

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КАФЕДРА ХИМИИ**

# **УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС**

**По предмету**

**«ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»**



<b>Область знания:</b>	<b>100000 - Гуманитарная область</b>
<b>Область образования:</b>	<b>140000 - Естественные науки</b>
<b>Направление бакалавриата:</b>	<b>5140500-Химия (дневное отделение)</b>

**Наманган – 2023**

Данная Учебно-методический комплекс составлена на основании программы утвержденной Министерством Высшего и среднего специального образования Узбекистана №744 2018 году 25 августа предназначена для направления бакалавриата: 5140500-Химического направления

**Составитель:** .дфнх(PhD)

Г.У.Сиддиков

**Рецензенты:** д.х.н., проф .

Ш.В.Абдуллаев

Учебно-методический комплекс была обсуждена и рекомендована для утверждения на общем собрании кафедры «Неорганическая химия» НамГУ протокол собрания № 1 \_\_\_\_ августа 2023 году.

**Зав. Кафедрой:**

к.т.н., доц. **Т. Саттаров**

Рабочая программа дисциплины «Теория строения органических соединений» была обсуждена и одобрена 2023 году \_\_\_\_ -августа постановлением №1 научного заседания факультета Естественных наук.

**Декан факультета:**

**А.Баратов**

Учебно-методический комплекс предмета обсуждена и рекомендована для утверждения учебно-методическим советом НамГУ. Протокол собрания № 1 \_\_\_\_ августа 2023 г.

**Согласовано:**

**Начальник учебно-методического**

**управления:**

**Х.Мирзахмедов**

**НАМАНГАН – 2023**

<b>Оглавление.</b>	4
1. Учебные материалы	4
1.1 Текст лекций	68
1.2. Практические занятия	89
2. Самостоятельная образовательная деятельность	157
3. Глоссарий	161
4. Приложения	166
4.1. Временная учебная программа	166
4.2. Рабочая учебная программа	176
4.3. Раздаточные учебные материалы	186
4.4. Тестовое задания	189

# 1. Учебные материалы

## Лекция №1

### Первые теоретические воззрения в органической химии.

#### План

*Предмет «Теория строения органических веществ». Область исследования, задачи и цели. Стадии развития органической химии. Витализм, теории радикалов и типов, другие теории. Химические, фазовые, электронные строения органических веществ.*

**Теория радикалов.** Первая теория в органической химии — теория радикалов. Согласно теории радикалов органические вещества состоят из «неизменяемых» групп атомов, получивших название радикалов. Радикалы при химических реакциях в неизменном виде переходят из молекулы одного вещества в молекулу другого, подобно тому как переходят из молекулы в молекулу атомы элементов.

Фактическим основанием для создания теории радикалов послужили исследования соединений циана (Гей-Люссак, 1815). Этими исследованиями было впервые установлено, что при целом ряде химических превращений группа из нескольких атомов в неизменном виде переходит из молекулы одного вещества в молекулу другого.

Сильное влияние на признание теории радикалов оказали осуществленные позднее (1832) Либихом и Вёлером исследования «горько-миндального масла» — вещества, которое теперь называется бензойным альдегидом  $C_7H_6O$ . При изучении реакций этого вещества был получен ряд соединений, неизменно содержащих в своей молекуле группу атомов  $C_7H_5O$ , названную ими радикалом «бензоилом»:

$C_7H_5O-H$  — водородистый бензоил (бензойный альдегид);

$C_7H_5O-Cl$  — хлористый бензоил;

$C_7H_5O-OH$  — гидрат окиси бензоила (бензойная кислота);

$C_7H_5O-ONa$  — бензоинатриевая соль и т. д.

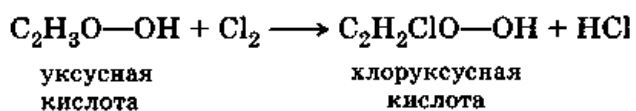
Результаты исследований были восприняты как доказательство того, что

органические вещества состоят из радикалов, точно так же, как неорганические вещества — из атомов.

На определенном этапе развития органической химии теория радикалов сыграла значительную роль, впервые дав химикам руководящую нить в исследовании органического вещества. Это оказалось возможным потому, что в основе теории радикалов лежало очень важное обобщение: при химических реакциях группы атомов (т. е. радикалы) в неизменном виде входят в образующиеся при этих реакциях молекулы.

Однако вместе с тем теория радикалов имела и ряд принципиальных недостатков. Решающим ударом по теории радикалов явилось открытие французским химиком Дюма химических реакций, при которых легко изменялись некоторые из наиболее обычных радикалов.

Исследуя действие хлора на органические вещества, Дюма открыл, что атомы хлора могут замещать в молекулах органического вещества атомы водорода. При действии хлора на уксусную кислоту атом водорода в радикале ацетиле легко замещался на атом хлора, причем получающееся вещество по химическим свойствам мало отличалось от уксусной кислоты:



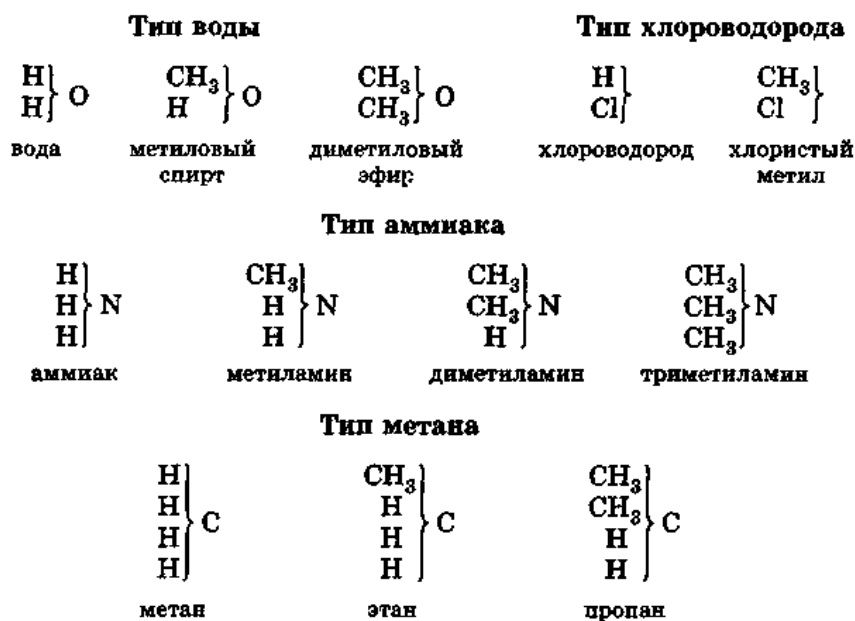
При действии хлора на полученное вещество легко происходило

дальнейшее замещение сначала второго, а затем и третьего атома водорода на атом хлора. Соединения, получившиеся в результате этих реакций, по химическим свойствам также мало отличались как от хлоруксусной, так и от уксусной кислоты.

