другая призма – анализатор **4** – пропускает через себя плоскополяризованный свет, выходящий из поляриметрической трубки **3**. Если вещество оптически неактивно, то при одинаковой ориентации двух призм свет через анализатор проходит полностью (рис. 21 а). Если после поляриметрической трубки плоскость поляризации света изменилась, то для полного прохождения такого света нужно повернуть анализатор на угол α , который и соответствует углу вращения плоскости поляризации света оптически активным веществом (рис. 21 б). Отклонение плоскости поляризации света может происходить по часовой стрелке, тогда вещество называется *правовращающим* и обозначают знаком «+», при отклонении против часовой стрелки – *левовращающим* и обозначают знаком «-».

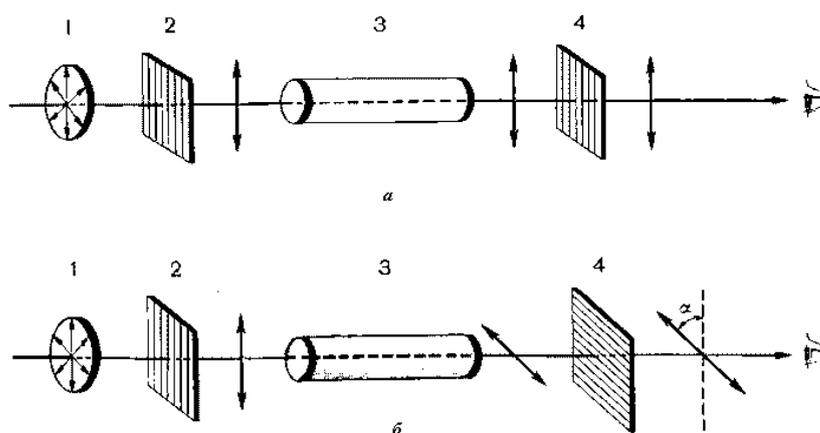
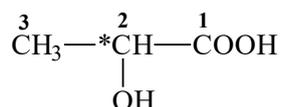


Рис. 21. Общая схема поляриметра. Объяснение в тексте

Простейший пример оптически деятельного соединения – молочная кислота:



Изображение пространственных изомеров в виде тетраэдров громоздко и неудобно. На практике пользуются так называемыми *проекционными формулами Фишера*.

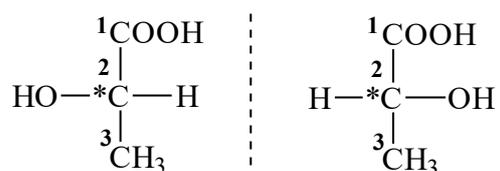
Изображение проекционных формул Фишера требует соблюдение ряда правил.

1. Молекулу ориентируют так, что главная углеродная цепь располагается вертикально, а вверху находится группа, имеющая меньший номер в названии соединения по номенклатуре ИЮПАК.

2. Заместители, связанные с асимметрическим атомом углерода вертикальными линиями, находятся за плоскостью чертежа (направлены от наблюдателя), а заместители, связанные с хиральным центром горизонтальными линиями, находятся перед плоскостью чертежа (направлены к наблюдателю).

3. Асимметрический атом углерода обозначают точкой пересечения горизонтальной и вертикальной линий.

Ниже в качестве примера проекции Фишера двух энантиомеров молочной кислоты.



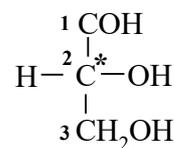
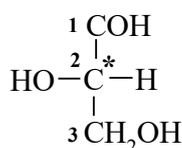
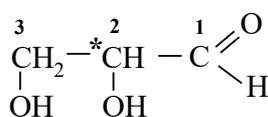
Проекционные формулы Фишера нельзя переворачивать, но можно вращать в плоскости листа. Изображаемая конфигурация не меняется при повороте в плоскости листа на 180° и меняется на противоположную при повороте на угол 90° или кратный ему.

Знак вращения оптического изомера не имеет связи с конфигурацией и определяется экспериментально. Противоположные знаки вращения антиподов указывают лишь на то, что они имеют противоположные конфигурации. Однако по знаку вращения нельзя определить *конфигурацию* (то есть расположение атомов и групп вокруг асимметрического центра) конкретного изомера.

Конфигурацию можно определить сопоставлением изучаемого изомера с известными оптически деятельными соединениями. В этом случае говорят об *относительной конфигурации*. До 1951 году этот путь был единственным для установления конфигурации оптически изомеров, так как не существовало способов определения истинной, так называемой *абсолютной конфигурации*.

D-, L-номенклатура. Для обозначения относительной конфигурации для некоторых рядов изомеров используют *D-, L-номенклатуру*.

Относительная конфигурация энантиомера определяет расположение заместителей у хирального центра по отношению к стандартному соединению с известной абсолютной конфигурацией. В *D-, L-номенклатуре* за стандарт приняты энантиомеры глицеринового альдегида.



Глицериновый альдегид (-) - Глицериновый альдегид (+) - Глицериновый альдегид
L-глицериновый альдегид *D*-глицериновый альдегид

Конфигурацию (+) – глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *D*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен слева, а группа ОН – справа.

Конфигурацию (–) – глицеринового альдегида принято обозначать заглавной латинской буквой *L*. В соответствующей проекционной формуле атом водорода расположен справа, а группа ОН – слева.

Такой подход к изображению и обозначению структур (+) и (–) – глицериновых альдегидов был принят условно более 100 лет тому назад, задолго до решения вопроса об их абсолютной конфигурации.

Таким образом, каждый из приведенных выше энантиомеров молочной кислоты можно отнести, после сравнения с *D*- и *L*-глицериновыми альдегидами, к *D*- или *L*-ряду.



L-Молочная кислота

D-Молочная кислота

D-, *L*-номенклатура имеет, однако, значительные ограничения при применении, поскольку не является универсальной. В настоящее время она практически полностью вытеснена *R*, *S*-номенклатурой.

***R*, *S*-номенклатура**, разработанная в трудах Р. Канна, К. Ингольда и В. Прелога, устанавливает абсолютную конфигурацию пространственных изомеров и является, поэтому универсальной. Данная номенклатура не связана со стандартным веществом.

Определение R, S- конфигурации соединения по проекционным формулам Фишера

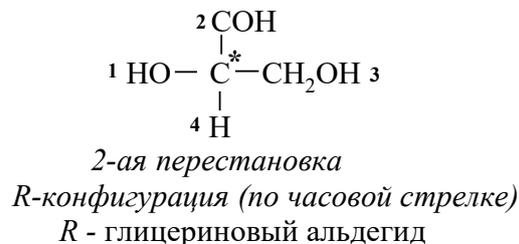
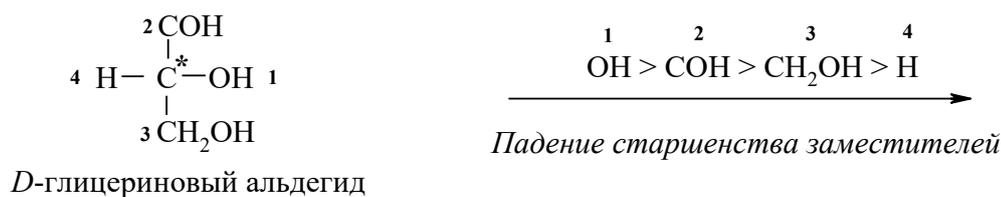
1. Необходимо определить старшинство заместителей у хирального центра, пользуясь правилами их старшинства.

2. В проекционной формуле Фишера выполняют четное число перестановок. Первую перестановку выполняют так, чтобы заместитель номер 4 (как правило, водород) оказался внизу (у вертикальной линии). При второй перестановке меняют местами две любые группы (более привычным является обмен групп, расположенных по горизонтали).

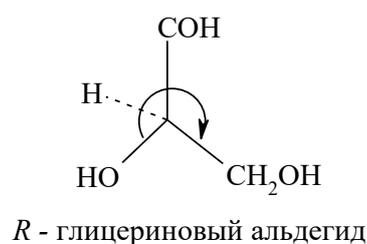
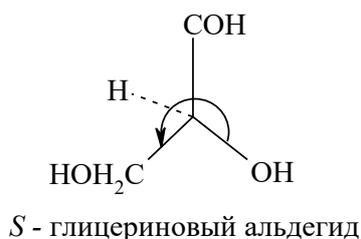
3. Определяют направление падения старшинства заместителей 1→2→3. Если после четного числа перестановок старшинство заместителей снижается по ходу часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *R-конфигурацию*, а если против часовой стрелки, то исходную конфигурацию определяют как *S-конфигурацию*. В отличие от *D*-, *L*-номенклатуры обозначения *R*-и *S*-изомеров заключают в скобки.

Например, в *D*-глицериновом альдегиде производят первую перестановку с таким условием, чтобы атом водорода оказался внизу. Для этого его меняют с первичноспиртовой группой. При второй перестановке

меняют местами горизонтальные заместители. Направление падения старшинства в данном случае оно происходит по часовой стрелке.



Тетраэдрическую формулу молекулы располагают так, чтобы заместители с наименьшим по старшинству номером был направлен от наблюдателя.



5 Понятие о конформациях

Конформационная, или поворотная, изомерия возникает при вращении групп атомов вокруг простой σ -связи. Следовательно, поворотные изомеры отличаются расположением атомов не связанных друг с другом. Простая σ -связь допускает свободное вращение групп атомов вокруг своей оси. Однако это вращение не совсем свободное. В процессе вращения двух метильных групп этана вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ им приходится преодолевать небольшие энергетические барьеры, вызванные взаимодействием электронных облаков $\text{C}-\text{H}$ связей соседних атомов углерода, когда они сближаются друг с другом (рис. 22).

Поворотные изомеры, возникающие при вращении групп вокруг простой связи, называют *конформациями*.

Конформации принято изображать в виде пространственных структур или их проекций (проекции Ньюмена). Последние получают, если рассматривать соединение вдоль соответствующей простой связи, проектируя положения атомов на плоскость (рис. 22).

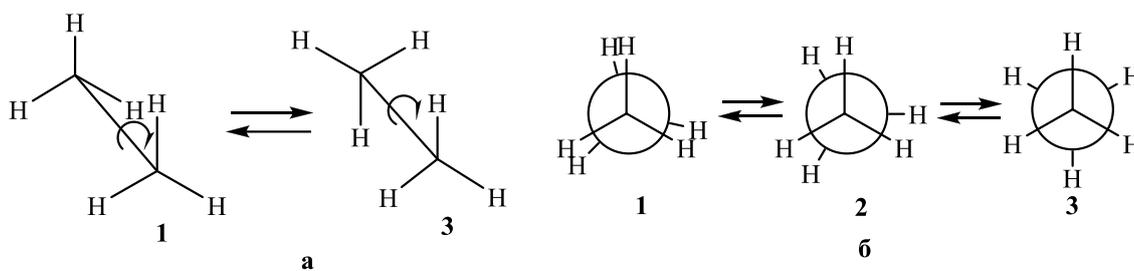


Рис. 22. Перспективные формулы конформаций (а) и проекции Ньюмена (б) в молекуле этана: **1** – заслоненная, **2** – скошенная, **3** – заторможенная

Энергетическим минимумам отвечают пространственные структуры с максимально удаленными друг друга атомами. Пространственные структуры, отвечающие минимуму энергии на потенциальной кривой называют *конформерами*. Конформеры преобладают в смеси всех возможных конформаций. Причем, формы, обладающие наиболее низкой энергией, называют *заторможенными*, в отличие от наиболее высокоэнергетических – *заслоненных*. Все конформации, занимающие промежуточные положения между названными крайними, называют *скошенными*. В этане энергия перехода между этими крайними конформациями составляет 12 кДж/моль. При комнатной температуре осуществляется постоянный поворот со скоростью 10^{10} с^{-1} . И все же по большей части этан находится в заторможенной конфигурации.

Конформационная изомерия циклоалканов вызвана угловым напряжением, обусловленным большой разницей между тетраэдрическим ($109^\circ 28'$) и геометрическим углом в плоской молекуле (например в циклогексане этот угол равен 120°). Угловое напряжение способствует выходу атомов 1 и 4 из плоскости и приводит к образованию конформаций «ванна» и «кресло» с углом 111° .



Конформационная изомерия влияет на свойства молекулы и ее реакционную способность. Это влияние особенно заметно у биологически активных молекул и макромолекулярных образований. Углеводы в природе существуют в виде определенных конформационных изомеров. Биологически активные макромолекулы, такие как нуклеиновые кислоты, белки и др., нередко способны осуществлять свои функции, находясь только в виде определенных конформаций, и теряют эту способность при нарушении характерной пространственной структуры. Изучением конформационного распределения и его влияния на поведение соединения в химических превращениях занимается область исследований, называемая *конформационным анализом*.

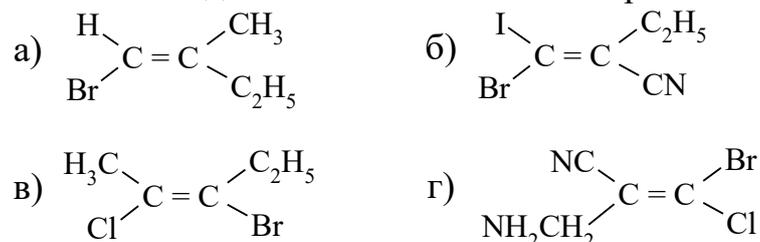
Вопросы и упражнения

1. Раскройте суть понятия «стереохимия».
2. Что такое «изомерия»? Какие ее виды вы знаете?
3. Расшифруйте понятие «структурная изомерия». Какие ее виды вам известны?
4. Чем обусловлено существование геометрических изомеров?
5. Перечислите основные правила старшинства групп.
6. Каковы условия существования оптических изомеров?
7. Каким образом строятся проекции Фишера?
8. Раскройте суть понятий «конформации» и «конформеры».
9. Изобразите все возможные структурные изомеры пентана и хлорбутана.
10. Изобразите структурные и геометрические изомеры пентена, назовите изомеры согласно *цис*-, *транс*- и *Z*-, *E*-номенклатуре.
11. Расположите группы в порядке возрастания их старшенства:
 - а) $-\text{OH}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$;
 - б) $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{NO}_2$.
12. Изобразите все возможные изомеры с асимметричным атомом углерода и соответствующие им оптические изомеры для следующих соединений: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{Br})-\text{COOH}$. Назовите изомеры согласно *D*-, *L*- и *R*-, *S*-номенклатуре.
13. Изобразите с помощью проекций Ньюмена все конформации для бутана, 2-йодпропана, 1,4-диметилциклогексана.

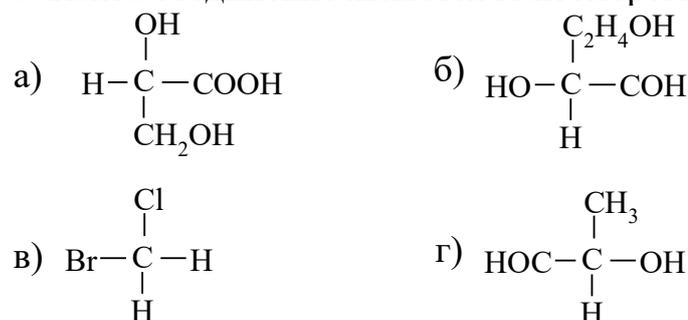
Проверь себя

1. Сколько структурных изомеров имеет соединение $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_3\text{H}_7$?
 - а) четыре,
 - б) пять,
 - в) шесть,
 - г) семь.
2. Сколько геометрических изомеров имеет гексен?
 - а) семь,
 - б) пять,
 - в) шесть,
 - г) восемь.
3. Сколько изомеров имеет соединение $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})-\text{COOH}$?
 - а) три,
 - б) четыре,
 - в) пять,
 - г) шесть.

4. Какое соединение является Z-изомером?



5. Какое соединение является R-изомером?



Тема 7. Классификация и механизм органических реакций

1. Понятие о химической реакции. Реагирующие активные частицы.
2. Типы разрывов ковалентной связи, в зависимости от атакующей частицы.
3. Классификация и механизмы химических реакций.
4. Перегруппировки.

1 Понятие о химической реакции. Реагирующие активные частицы

Химические свойства атомов и молекул, выражающиеся в их способности вступать во взаимодействие друг с другом, обусловлены состоянием имеющихся в них электронов. В более простых случаях главную роль в химическом взаимодействии играют валентные электроны внешних оболочек реагирующих атомов.

Если при взаимодействии атомных орбиталей двух сближающихся атомов возникает связывающая молекулярная орбиталь, то это эквивалентно образованию химической связи и образованию устойчивой молекулы с минимумом внутренней энергии.

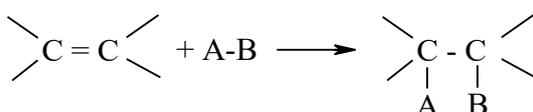
Химические реакции можно охарактеризовать как процессы, при которых происходит перераспределение электронов внешних оболочек. Направление реакции существенно зависит от распределения электронов в реагирующих молекулах. Совокупность факторов, управляющих

распределением электронной плотности и возможностью образования новой, более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергией, в конечном счете обуславливает протекание химической реакции, является ее движущей силой.

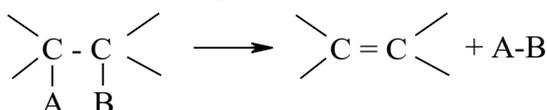
Каждая органическая реакция приводит к образованию соответствующих продуктов, то есть характеризуется определенным направлением. С другой стороны, образование продуктов реакции протекает обычно через специфические для данной реакции промежуточные стадии. Поэтому органические реакции классифицируют по *направлению*, *молекулярности* и *механизму*.

По *направлению* и конечному результату различают следующие реакции:

– *реакции присоединения*



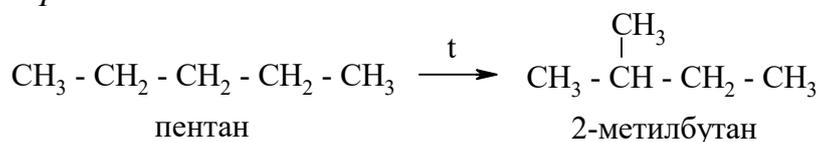
– *реакции отщепления* (элиминирования)



– *реакции замещения*



– *перегруппировки*



Иногда сложная реакция может включать несколько типовых реакций, но отдельные стадии суммарной реакции всегда можно отнести к одному из перечисленных типов.

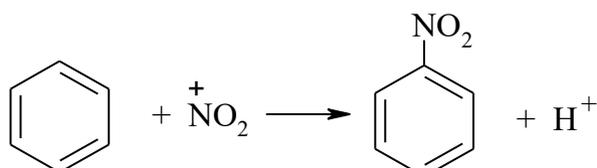
Молекулярность органических реакций определяют по числу молекул, в которых происходит изменение ковалентных связей на самой медленной стадии реакции, определяющей ее скорость. Различают *мономолекулярные* (на лимитирующей стадии участвует одна молекула) и *бимолекулярные* (на лимитирующей стадии участвует две молекулы) реакции.