Таким образом, при подобных реакциях не только изменялся сам радикал, но, кроме того, замена электроположительного водорода на электроотрицательный хлор мало влияла на химические свойства соединения.

**Теория типов.** Как мы видели выше, теория радикалов обращала внимание на ту часть молекулы органических веществ, которая при обычных химических превращениях оставалась неизменной. Меньше внимания уделялось легко изменяющейся части молекулы и причинам ее изменений. Сменившая теорию радикалов теория типов, наоборот, обратила внимание именно на наиболее изменчивые части молекулы и причины этой изменчивости. Теория типов подчеркивала, что в реакциях органических веществ обнаруживается сходство с реакциями простейших неорганических соединений. Органические вещества предлагалось рассматривать образовавшимися из простейших неорганических веществ замещением в последних одного или нескольких атомов на разные органические группы, названные «остатками» (чтобы не употреблять отвергнутого слова «радикал»). При этом простейшие неорганические вещества являлись для образовавшихся из них органических веществ типами в том смысле, что молекулы этих органических веществ обладали характерными, «типичными», реакциями исходных неорганических молекул.

Основоположник теории типов Жерар предложил разделить органические вещества на группы, близкие по своему типу к воде, хлороводороду, аммиаку. Несколько позднее Кекуле ввел и тип метана:

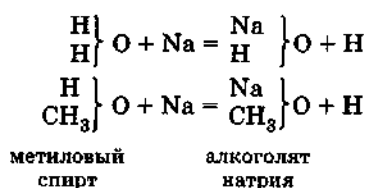


Приведенные типические формулы показывают, например, что, заменяя в молекуле воды один атом водорода на остаток  $\text{CH}_3$ , можно получить метилловый спирт, заменяя оба атома водорода — диметилловый эфир и т. д. Аналогичные группы составляют

вещества типа  $\text{HC1}$ ,  $\text{MH}_3$  и т. д.

Согласно теории типов, различные радикалы, образующие молекулу, не обладают двумя противоположными зарядами; в связи с этим система Жерара получила название «унитарной системы» в противоположность представлениям Берцелиуса, нашедшим отражение в теории радикалов.

Сходство органических соединений с неорганическими, лежащими в основе данного типа, заключается не только в составе и способах получения, но и в ряде свойств. Например, металлический натрий реагирует со спиртом так же, как с водой:



Сходство органических соединений с некоторыми типичными неорганическими позволило в известной степени предсказывать свойства вновь открываемых органических соединений, если удавалось отнести их к определенному типу.

По мере дальнейшего накопления экспериментального материала рамки теории типов становились тесны для развития органической химии. Сторонники теории типов, пытаясь спасти ее, начали вводить усложнения. Во многих случаях одно и то же соединение изображали десятками типических формул. По мере открытия новых свойств соединения число типических формул для него

увеличивалось. Теория типов зашла в тупик; она была способна идти только за экспериментом, а в предсказательном отношении была беспомощна.

### ***Теория строения А. М. Бутлерова***

Насущные задачи органической химии требовали разрешения основного вопроса: являются ли молекулы беспорядочным нагромождением атомов, удерживаемых силами притяжения, или они представляют собой частицы с определенным строением, которое можно установить, исследуя свойства вещества. В органической химии к этому времени уже накопились факты и обобщения, которые могли служить основой для решения вопроса о строении молекул.

Решающую роль сыграло открытие валентности элементов. Исследуя состав металлоорганических соединений, Франкланд (1853) нашел, что каждый металл дает соединения со строго определенным числом радикалов; это число и представляет собой валентность данного металла.

Стало ясно, что атомы могут соединяться в молекулы только в отношениях, определяемых валентностью атомов. В частности, было установлено, что углерод четырехвалентен (Кекуле, 1858).

Открытие валентности непосредственно подводило к мысли, что молекулы имеют определенное строение. Оставался открытым вопрос, как определять строение молекулы. Этот вопрос не мог быть решен без подлинно научной теории органической химии, которая и была создана А. М. Бутлеровым.

Основная идея *теории химического строения* А. М. Бутлерова сформулирована им в 1861 г. в статье «О химическом строении вещества».

*Основные положения и следствия теории строения Бутлерова могут быть кратко сформулированы следующим образом.*

1. В молекулах соединений существует определенный порядок связи атомов, который и носит название строения.

Из положения теории строения о зависимости химических свойств соединения от его строения вытекают взгляды А. М. Бутлерова на значение структурных формул.

Структурная формула – сочетание символов атомов и черточек – связей между этими атомами.

Он считал, что для каждого соединения возможна лишь одна структурная формула, причем в будущем, когда будет полностью выяснена зависимость свойств от строения, формула соединения должна выражать все его свойства.

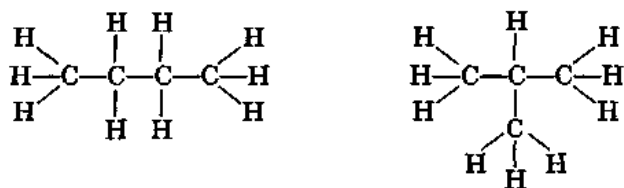
2. Химические свойства соединения определяются составом и строением его молекул.