В органических реакциях различают субстрат и реагент. *Реагентом* называют молекулу, атакующую субстрат в ходе осуществления реакции. *Субстратом* называется основное органическое вещество, участвующее в реакции. Распределение электронной плотности в субстрате определяет тип реагента, с которым основное органическое вещество будет реагировать. Так, в бромистом этиле углеродный атом, связанный с атомом брома и имеющий низкую электронную плотность, будет легко подвергаться атаке частицами, несущими отрицательный заряд (NC^- , HO^-), или молекулами, в которых имеются центры с высокой электронной плотностью ($:\text{NH}_3$, $:\text{NR}_3$):



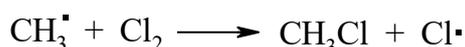
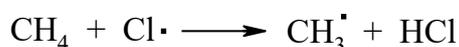
В этом случае реагент называют *нуклеофильным* (нуклеофилом), а реакцию *нуклеофильной*. *Нуклеофилы* (*nucleous* – ядро, *filio* – любить) – это реагенты, способные предоставлять электронную пару на образование ковалентной связи с высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО). Другими словами, они являются донорами электронной пары.

Реагенты же с электронным дефицитом (катион – H^+ , NO_2^+ или молекула, имеющая центр с низкой электронной плотностью – SO_3 , BF_3) будет реагировать с субстратом, в котором имеются центры с высокой электронной плотностью:



Реагент такого типа называется *электрофильным* (электрофилом), а реакции – *электрофильными*. *Электрофилы* (*electron* – электрон, *filio* – любить) – это реагенты, которые в ходе реакции приобретают электронную пару (акцепторы электронной пары) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО).

Существуют реакции, в которых реагент является *радикальной* частицей, несущей неспаренный электрон. Такие реакции называются *радикальными*. Реакции этого типа из-за очень высокой реакционной способности радикалов мало чувствительны к распределению электронной плотности в субстрате:

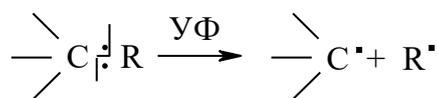


Образование хлористого метила является результатом двух последовательных радикальных реакций, а радикал хлора образуется при УФ-облучении молекулы хлора.

2 Типы разрывов ковалентной связи

В химических реакциях всегда происходит разрыв химической связи в исходных веществах и образование новой химической связи в продуктах реакции. Промежуточные стадии реакции зависят от характера разрыва химической связи в исходных веществах. Различают два типа разрыва ковалентной связи:

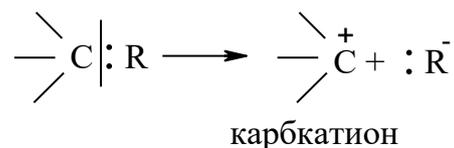
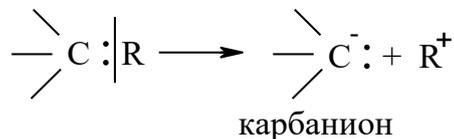
а) *гомолитический* разрыв:



При гомолитическом разрыве ковалентной связи образуются промежуточные радикалы. Радикалы – электронейтральные частицы,

имеющие орбиталь с одиночным электроном. Название радикалам дается по названию углеводорода с заменой суффикса «ан» на суффикс «ил» (СН₃ – метил, С₂Н₅ – этил). Часто они называются тривиально: СН₂=СН – винил, С₆Н₅ – фенил. Гомолитическому распаду связи способствуют высокая температура, УФ-об-лучение, наличие свободных радикалов в реакционной массе.

б) *гетеролитический* разрыв:



При гетеролитическом разрыве промежуточно образуются заряженные частицы – *ионы*. Гетеролитическому распаду связи способствуют кислотные или щелочные катализаторы.

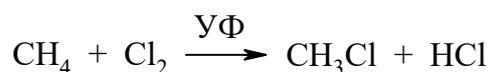
Этим двум вышеуказанным типам разрыва ковалентной связи соответствуют два типа механизма органических реакций – *радикальный* (промежуточное образование радикалов) и *ионный* (промежуточное образование ионов).

3 Классификация и механизмы химических реакций

В уравнениях химических реакций, которыми мы пользуемся для выражения химических процессов, указываются только лишь исходные вещества и продукты реакции: $A + B \rightarrow C + D$, и не показано, каким образом исходные вещества превращаются в продукты реакции, то есть они не раскрывают механизма реакции. Под механизмом реакции понимаются промежуточные стадии, через которые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции.

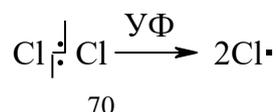
Реакции замещения

Радикальное замещение (S_R). Химические процессы, протекающие с промежуточным образованием радикалов, называются радикальными. Радикальные реакции протекают в несколько стадий: зарождение цепи, развитие цепи и обрыв цепи. Классическим примером реакции радикального замещения является галогенирование алканов:

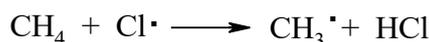


Механизм:

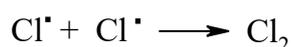
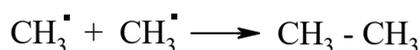
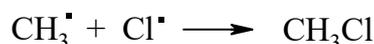
1) зарождение цепи



2) развитие цепи



3) обрыв цепи

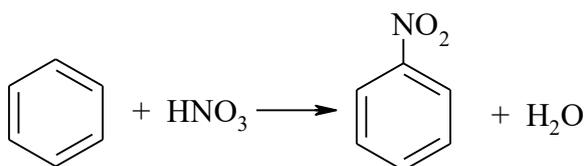


Электрофильное замещение (S_E) – реакции замещения, в которых атаку осуществляет *электрофил* – частица, заряженная положительно или имеющая дефицит электронов. При образовании новой связи уходящая частица – *электрофуг* – отщепляется без своей электронной пары. Самой популярной уходящей группой является протон H^+ . Все электрофилы являются кислотами Льюиса.

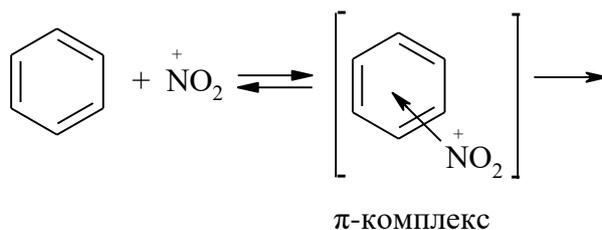
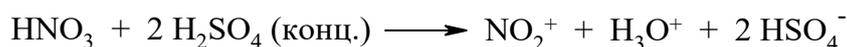
Общий вид реакций электрофильного замещения:

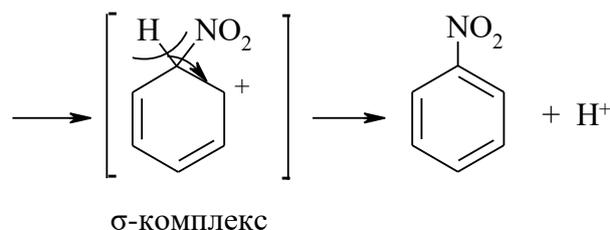


Выделяют реакции *ароматического* (широко распространены) и *алифатического* (мало распространены) электрофильного замещения. Характерность реакций электрофильного замещения именно для ароматических систем объясняется высокой электронной плотностью ароматического кольца, способного притягивать положительно заряженные частицы. В качестве примера рассмотрим реакцию нитрования бензола:



Механизм:



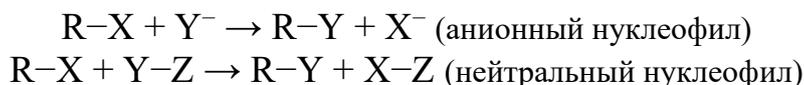


В ходе реакции образуется промежуточный положительно заряженный интермедиат. Он носит название *интермедиат Уэланда*, *арониевый ион* или *σ-комплекс*. Этот комплекс, как правило, очень реакционноспособен и легко стабилизируется, быстро отщепляя катион. Лимитирующей стадией в подавляющем большинстве реакций электрофильного замещения является первый этап (образование π-комплекса).

Реакции ароматического электрофильного замещения играют крайне важную роль в органическом синтезе и широко используются как в лабораторной практике, так и промышленности.

Нуклеофильное замещение (S_N) – реакции замещения, в которых атаку осуществляет нуклеофил – реагент, несущий неподеленную электронную пару. Уходящая группа в реакциях нуклеофильного замещения называется нуклеофог. Все нуклеофилы являются основаниями Льюиса.

Общий вид реакций нуклеофильного замещения:



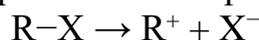
Выделяют реакции *алифатического* (широко распространены) и *ароматического* (мало распространены) нуклеофильного замещения. Реакции алифатического нуклеофильного замещения играют крайне важную роль в органическом синтезе и широко используются в промышленности.

Строиную теорию, описывающую механизм реакций нуклеофильного замещения, обобщив имеющиеся факты и наблюдения, разработали в 1935 году английские ученые Эдвард Хьюз и Кристофер Ингольд.

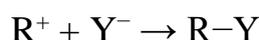
Реакции нуклеофильного замещения в зависимости от молекулярности бывают *мономолекулярными* (S_N1) и *бимолекулярными* (S_N2).