Основной тезис этой теории формулируется следующим образом: «Свойства органического вещества определяются не только составом (каких и сколько атомов в молекуле), но способом связывания этих атомов, т. е. химическим строением».

3. Различное строение при одном и том же составе и молекулярной массе вещества обуславливает явление изомерии.

Замечательным успехом теории строения явилось объяснение явления *изомерии*. Так, к цепи из трех атомов углерода четвертый углеродный атом может быть присоединен двояким образом: а) к одному из двух крайних атомов и б) к среднему атому. Следовательно, возможен не один, а два различных порядка связи

атомов в молекулах общей формулы  $C_4H_{10}$ :



Таким образом, молекулярной формулой  $C_4H_{10}$  могут обладать два вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный

состав, а также одинаковую молекулярную массу, но отличающиеся расположением атомов в молекулах (строением). Такие два вещества называются *изомерами*.

*Изомеры - вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, а также одинаковую молекулярную массу, но отличающиеся расположением атомов в молекулах (строением).*

Различают следующие виды изомерии.

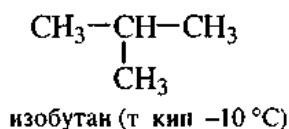
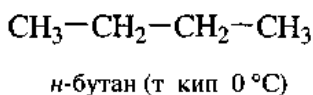
1) *структурные изомеры*

А.М. Бутлеров определил *структурные изомеры* как вещества, имеющие одинаковые молекулярные, но различные структурные формулы.

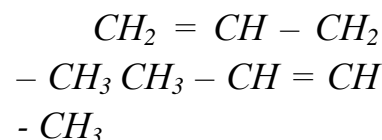
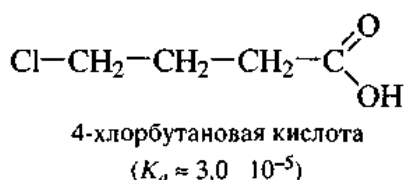
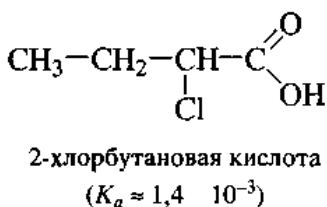
Рассмотрим примеры структурных изомеров.

А) *Изомеры углеродного скелета*, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:





Б) *Изомеры* различающиеся положением одинаковых функциональных групп (группа атомов, наличие которой в молекуле органического вещества придает ему характерные свойства и определяет принадлежность к тому или иному классу соединений) или двойных связей при одинаковом углеродном скелете:

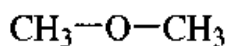


1-бутен 2-бутен

В) *Изомеры функциональной группы*, различающиеся характером функциональной группы:



этиловый спирт (т кип 78 °С)



диметиловый эфир (т кип -24 °С)

Как видим, в каждом примере структурные

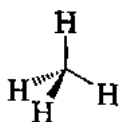
изомеры имеют одинаковый состав, но различаются последовательностью связывания атомов в структурных формулах.

Особенностью структурных изомеров является то, что они различаются своими и физическими, и химическими свойствами.

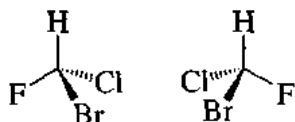
## 2) *пространственные изомеры (стереоизомеры)*

От структурных изомеров химики научились отличать *пространственные изомеры (стереоизомеры)* - вещества, имеющие одинаковый состав (молекулярную формулу) и одинаковую последовательность связывания атомов (структурную формулу), но различное расположение атомов в пространстве.

Основные положения стереоизомерии были сформулированы независимо друг от друга Я. Вант-Гоффом и Ж. Ле Белем в 1874 г. Они ввели представление о тетраэдрическом строении насыщенных соединений углерода и определили явление *оптической изомерии* как свойство соединений (*оптических изомеров*), в молекулах которых атом углерода связан с четырьмя различными заместителями.



тетраэдрическая направленность С-Н-связей в метане



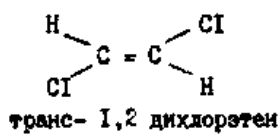
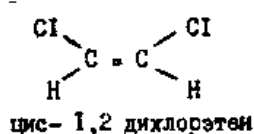
оптические изомеры

В отличие от структурных изомеров

оптические изомеры имеют одинаковые физические и химические свойства и одинаково реагируют с симметричными молекулами.

Разновидностью стереоизомерии является *геометрическая изомерия (или цис-, транс- изомерия)*. Характерна для органических соединений, имеющих двойную связь. Она основана на различном пространственном расположении атомов или групп атомов по отношению к плоскости двойной связи. Изомеры, в которых одинаковые группы атомов расположены по одну сторону плоскости двойной связи, называются цис-изомерами, а те, в которых одинаковые группы направлены

в разные стороны, — транс-изомерами.



4. Так как при отдельных реакциях изменяются не все, а только некоторые части молекул, то, изучая

продукты химических превращений соединения, можно установить его строение.

Это принципиально новое, революционное для своего времени положение легло в основу всего дальнейшего развития органической химии, ибо оно означает, что строение сложного вещества может быть установлено на основании его превращений, а химические свойства его (реакционная способность) могут быть предсказаны на основании строения. Бутлеров указывал, что для определения химического строения вещества могут быть использованы все виды реакций: соединения (синтеза), разложения (анализа), двойного обмена (замещения). Бутлеров справедливо считал, что определение строения возможно только в том случае, если строение остатков молекул, непосредственно не затрагиваемых реакцией, будет неизменно.

5. Химический характер (т. е. реакционная способность) атомов, входящих в молекулу, меняется в зависимости от того, с какими атомами они связаны в данной молекуле. Это изменение химического характера обуславливается главным образом взаимным влиянием непосредственно связанных друг с другом атомов. Взаимное влияние атомов, не связанных непосредственно, обычно проявляется значительно слабее.

Поставленная Бутлеровым проблема взаимного влияния атомов была развита его учеником В. В. Марковниковым, который посвятил ей свою диссертацию «Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях» (1869).

Значение теории химического строения Бутлерова исключительно велико. Благодаря этой теории стало возможным предсказать основные свойства

органических соединений, предвидеть пути их целенаправленного синтеза. Теория химического строения впервые позволила химикам взглянуть на молекулу как на систему, в которой существуют строгий порядок связи между атомами. Теория Бутлерова в наши дни не потеряла своего значения. Сохранив все свое положительное содержание, несмотря на многие изменения и уточнения, она легла в основу современных теоретических представлений органической химии

## Лекция №2

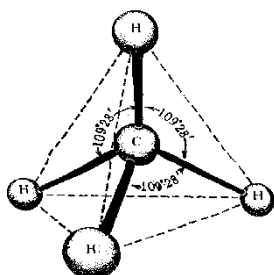
### Пространственное строение органических соединений

#### План

*Ассиметрический углеродный атом и оптическая изомерия. Теория пространственного строения Вант-Гоффа и Ле-Белья. Взаимосвязь между фазовым строением и свойствами органических веществ. Электронное строение органических веществ. Распределение электронной плотности в молекуле. Взаимосвязь между электронным строением и свойствами органических веществ.*

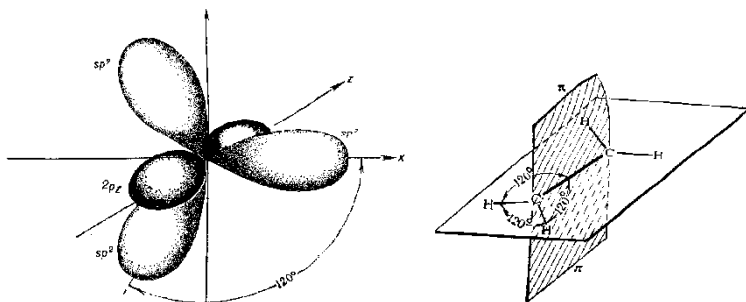
Сtereoхимия - часть химии, посвященная изучению пространственного строения молекул и влияния этого строения на физические и химические свойства вещества, на направление и скорость их реакций. Объектами изучения в стереохимии являются, главным образом, органические вещества. Пространственное строение органических соединений связано прежде всего со стереохимическими особенностями атома углерода. Эти особенности зависят в свою очередь от валентного состояния (типа гибридизации).

В состоянии  $sp^3$ -гибридизации атом углерода связан с четырьмя заместителями. Если представить себе атом углерода находящимся в центре тетраэдра, то заместители расположатся в углах тетраэдра. Примером может служить молекула метана, геометрия которой приведена ниже:



Если все четыре заместителя одинаковы ( $CH_4$ ,  $CCl_4$ ), молекула представляет собой правильный тетраэдр с валентными углами  $109^{\circ}28'$ . Если с центральным углеродным атомом связаны неодинаковые заместители, то валентные углы могут на несколько градусов отклоняться от тетраэдрических; разными оказываются и длины связей - тетраэдр становится неправильным.

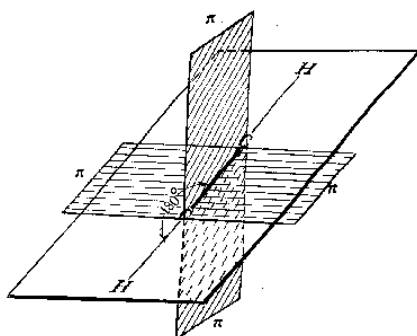
В состоянии  $sp^2$ -гибридизации атом углерода связан с тремя заместителями, причем все четыре атома лежат в одной плоскости; валентные углы равны  $120^\circ$ . Между двумя соседними атомами углерода, находящимися в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, устанавливается, как известно, не только обычная сигма-связь (когда максимум электронной плотности находится точно на воображаемой линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов), но и вторая связь особого типа. Эта так называемая пи-связь образуется путем перекрывания негибризованных  $p$ -орбиталей.



Наибольшее перекрывание может быть достигнуто при параллельном расположении  $p$ -орбиталей: именно это положение является энергетически более выгодным, его нарушение требует затраты энергии на разрыв  $\pi$ -связи. Поэтому свободное вращение вокруг двойной углерод-углеродной связи отсутствует (важным следствием отсутствия свободного вращения вокруг двойной связи является наличие геометрических изомеров; см. [раздел II.2](#)).

Для  $\pi$ -связи на линии, связывающей ядра взаимодействующих атомов, электронная плотность нулевая; максимальна она "над" и "под" плоскостью, в которой лежит связь между ними. По этой причине энергия  $\pi$ -связи меньше, чем сигма-связи, и в большинстве органических реакций для соединений, имеющих в своем составе как  $\pi$ -, так и сигма-связи, в первую очередь разрываются менее прочные  $\pi$ -связи.

Углерод в состоянии  $sp$ -гибридизации связан с двумя заместителями; все четыре атома системы с тройной связью лежат на одной прямой, валентный угол равен  $180^\circ$ .