Механизм реакции S_N1 или **реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения** включает следующие стадии:

1) ионизация субстрата с образованием карбокатиона (медленная стадия):



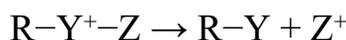
2) нуклеофильная атака карбокатиона (быстрая стадия):



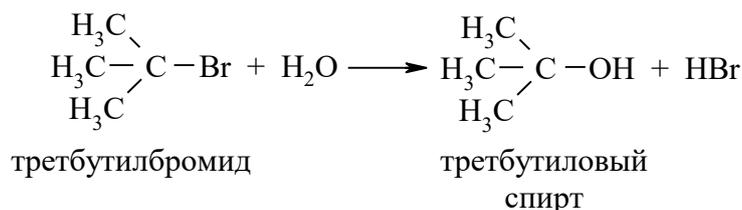
или (если в качестве нуклеофила выступает нейтральная частица):



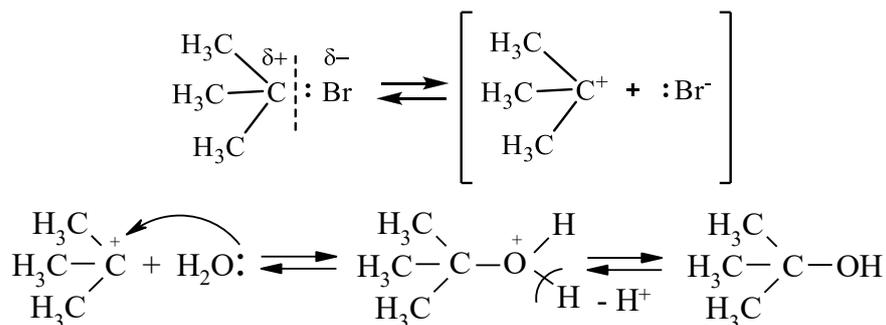
3) отщепление катиона (быстрая стадия):



Примером реакции S_N1 является гидролиз трет-бутилбромида:

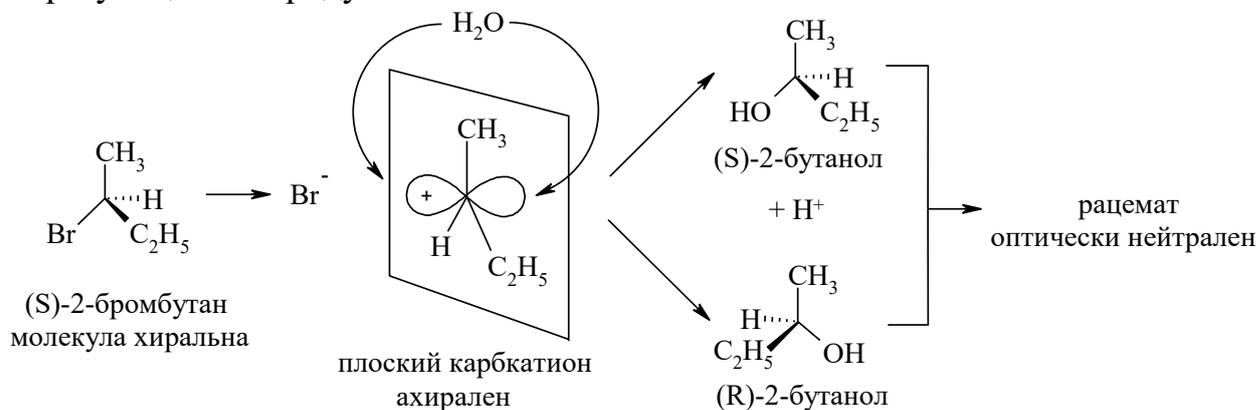


Механизм:

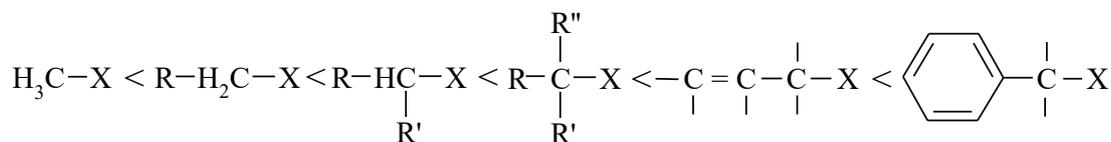


Скорость реакции S_N1 не зависит от концентрации нуклеофила и прямо пропорциональна концентрации субстрата.

Так как в процессе реакции образуется карбкатион, в котором связи sp^2 -гибридизованного атома углерода расположены в одной плоскости, его атака (в идеальных условиях без учета фактора влияния заместителей) нуклеофилом может происходить с обеих сторон, что приводит к *рацемизации* образующегося продукта:



Главным фактором, определяющим реакционную способность в S_N1 -реакции, является электронный фактор – устойчивость образующегося в медленной стадии карбкатиона. Чем устойчивее карбкатион, тем легче он образуется, тем быстрее протекает замещение:



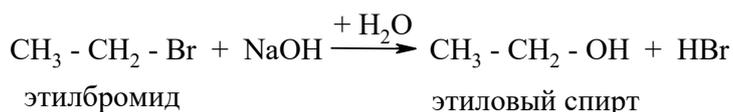
реакционная способность увеличивается,
устойчивость соответствующего карбкатиона увеличивается

Поэтому по S_N1 -механизму, обычно, реагируют только третичные $((R)_3C-X)$ и вторичные $((R)_2CH-X)$ алкилпроизводные.

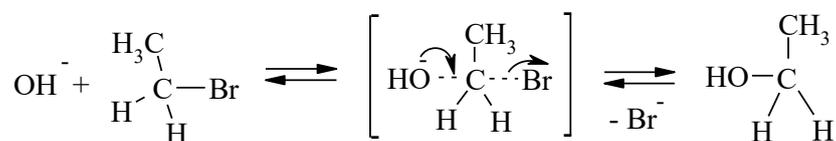
Механизм реакции S_N2 или **реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения** происходит в одну стадию, без промежуточного образования интермедиата. При этом атака нуклеофила и отщепление уходящей группы происходит одновременно:



Примером реакции S_N2 является гидролиз этилбромида:



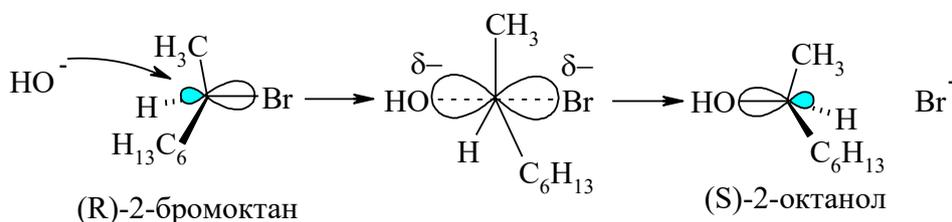
Механизм:



Скорость реакции S_N2 зависит как от концентрации нуклеофила, так и концентрации субстрата.

Так как в процессе реакции атака нуклеофилом может происходить только с одной стороны, результатом реакции является стехиометрическая инверсия образующегося продукта. Еще в 1895 году этот эффект обнаружил латышский химик Пауль Вальден, однако он не смог его объяснить. В 1935 году Хьюз исследуя реакцию оптически активного 2-йодоктана с йодид-ионом обнаружил, что реакция имеет общий второй кинетический порядок и первый по каждому из реагентов, а также что скорость рацемизации в два раза выше скорости внедрения йода в молекулу йодоктана.

Так было сформулировано стехиометрическое S_N2 правило: *в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения атакующий нуклеофил стехиометрически инвертирует молекулу, в которой он замещает уходящую группу.*



Не для всех реакций можно четко определить механизм, по которому они протекают, так как чистый S_N1 или S_N2 являются всего лишь идеальными модельными случаями. Следует помнить, что один и тот же субстрат может реагировать с одним и тем же нуклеофилом, в зависимости от условий реакции и растворителя, как по механизму S_N1 , так и S_N2 .

Реакционная способность в S_N2 -реакции уменьшается при переходе от CH_3-X к первичным $R-CH_2-X$, для вторичных – она гораздо меньше и появляется значительный вклад S_N1 -реакций. При переходе от вторичных к третичным алкилпроизводным реакционная способность в S_N1 -реакции резко возрастает. Изменяя условия протекания реакций, можно направить процесс преимущественно по тому или иному механизму.

Факторы, влияющие на реакционную способность

Влияние природы нуклеофила. Природа нуклеофила оказывает существенное влияние на скорость и механизм реакции замещения. Фактором, количественно описывающим это влияние является *нуклеофильность* – относительная величина, характеризующая способность влияния реагента на скорость химической реакции нуклеофильного замещения.

В идеальном случае природа нуклеофила не влияет на скорость реакции S_N1 , так как лимитирующая стадия этого процесса от этого не зависит. В то же время, природа реагента может оказать влияние на ход процесса и конечный продукт реакции.

Для реакций S_N2 можно выделить следующие принципы, по которым определяется влияние природы нуклеофила:

- отрицательно заряженный нуклеофил (например, NH_2^-) всегда сильнее, чем его сопряженная кислота (NH_3), при условии, что она также проявляет нуклеофильные свойства;
- при сравнении нуклеофилов, атакующие атомы которых находятся в одном периоде периодической системы Д. И. Менделеева, изменение их силы соответствует изменению их основности: $CH_3^- < NH_2^- < OH^- < F^-$;
- сверху вниз в периодической системе нуклеофильность обычно возрастает: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$;
- чем свободнее нуклеофил, тем он сильнее;
- если в положении, соседствующем с атакуемым атомом имеются свободные электронные пары, нуклеофильность возрастает: $HOO^- > OH^-$; $N_2H_4 > NH_3$.

Следует иметь в виду, что нуклеофильность различных реагентов сравнивают по отношению к некоторому выбранному стандарту при условии соблюдения идентичности условий проведения реакции.

Влияние уходящей группы. Фактором, количественно описывающим влияние уходящей группы является *нуклеофугность* – относительная величина, характеризующая способность влияния нуклеофуга на скорость химической реакции нуклеофильного замещения.

Для описания нуклеофугности, обычно, трудно подобрать один параметр, который исчерпывающе определил бы зависимость скорости реакции от природы уходящей группы. Эмпирически можно руководствоваться следующим правилом – уходящая группа отщепляется тем легче, чем стабильнее она как самостоятельная частица.

Влияние растворителя. Очевидно, что для реакций S_N1 , чем выше полярность растворителя, тем выше скорость реакции замещения (для нейтральных субстратов). Если же субстрат несет положительный заряд,

наблюдается обратная зависимость – повышение полярности растворителя замедляет реакцию. Сравнивая протонные и апротонные растворители, следует отметить, что если растворитель способен образовывать водородную связь с уходящей группой, он увеличивает скорость для нейтральных субстратов.