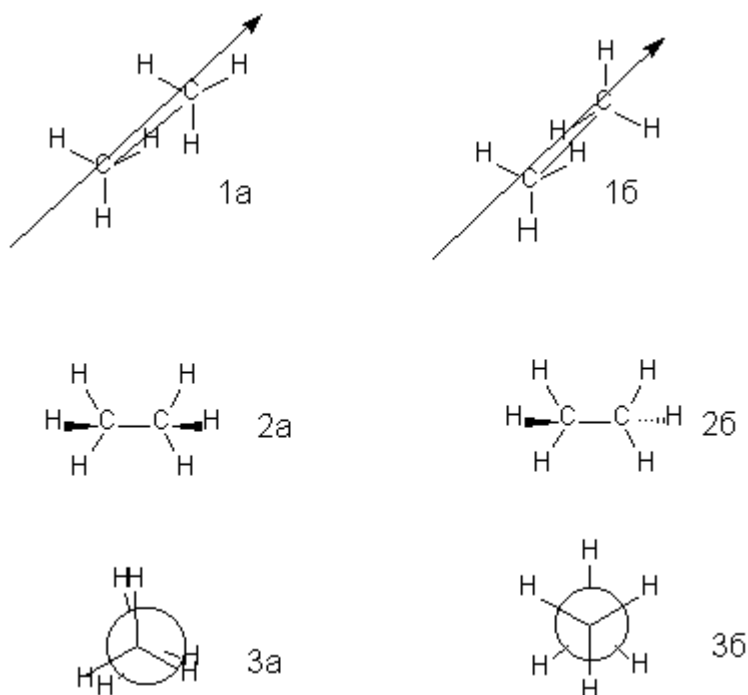


## II. Типы изомерии органических соединений.

### II.1. Конформации (поворотная изомерия)

Переход от простейшего органического углеводорода - метана, к его ближайшему гомологу - этану ставит проблемы пространственного строения, для решения которых недостаточно знать рассмотренные в разделе параметры. В самом деле, не меняя ни валентных углов, ни длин связей, можно представить себе множество геометрических форм молекулы этана, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С-С. В результате такого вращения возникают поворотные изомеры (конформеры). Энергия различных конформеров неодинакова, но энергетический барьер, разделяющий различные поворотные изомеры, для большинства органических соединений невелик. Поэтому при обычных условиях, как правило, нельзя зафиксировать молекулы в одной строго определенной конформации: обычно в равновесии сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга поворотных форм.

Способы графического изображения конформаций и их номенклатура таковы. Рассмотрение начнем с молекулы этана. Для нее можно предвидеть существование двух максимально различающихся по энергии конформаций. Они изображены ниже в виде перспективных проекций (1) ("лесопильные козлы"), боковых проекций (2) и формул Ньюмена (3).



В перспективной проекции (1а, 1б) связь С-С надо представить себе уходящей вдали; стоящий слева углеродный атом приближен к наблюдателю, стоящий справа - удален от него.

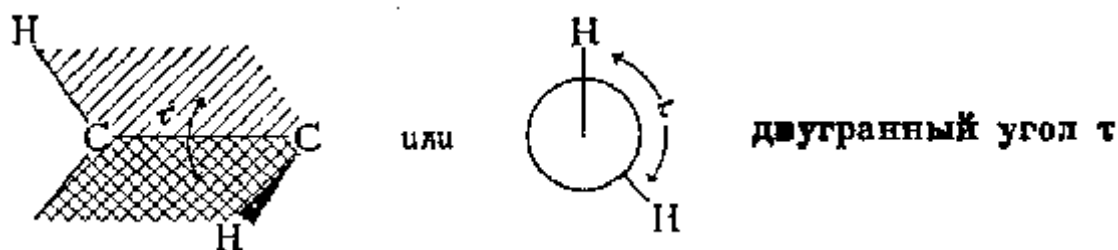
В боковой проекции (2а, 2б) четыре Н-атома лежат в плоскости чертежа; атомы углерода на самом деле несколько выходят из этой плоскости, но обычно упрощенно считают их также лежащими в плоскости чертежа. "Жирные" клиновидные связи утолщением клина показывают на выход из плоскости по

направлению к наблюдателю того атома, к которому обращено утолщение. Пунктирные клиновидные связи отмечают удаление от наблюдателя.

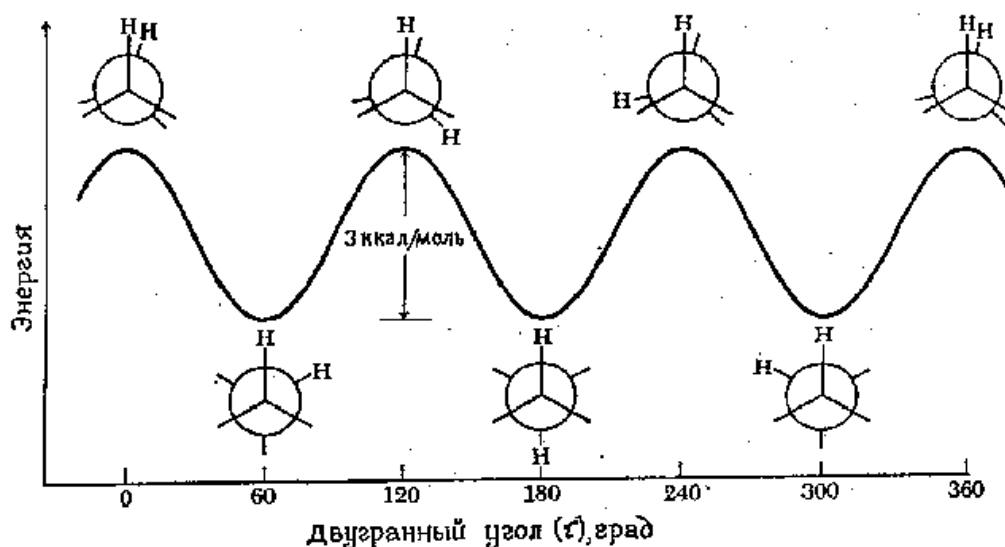
В проекции Ньюмена (3а, 3б) молекулу рассматривают вдоль связи С-С (в направлении, указанном стрелкой на формулах 1а,б). Три линии, расходящиеся под углом  $120^\circ$  из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома; линии, "высовывающиеся" из-за круга - связи удаленного углеродного атома.

Изображенную слева конформацию называют заслоненной: название это напоминает о том, что атомы водорода обеих  $\text{CH}_3$ -групп находятся друг против друга. Заслоненная конформация имеет повышенную внутреннюю энергию, и поэтому невыгодна. Конформацию, изображенную справа, называют заторможенной, подразумевая, что свободное вращение вокруг связи С-С "тормозится" в этом положении, т.е. молекула существует преимущественно в этой конформации.

Минимум энергии, необходимый для полного вращения молекулы вокруг определенной связи называется барьером вращения для данной связи. Барьер вращения в молекуле, подобной этану, может быть выражен через изменение потенциальной энергии молекулы как функции изменения двугранного (торсионного) угла системы. Двугранный угол (обозначаемый тау) изображен на рисунке, приведенном ниже:

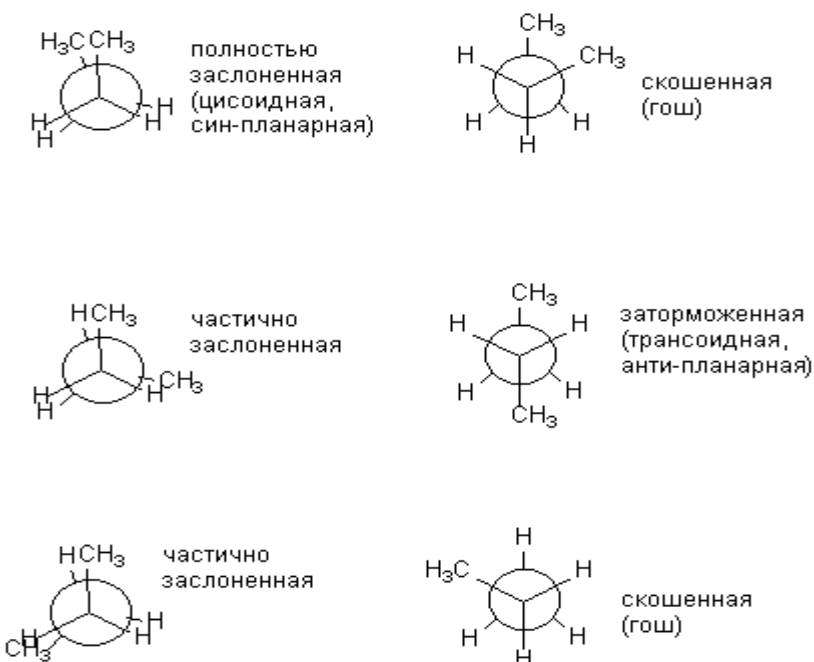


Энергетический профиль вращения вокруг связи С-С в этане показан на следующем рисунке. Вращение "заднего" атома углерода изображено изменением двугранного угла между двумя показанными атомами водорода. Для простоты остальные атомы водорода опущены. Барьер вращения, разделяющий две формы этана, составляет только 3 ккал/моль (12.6 кДж/моль). Минимумы кривой потенциальной энергии соответствуют заторможенным конформациям, максимумы - заслоненным. Поскольку при комнатной температуре энергия некоторых столкновений молекул может достигать 20 ккал/моль (около 80 кДж/моль), то этот барьер в 12.6 кДж/моль легко преодолевается и вращение в этане рассматривают как свободное.

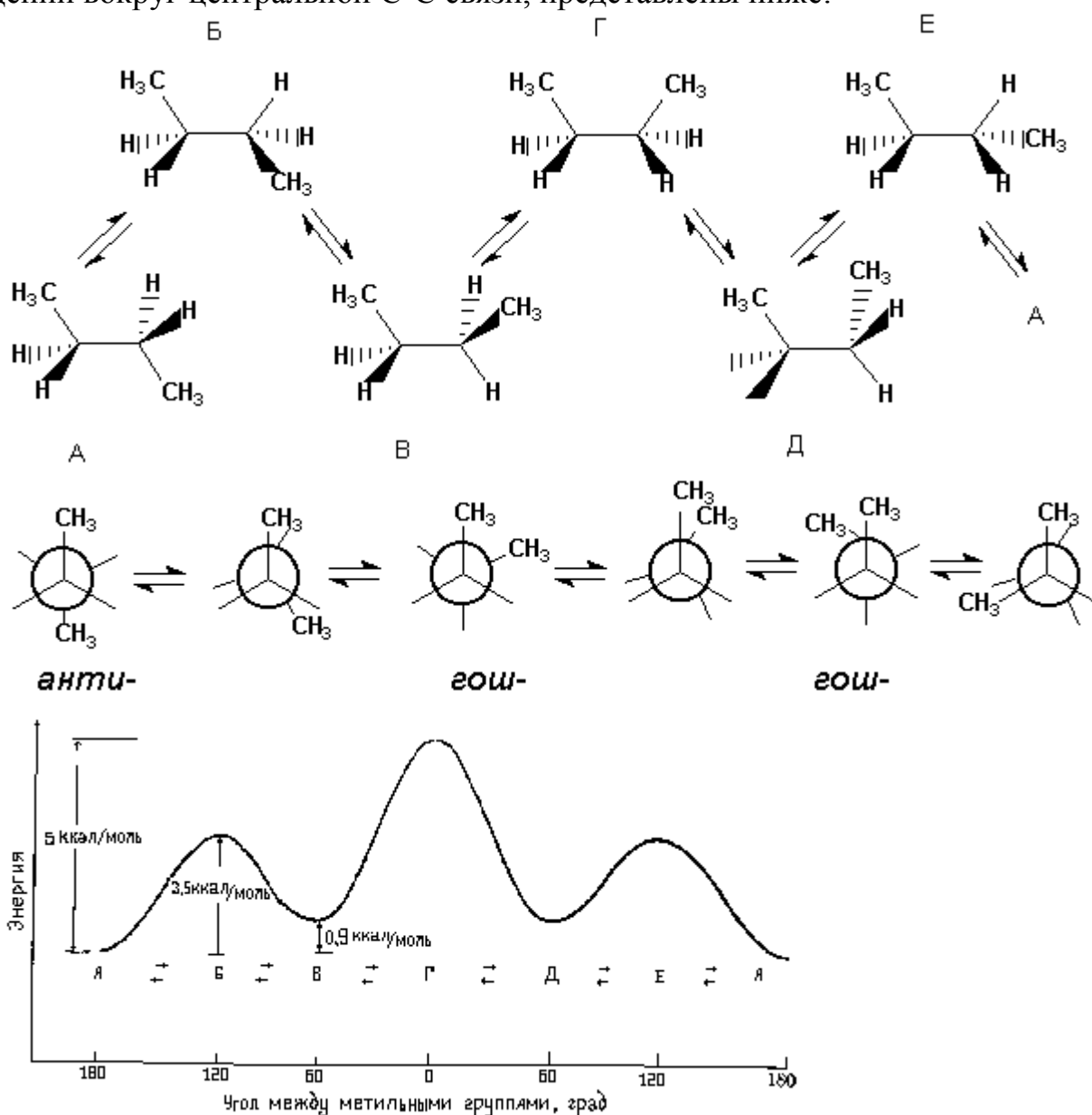


Подчеркнем, что каждая точка на кривой потенциальной энергии соответствует определенной конформации. Точки, соответствующие минимумам, отвечают конформационным изомерам, то есть преобладающим компонентам в смеси всех возможных конформаций.