Для реакций S_N2 влияние растворителя оценить сложнее. Если в переходном состоянии заряд распределен аналогично исходному состоянию или снижен, апротонные полярные растворители замедляют реакцию. Если такой заряд возникает только в переходном состоянии, полярные растворители реакцию ускоряют. Протонные полярные растворители способны образовывать связь с анионами, что затрудняет протекание реакции.

На скорость реакции в апротонных растворителях также оказывает влияние и размер атакующего атома: малые атомы обладают большей нуклеофильностью.

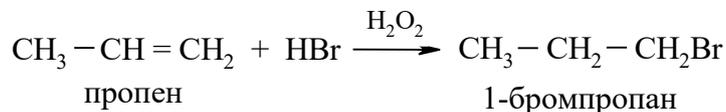
Реакции присоединения

Радикальное присоединение – реакции присоединения, в которых атаку осуществляют свободные радикалы. При этом радикалы могут атаковать как другие радикалы, так и нейтральные частицы. Реакции радикального присоединения обозначают Ad_R .

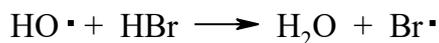
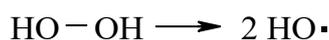
Реакции свободнорадикального присоединения характерны для алкенов, которые часто вступают в них вместо реакций электрофильного присоединения в присутствии источника свободных радикалов.

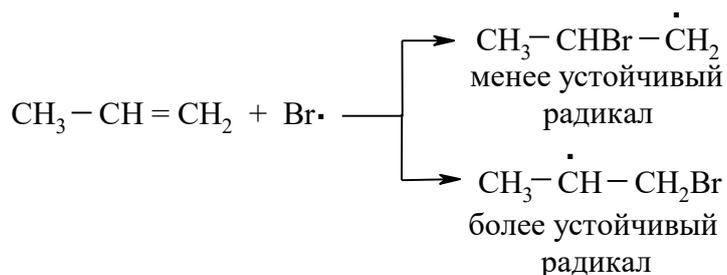
Механизм реакции радикального присоединения (аналогично реакциям радикального замещения) включает в себя следующие стадии: *иницирование цепи* (она может начаться спонтанно, фотохимически, электрохимически, посредством нагревания или путем химического инициирования), *развитие цепи* (на этой стадии радикалы реагируют с молекулами, образуя продукты реакции и новые радикалы), *обрыв цепи* или рекомбинация свободных радикалов.

В качестве примера рассмотрим реакцию пропена с хлороводородом:



Механизм:





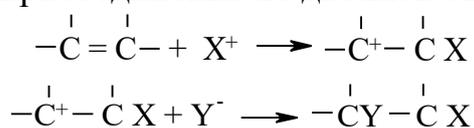
Радикальное присоединение идет *против правила Марковникова* (эффект Хараппа). Вызвано это повышенной стабильностью третичных, аллильных и некоторых других радикалов, образующихся при присоединении атакующего радикала в определенную позицию в молекуле.

Реакции радикального замещения ускоряются в условиях генерирования свободных радикалов и замедляются в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы.

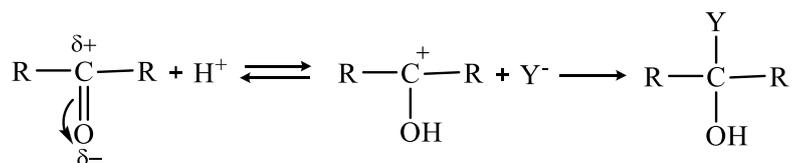
Электрофильное присоединение – реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет электрофил. На конечной стадии образующийся карбокатион подвергается нуклеофильной атаке.

Несмотря на общность механизма различают реакции присоединения по связи *углерод–углерод* и *углерод–гетероатом*.

Общий вид реакций присоединения по двойной связи *углерод–углерод*:

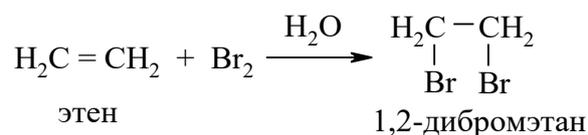


Электрофильное присоединение по кратной связи *углерод–гетероатом* протекает по схеме:

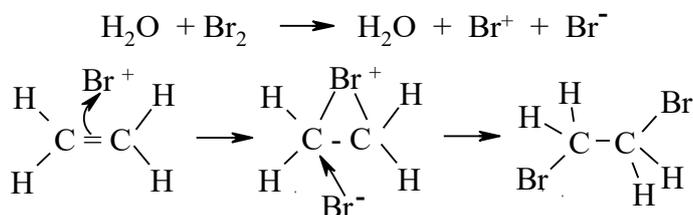


Связи *углерод–гетероатом* очень полярны, при этом на углероде формируется положительный заряд, а на гетероатоме – отрицательный. Соответственно, первоначальная атака может идти как по атому углерода (электрофильная атака), так и по гетероатому (нуклеофильная атака). В подавляющем большинстве случаев реакции присоединения по кратной связи *углерод–гетероатом* носят нуклеофильный характер.

Присоединение галогенов по механизму Ad_E2 является едва ли не самой распространенной реакцией подобного рода. На первом этапе образуется π -комплекс, который в дальнейшем преобразуется в σ -комплекс и далее в дигалогенпроизводное:

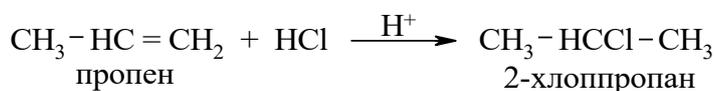


Механизм:

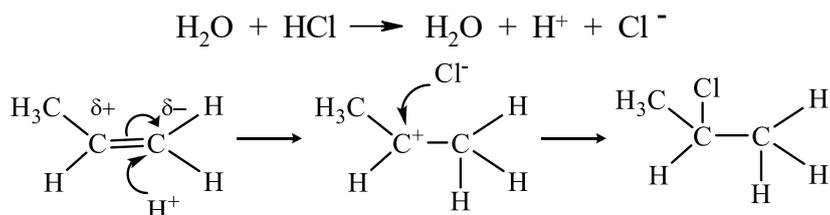


Присоединение брома – *анти-присоединение*, то есть присоединение с противоположной стороны, относительно плоскости молекулы алкена.

Присоединение галогеноводородов в отсутствие свободных радикалов подчиняется правилу Марковникова и протекает согласно механизму Ad_E2 :



Механизм:

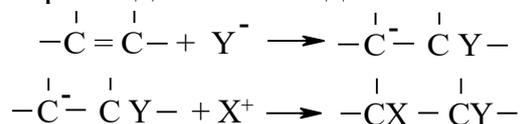


Стереохимически присоединение галогеноводородов к алкенам, обычно – *анти-присоединение*. К *син-присоединению* склонны стирол, инден, аценафтилен и их производные.

Нуклеофильное присоединение (Ad_N) – реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет нуклеофил. На конечной стадии образующийся карбанион подвергается электрофильной атаке.

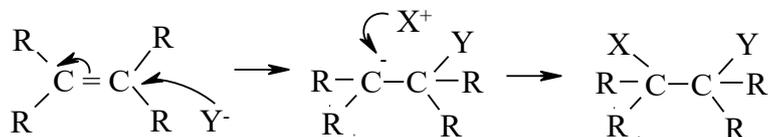
Также как и в случае электрофильного присоединения различают реакции присоединения по связи *углерод-углерод* и *углерод-гетероатом*.

Общий вид реакций присоединения по двойной связи *углерод-углерод*:



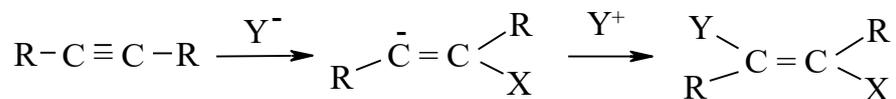
Реакции нуклеофильного присоединения более распространены для тройных, чем для двойных связей.

Нуклеофильное присоединение по кратной связи обычно, двухстадийный процесс Ad_N2 – реакция бимолекулярного нуклеофильного присоединения:

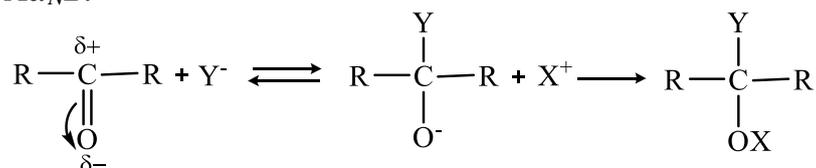


Нуклеофильное присоединение по связи C=C встречается достаточно редко, и, как правило, если в соединении имеются электроноакцепторные заместители.

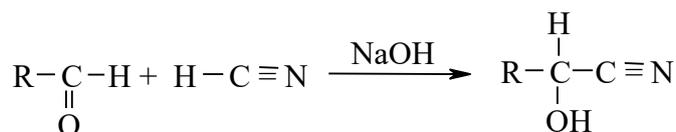
Присоединение по тройной связи аналогично присоединению по связи C=C:



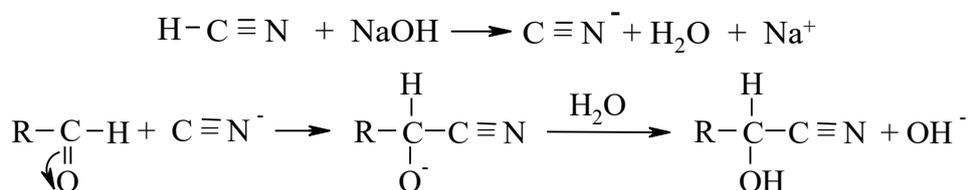
Электрофильное присоединение по кратной связи *углерод-гетероатом* имеет механизм Ad_N2 :



Как правило, лимитирующей стадией процесса является нуклеофильная атака, электрофильное присоединение происходит быстро. Нуклеофильное присоединение по связи C=O очень распространено, что имеет большое практическое промышленное и лабораторное значение. В качестве примера рассмотрим реакцию нуклеофильного присоединения синильной кислоты к альдегидному карбонилу:

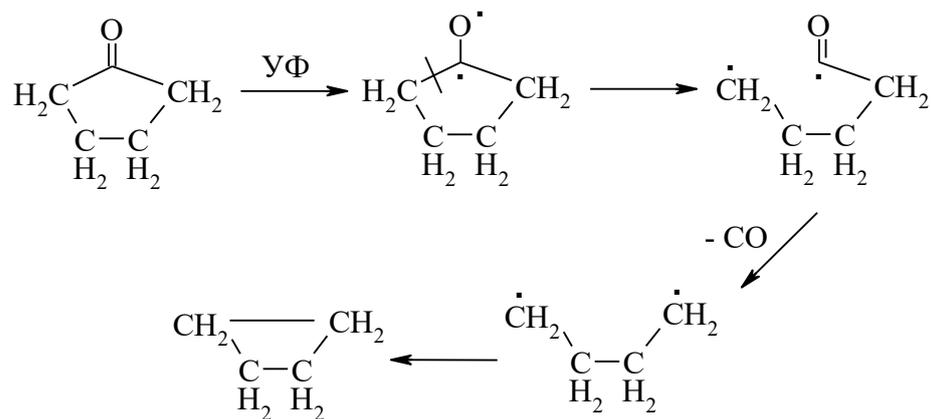


Механизм:

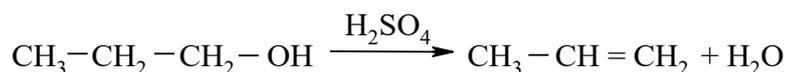


Реакции отщепления

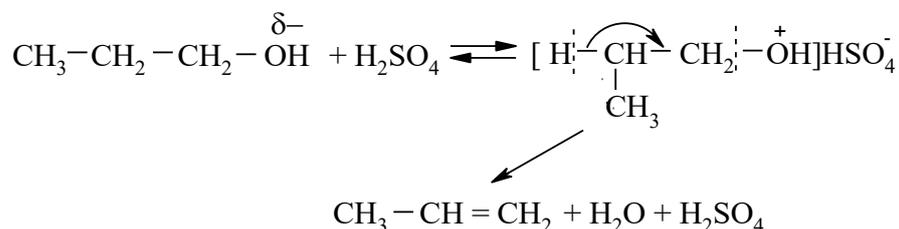
Радикальное отщепление (El_R) – реакции элиминирования происходящие с участием свободных радикалов. В качестве примера подобных реакций можно рассмотреть реакции *фрагментации*, например, фотохимическое расщепление карбонильных соединений в газовой фазе с элиминированием CO (реакция Норриша):



Электрофильное отщепление (El_E) – реакции элиминирования происходящие с участием электрофильных частиц. В качестве примера рассмотрим реакции дегидратации спиртов в присутствии избытка серной кислоты, которая модифицирует гидроксильную группу, превращая последнюю в ион оксония, благодаря чему связь С–О ослабляется вследствие сближенности одноименных зарядов. Далее ион алкилоксония отщепляет воду, превращаясь в алкен:

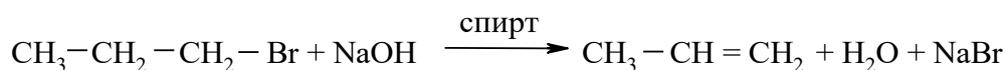


Механизм:



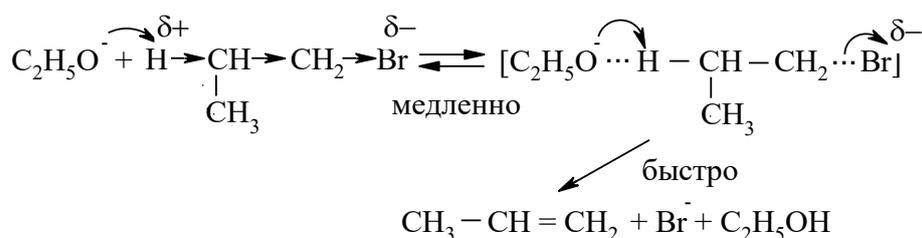
Необходимо отметить, что водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрогенизированного атома углерода (*правило Зайцева*).

Нуклеофильное отщепление (El_N) – реакции элиминирования происходящие с участием нуклеофильных частиц. Классическим примером реакций этого типа является дегидрогалогенирование галогенпроизводных углеводородов спиртовым раствором щелочи. Они протекают как и в случае электрофильного элиминирования по мономолекулярному (El_N1) и бимолекулярному (El_N2) механизмам. В случае первичных и вторичных галогенуглеводородов реакция в большинстве случаев протекает по механизму El_N2 :



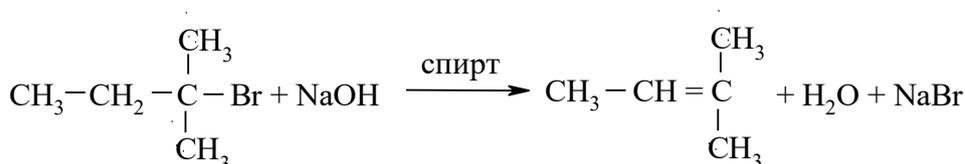
Механизм:



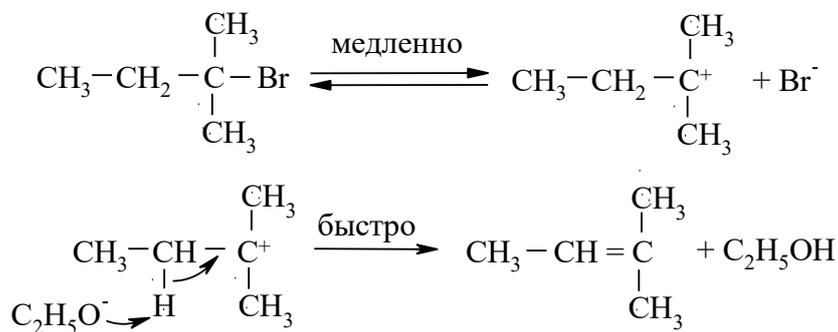


В скорость лимитирующей стадии участвуют два вещества: субстрат и реагент (спиртовой раствор щелочи). Алкоксид-ион атакует в молекуле галогеналкана водород, находящийся у соседнего с галогеном атома углерода. Последовательное перемещение электронов σ -связей от алкоксид-иона в сторону галогена разрыхляет связи C–H и C–Br, и в возникающем в определенный момент переходном состоянии происходит их синхронный разрыв. Освобождающаяся электронная пара связи C–H образует двойную связь.

В случае же третичных галогенуглеводородов реакция протекает согласно механизму $E_{\text{N}}1$:



Механизм:



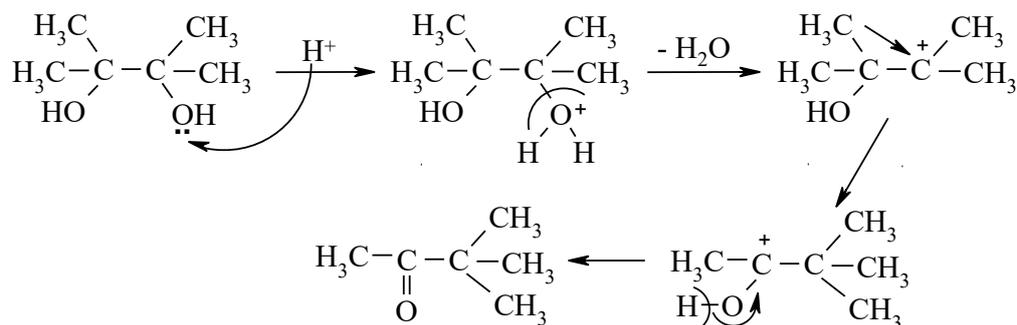
Реакция протекает в соответствии с *правилом Зайцева*: при дегидрогалогенировании водород отщепляется предпочтительно от соседнего, наименее гидрированного атома углерода.

4 Перегруппировки

Перегруппировки подразделяются на *внутримолекулярные*, когда группа мигрирует в пределах реагирующей молекулы, и *межмолекулярные*, когда мигрирующая группа покидает реагирующую молекулу. Перегруппировки наиболее часто вызываются электрофилами или нуклеофилами, но могут иметь и радикальный характер.

Как правило, перегруппировки сопровождаются реакциями отщепления или присоединения, что приводит к образованию более стабильного продукта.

Рассмотрим внутримолекулярную *пинаколиновую перегруппировку*, которая наблюдается при обработке α -гликолей сильными кислотами. Гликоли при этом превращаются в карбонильные соединения:

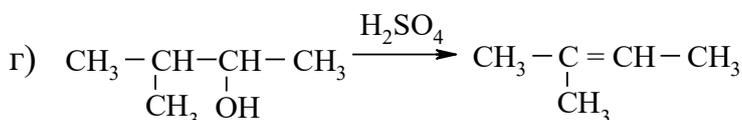
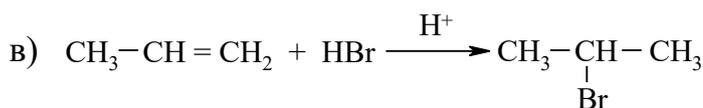
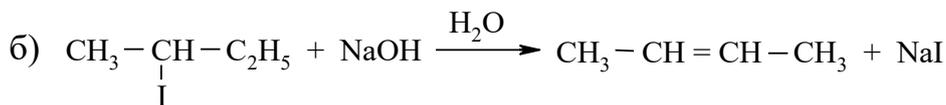
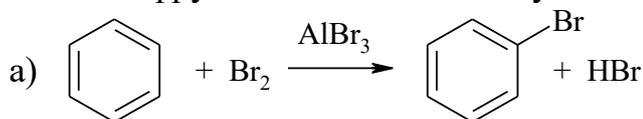


Первой стадией процесса является протонирование гидроксильной группы, после чего с отщеплением молекулы воды образуется карбокатион. Карбокатион стабилизируется миграцией одного из радикалов от соседнего центра. Образовавшийся карбокатион с C^+ -центром, содержащим OH -группу, превращается в кетон с «выбросом» H^+ .