С усложнением молекулы число возможных заметно отличающихся по энергии конформаций возрастает. Так, для н-бутана можно изобразить уже шесть конформаций, отличающихся взаимным расположением  $\text{CH}_3$ -групп, т.е. поворотом вокруг центральной связи  $\text{C}-\text{C}$ . Ниже конформации н-бутана изображены в виде проекций Ньюмена. Изображенные слева (заслоненные) конформации энергетически невыгодны, практически реализуются лишь заторможенные.



Различные заслоненные и заторможенные конформации бутана неодинаковы по энергии. Соответствующие энергии всех конформаций, обрпзующихся при вращении вокруг центральной С-С связи, представлены ниже:



По мере усложнения молекулы число возможных конформаций возрастает.

Итак, конформации - это различные неидентичные пространственные формы молекулы, имеющие определенную конфигурацию. Конформеры - это стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии и способные к взаимопревращению путем вращения вокруг простых связей.

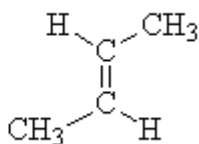
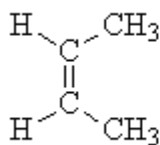
Иногда барьер таких превращений становится достаточно высоким, чтобы разделить стереоизомерные формы (пример - оптически активные дифенилы; см. раздел II.9). В таких случаях говорят уже не о конформерах, а о реально существующих стереоизомерах.

## II.2. Геометрическая изомерия

Важное следствие жесткости двойной связи (отсутствия вращения вокруг нее) - существование геометрических изомеров. Самые распространенные из них - это



цис-транс-изомеры соединений этиленового ряда, содержащих у ненасыщенных атомов неодинаковые заместители. Простейшим примером могут служить изомеры бутена-2.



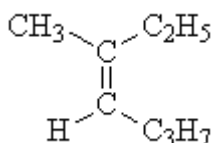
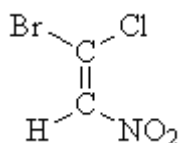
цис- Бутен-2	-	транс- Бутен-2
Т.пл. 138,9°C		-105,6°C
Т.кип. 3,72°C		1,0°C
d 0.724		0.604
nD-20 1.3946		1.3862

Геометрические изомеры имеют одинаковое химическое строение (одинаковый порядок химической связи), различаясь по пространственному расположению атомов, по конфигурации. Это различие и создает разницу в физических (а также химических свойствах). Геометрические изомеры, в отличие от конформеров, могут быть выделены в чистом виде и существуют как индивидуальные, устойчивые вещества. Для их взаимного превращения необходима обычно энергия порядка 125-170 кДж/моль (30-40 ккал/моль). Эту энергию можно сообщить нагреванием или облучением.

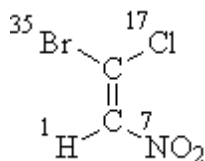
В простейших случаях номенклатура геометрических изомеров не представляет затруднений: цис-формами называют геометрические изомеры, у которых одинаковые заместители лежат по одну сторону от плоскости пи-связи, транс-изомеры имеют одинаковые заместители на разных сторонах от плоскости пи-связи. В более сложных случаях применяется Z,E-номенклатура. Ее главный принцип: для обозначения конфигурации указывают цис- (Z, от немецкого Zusammen - вместе) или транс- (E, от немецкого Entgegen - напротив) расположение старших заместителей при двойной связи.

В Z,E-системе старшими считаются заместители с большим атомным номером. Если атомы, непосредственно связанные с ненасыщенными углеродами, одинаковы, то переходят ко "второму слою", в случае необходимости - к "третьему слою" и т.д.

Рассмотрим применение правил Z,E-номенклатуры на двух примерах.

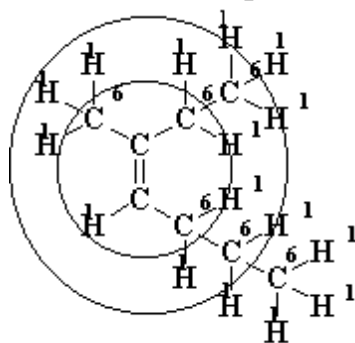


Начнем с формулы I, где все решается атомами "первого слоя". Расставив их атомные номера, получим, что старшие заместители каждой пары (бром в верхней части формулы и азот в нижней) находятся в транс-положении, отсюда следует стереохимическое обозначение E:



E-1-бром-1-хлор-2-нитроэтен

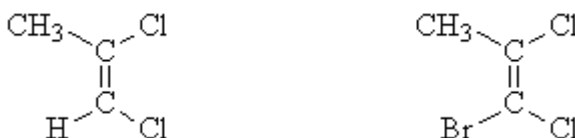
Для определения стереохимического обозначения структуры II необходимо искать различие в "высших слоях". По первому слою группы  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$  не отличаются. Во втором слое у группы  $\text{CH}_3$  сумма атомных номеров равна трем (три атома водорода), у групп  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_3\text{H}_7$  - по 8. Значит, группа  $\text{CH}_3$  не рассматривается - она младше двух других. Таким образом, старшие группы - это  $\text{C}_2\text{H}_5$  и  $\text{C}_3\text{H}_7$ , они находятся в цис-положении; стереохимическое обозначение Z.



Z-3-метилгептен-3

Если бы понадобилось определить, какая группа старше -  $\text{C}_2\text{H}_5$  или  $\text{C}_3\text{H}_7$ , пришлось бы перейти к атомам "третьего слоя", сумма атомных номеров в этом слое для обеих групп оказались бы соответственно равными 3 и 8, т.е.  $\text{C}_3\text{H}_7$  старше, чем  $\text{C}_2\text{H}_5$ . В более сложных случаях определения старшинства надо учитывать дополнительные условия, как-то: атом, связанный двойной связью, считается дважды, связанный тройной - трижды; из числа изотопов старше более тяжелый (дейтерий старше водорода) и некоторые другие.