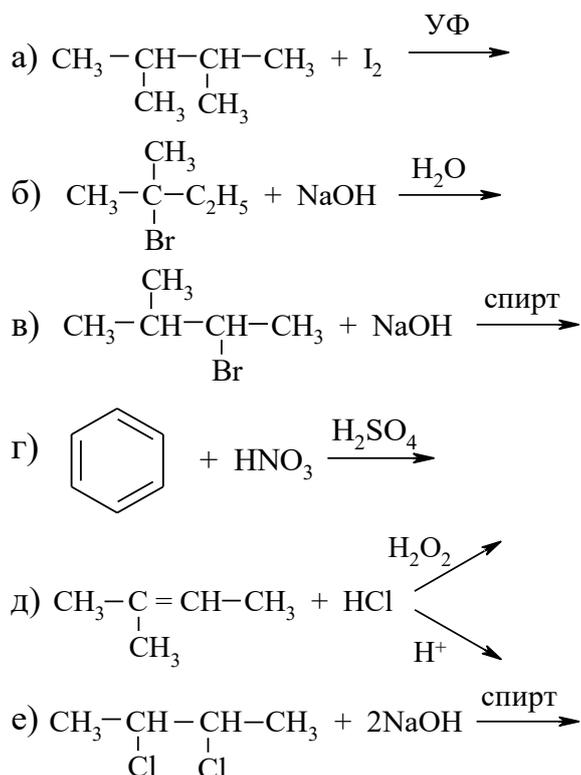
Вопросы и упражнения

1. Раскройте суть понятия «механизм химической реакции».
2. Каким образом получают свободные радикалы?
3. Какими свойствами характеризуются нуклеофил и электрофил?
4. Какие частицы получаются в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи?
5. Каким образом классифицируют химические реакции в органической химии?
6. Какие факторы влияют на скорость реакции нуклеофильного замещения?
7. Напишите механизм реакции радикального замещения на примере бромирования 2-метилбутана.

8. Расшифруйте механизмы следующих реакций:



9. Допишите продукты и напишите механизмы следующих химических реакций:



Проверь себя

- Каким образом меняется сила нуклеофила в ряду CH_3^- , NH_2^- , OH^- , F^- ?
 - уменьшается,
 - возрастает,
 - не изменяется,
 - нет зависимости.
- Каким образом меняется сила нуклеофила в ряду OH^- , NH_2^- , F^- , I^- , Br^- , Cl^- ?
 - OH^- , NH_2^- , F^- , Br^- , I^- , Cl^- ,
 - NH_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- ,
 - NH_2^- , OH^- , I^- , Br^- , Cl^- , F^- ,
 - F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NH_2^- .
- 1-Бромпропан взаимодействует со спиртовым раствором щелочи. Какой механизм характерен для этой реакции?
 - мономолекулярное нуклеофильное замещение,
 - бимолекулярное нуклеофильное замещение,
 - мономолекулярное нуклеофильное элиминирование,
 - бимолекулярное нуклеофильное элиминирование.
- Какое соединение преимущественно образуется при взаимодействии 3-метилпентена-2 с йодоводородом в присутствии перекиси?
 - 2-йод-3-метилпентан,
 - 3-йод-3-метилпентан,
 - 2-йод-2-метилпентан,
 - реакция не идет.
- Какое вещество не образуется при реакции хлорирования пропана?

- а) 2-хлорпропан,
в) 2,3-диметилбутан,

- б) 2,2-диметилпропан,
г) 2,2-дихлорпропан.

Тема 8. Классификация и номенклатура органических соединений

1. Классификация органических соединений.
2. Номенклатура органических соединений.

1 Классификация органических соединений

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения разделяются на соединения с открытой цепью (*алифатические*) и *циклические*. Последние включают две группы: *карбоциклические* соединения (циклы состоят только из атомов углерода) и *гетероциклические* соединения (в циклы входят, наряду с углеродом, атомы других химических элементов).

Карбоциклические соединения, в свою очередь, классифицируются на *алициклические* и *ароматические* вещества.

Таким образом, все органические соединения состоят из следующих рядов:

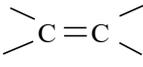
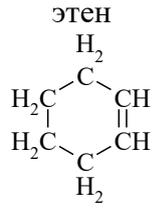
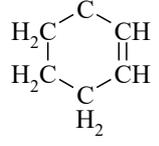
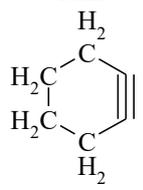
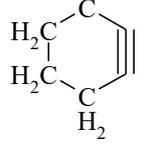
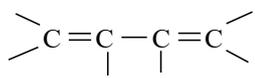
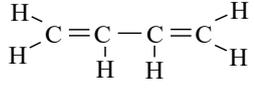
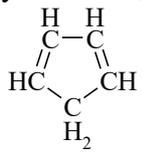
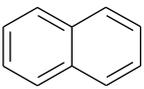
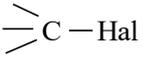
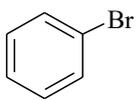
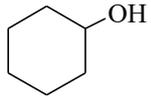
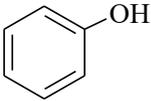
- алифатические (ациклические, жирные) соединения;
- алициклические соединения;
- ароматические соединения;
- гетероциклические соединения.

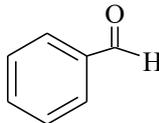
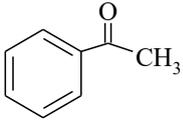
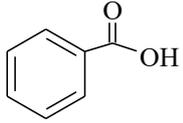
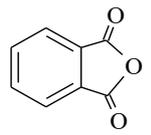
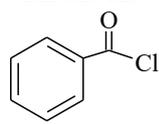
При этом каждый ряд подразделяется на классы. Любой класс органических соединений характеризуется наличием функциональной группы. *Функциональная группа* – это группа атомов, которая обуславливает свойства, характерные только для данного класса соединений (табл. 4).

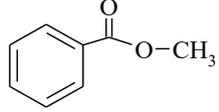
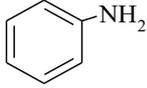
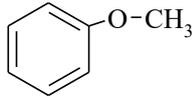
Таблица 4

Важнейшие классы органических соединений

№	Классы	Функциональная группа	Примеры
	1	2	3
1	Алканы, циклоалканы	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagdown \end{array}$ <p>одинарная связь между углеродными атомами</p>	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ <p>этан</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ <p>циклогексан</p>

	1	2	3
2	Алкены, циклоалкены	 <p>двойная связь между двумя углеродными атомами</p>	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ этен  циклогексен 
3	Алкины, циклоалкины	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ тройная связь между двумя углеродными атомами	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ этин  циклогексин 
4	Алкадиены, циклоалкадиены	 <p>две двойные связи между углеродными атомами</p>	 бутадиен-1,3  циклопентадиен
5	Арены	 ароматическое ядро	  бензол нафталин
6	Галогенуглеводороды R-Hal, где Hal – F, Cl, I, Br	 галогенуглеводородная группа	CH_3Cl Хлорметан  Бромбензол
7	Спирты Alk-OH	$-\text{OH}$ гидрокси- (или окси-) группа спиртовой гидроксил	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ этанол  циклогексанол
8	Фенолы Ar-OH	$-\text{OH}$ гидрокси- (или окси-) группа фенольный гидроксил	 фенол

	1	2	3
9	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$ карбонил альдегидный	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{array}$ этаналь  бензальдегид
10	Кетоны	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \end{array}$ карбонил кетонный	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 \end{array}$ пропанон, ацетон  ацетофенон
11	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ карбоксил	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ пропановая кислота  бензойная кислота
12	Ангидриды карбоновых кислот	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \parallel \text{O} \end{array}$ ангидридная группа	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \parallel \text{O} \end{array}$ уксусный ангидрид  фталевый ангидрид
13	Галогенангидриды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{Hal} \end{array}$ галогенангидридная группа	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Br} \end{array}$ бромангидрид пропановой кислоты  хлорангидрид бензойной кислоты
14	Сложные эфиры	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \\ \text{O}- \end{array}$ сложноэфирная группа	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ этиловый эфир уксусной кислоты, этилацетат

	1	2	3
			 метилловый эфир бензойной кислоты
15	Амиды	$\begin{array}{c} \text{=O} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{N}- \\ \end{array}$ амидная группа	$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ амид уксусной кислоты
16	Амины	$-\text{NH}_2$ первичная аминогруппа $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$ вторичная аминогруппа $\begin{array}{c} \\ -\text{N}- \\ \end{array}$ третичная аминогруппа	 анилин $\text{C}_2\text{H}_5-\text{N}(\text{H})-\text{C}_2\text{H}_5$ диэтиламин $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ триметиламин
17	Простые эфиры	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ простая эфирная группа	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ этоксиэтан, диэтиловый эфир  метоксибензол

2 Номенклатура органических соединений

Под *номенклатурой* органических соединений понимают их названия. В современной органической химии различают тривиальную, рациональную и систематическую номенклатуры.

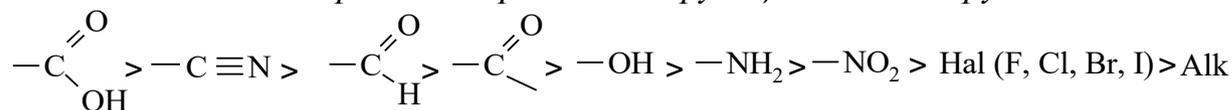
Тривиальная номенклатура органических соединений чаще своего связана с названием материала, из которого они были впервые выделены, или с именем ученого, впервые их изучившего, и не отражает их строения. Например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – винный спирт (выделен из вина) или основание Шиффа $\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}$ (впервые изучено Шиффом).

Рациональная номенклатура связана с названиями классов органических соединений с указанием углеводородных радикалов. Например, диметилкетон $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, триэтиламин $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Иногда рациональная номенклатура связана с названием простейшего соединения данного класса с указанием тех или иных радикалов. Например, триметилкарбинол $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$, триметилуксусная кислота $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$.

Систематическая номенклатура. Основы систематической номенклатуры разработаны Международным конгрессом химиков в Женеве в 1892 году. Заслуга сохранения ее и развития до наших дней принадлежит Международному союзу чистой и прикладной химии (IUPAC). За основу названия берется самая длинная углеродная цепь, включающая все функциональные группы. Начало нумерации цепи определяет старшая функциональная группа.

Порядок старшинства функциональных групп



В основе номенклатуры IUPAC лежит морфосемантический принцип (табл. 5):

- а) корень указывает количество атомов углерода в главной цепи;
- б) суффикс – I показывает характер углеводородной цепи;
- в) суффикс – II определяет гетерофункциональную группу;
- г) префикс отражает:
 - углеводородный радикал боковой цепи,
 - функциональные группы галогенуглеводородов и аминов,
 - в названиях, отражающих соединения алициклического ряда, добавляют префикс *цикло-*,
 - младшие функциональные группы в многофункциональных органических соединениях.

В случае полифункциональных органических соединений класс соединения определяется старшей функциональной группой.

Правила названия соединений по номенклатуре IUPAC

1. Определяют старшую характеристическую группу и указывают ее обозначение в суффиксе.
2. Определяют родоначальную структуру по следующим критериям в порядке падения старшинства: а) содержит старшую характеристическую группу; б) содержит максимальное число характеристических групп; в) содержит максимальное число кратных связей; г) имеет максимальную длину. Родоначальную структуру обозначают в корне названия в соответствии с длиной цепи или размером цикла (табл. 5).
3. Определяют степень насыщенности и отражают ее в суффиксе (табл. 5).
4. Устанавливают остальные заместители (углеводородные радикалы и младшие характеристические группы) и перечисляют их названия в префиксе в алфавитном порядке.
5. Устанавливают умножающие префиксы – «ди», «три», «тетра», указывающие число одинаковых структурных элементов (при перечислении заместителей в алфавитном порядке не учитываются).
6. Проводят нумерацию родоначальной структуры так, чтобы старшая характеристическая группа имела наименьший порядковый номер. Локанты

(цифры) ставят перед названием родоначальной структуры, перед префиксами и перед суффиксами.

Таблица 5

Морфосемантический состав названий органических соединений

№	Класс	Функциональная группа	Рациональная номенклатура		Систематическая номенклатура		
			простейшее название	название	префикс	суффикс	название
1	сульфокислоты	$-\text{SO}_3\text{H}$	сульфоновая кислота	R-сульфоновая кислота	сульфо-	сульфон-овая кислота	X-сульфоновая-№ кислота
2	карбоновые кислоты	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$	карбоновая кислота	R-карбоновая кислота	карбокс-и-	-овая кислота	X-овая-№ кислота
3	нитрилы	$-\text{C} \equiv \text{N}$	нитрил	R-нитрил	циано-	-нитрил	X-нитрил
4	альдегиды	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$	уксусный альдегид	R-уксусный альдегид	формил-	-аль	X-аль-№
5	кетоны	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{ } \end{array}$	кетон	R-кетон	оксо-	-он	X-он-№
6	спирты	$-\text{OH}$	карбинол	R-карбинол	окси-, гидрокс-и-	-ол	X-ол-№
7	тиолы	$-\text{SH}$	меркаптан	R-меркаптан	меркапто-	-тиол	X-тиол-№
8	амины	$-\text{NH}_2$	амин	R-амин	амино-	-амино	X-амино-№
9	двойная связь	$\diagdown \text{C} = \text{C} \diagup$	этилен	R-этилен	—	-ен	X-ен-№
10	тройная связь	$-\text{C} \equiv \text{C} -$	ацетилен	R-ацетилен	—	-ин	X-ин-№
11	нитросоединения	$-\text{NO}_2$	—	нитро-X	нитро-	—	X-нитро-№
12	галогенпроизводные	$-\text{Hal}$	—	Hal-X	фтор-, хлор-, бром-, йод-	—	X-Hal-№

Примечание: X – название углерода с самой длинной углерод-углеродной цепью; № – цифра, показывающая атом углерода в основной цепи; R – название радикала.

Вопросы и упражнения

1. На чем основана современная классификация органических соединений?
2. Строение углеводородного скелета как классификационные признаки органических соединений.
3. Назовите основные классы органических соединений.

3. Функциональная группа – важнейший элемент структуры соединения, определяющий его реакционную способность.

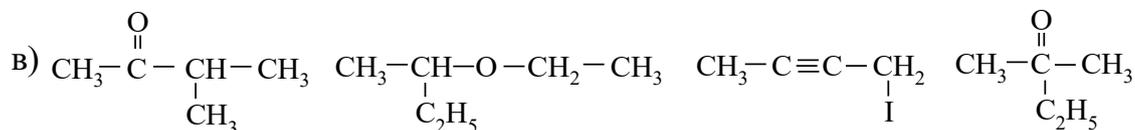
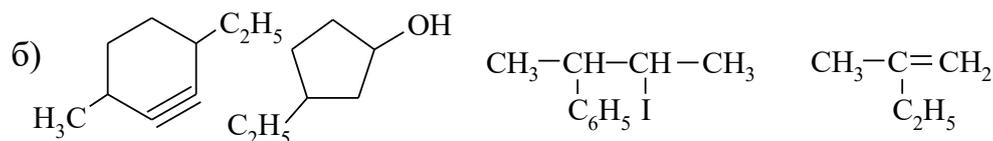
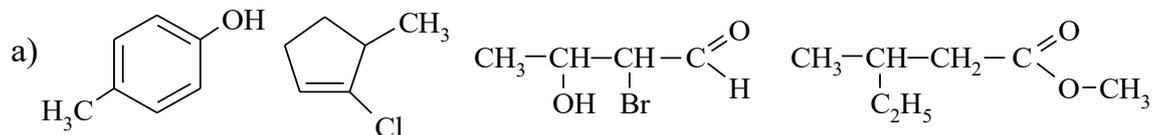
4. Какие виды номенклатуры органических соединений вам известны?

5. Основные принципы номенклатуры IUPAC.

6. Принципы построения систематических названий.

7. Тривиальная и рациональная номенклатуры.

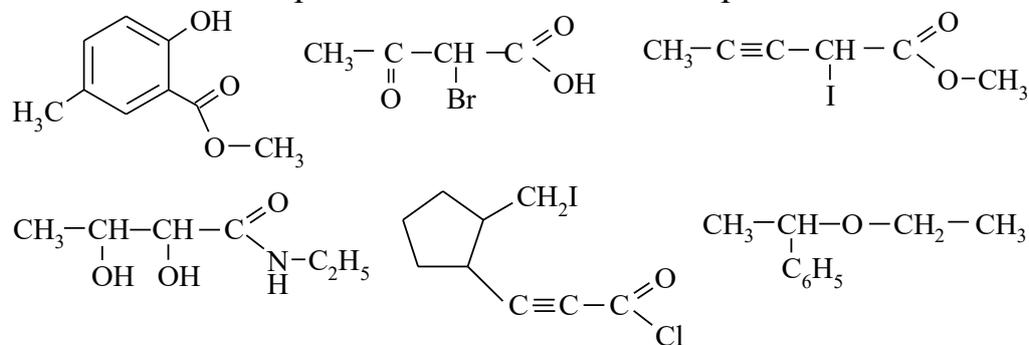
8. Назовите по систематической и рациональной номенклатуре следующие соединения:



9. Напишите по названию структурные формулы веществ:

а) триметилэтилметана, б) диметилизопропилметана, в) 2,2-диметилпентана, г) 2,2-диметилпентанона-3, д) метилдипропилметана, е) этилвторбутиламин; ж) метилдиэтилизопропиламин, з) 3,4-диметил-5-этокситана, и) 2-метил-3,5,5-триэтил-7-пропилдеканаля.

10. К каким классам органических соединений принадлежат вещества:

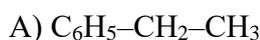


Проверь себя

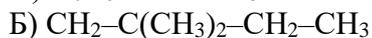
1. Установите соответствие между структурной формулой вещества и классом соединений, к которому оно принадлежит

Формула вещества

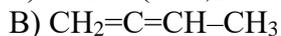
Класс соединений



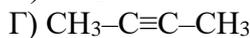
1) алкадиены



2) алканы



3) арены



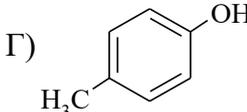
4) алкены

5) алкины

2. Установите соответствие между названием вещества и классом (группой) органические соединения, к которой оно принадлежит.

<i>Название вещества</i>	<i>Класс (группа) соединений</i>
А) толуол	1) спирт
Б) 2-метил-1-бутанол	2) простой эфир
В) изопропилэтанат	3) кетон
Г) ацетон	4) альдегид
	5) сложный эфир
	6) ароматический углеводород

3. Установите соответствие между формулой вещества и его названием.

<i>Формула вещества</i>	<i>Название вещества</i>
А) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	1) пропаналь
Б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	2) хлоруксусная кислота
В) $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$	3) 4-броманилин
Г) 	4) 4-метилфенол
	5) этанол

4. Установите соответствие между названием вещества и формулой его гомолога.

<i>Название вещества</i>	<i>Формула гомолога</i>
А) 2-метилпропан	1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
Б) бензол	2) $\text{C}_4\text{H}_7\text{C}_2\text{H}_5$
В) 2-хлорпентан	3) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
Г) метилциклобутан	4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$
	5) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CH}_3$