Отметим, что обозначения Z не являются синонимами цис-обозначений, как и обозначения E не всегда соответствуют расположению транс-, например:



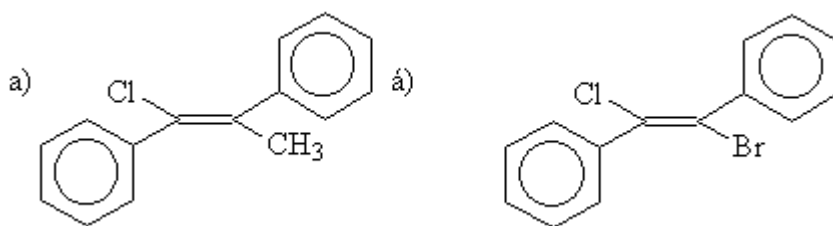
цис-1,2-дихлорпропен-1      цис-1,2-дихлор-1-бромпропен-1

Z-1,2-дихлорпропен-1      E-1,2-дихлор-1-бромпропен-1

Контрольные задачи

1. Бомбикол - феромон (половой аттрактант) тутового шелкопряда - представляет собой E-10-Z-12-гексадекадиен-1. Изобразите его структурную формулу.

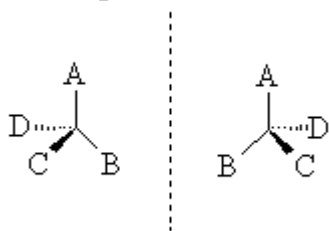
2. Назовите по Z,E-номенклатуре следующие соединения:



### II.3. Оптическая изомерия (энантиомерия)

Среди органических соединений встречаются вещества, способные вращать плоскость поляризации света. Это явление называют оптической активностью, а соответствующие вещества - оптически активными. Оптически активные вещества встречаются в виде пар оптических антиподов - изомеров, физические и химические свойства которых в обычных условиях одинаковы, за исключением одного - знака вращения плоскости поляризации. (Если один из оптических антиподов имеет, например, удельное вращение [ПРИМ.1]  $+20^\circ$ , то другой - удельное вращение  $-20^\circ$ ).

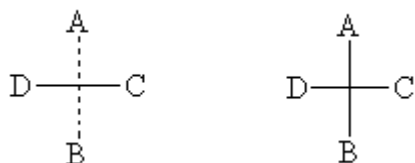
Оптическая изомерия появляется тогда, когда в молекуле присутствует асимметрический атом углерода [ПРИМ.2]; так называют атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Возможны два тетраэдрических расположения заместителей вокруг асимметрического атома. Обе пространственные формы нельзя совместить никаким вращением; одна из них является зеркальным изображением другой:



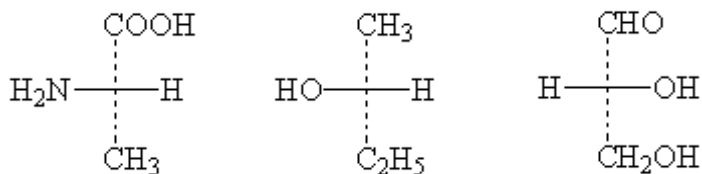
Рассмотренный вид изомерии называют оптической изомерией, зеркальной изомерией или энантиомерией. Обе зеркальные формы составляют пару оптических антиподов или энантиомеров.

### II.4. Проекционные формулы

Для условного изображения асимметрического атома на плоскости пользуются проекционными формулами Э.Фишера. Их получают, проецируя на плоскость атомы, с которыми связан асимметрический атом. При этом сам асимметрический атом, как правило, опускают, сохраняя лишь перекрещивающиеся линии и символы заместителей. Чтобы помнить о пространственном расположении заместителей, часто сохраняют в проекционных формулах прерывистую вертикальную линию (верхний и нижний заместитель удалены за плоскость чертежа), однако часто этого не делают. Ниже приведены различные способы записи проекционной формулы, отвечающей левой модели на предыдущем рисунке:



Приведем несколько примеров проекционных формул:



(+)-аланин (-)-бутанол (+)-глицериновый альдегид

При названиях веществ приведены их знаки вращения: это значит, например, что левовращающий антипод бутанола-2 имеет пространственную конфигурацию, выражаемую именно приведенной выше формулой, а ее зеркальное изображение отвечает правовращающему бутанолу-2. Определение конфигурации оптических антиподов проводится экспериментально [ПРИМ.3].

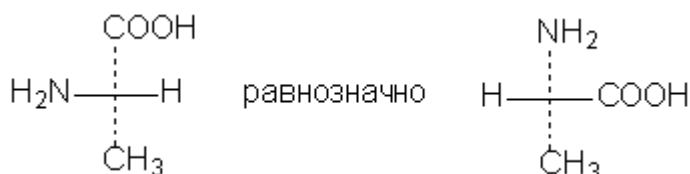
В принципе, каждый оптический антипод может быть изображен двенадцатью (!) различными проекционными формулами - в зависимости от того, как расположена модель при проекции, с какой стороны мы смотрим на нее. Чтобы стандартизировать проекционные формулы, введены определенные правила их написания. Так, главную функцию, если она стоит в конце цепи, принято ставить наверху, главную цепь изображать вертикально.

Для того, чтобы сопоставлять "нестандартно" написанные проекционные формулы, надо знать следующие правила преобразования проекционных формул.

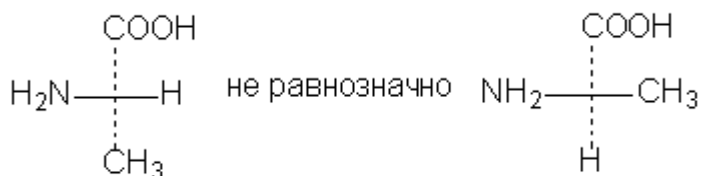
1. Формулы можно вращать в плоскости чертежа на  $180^\circ$ , не меняя их стереохимического смысла:



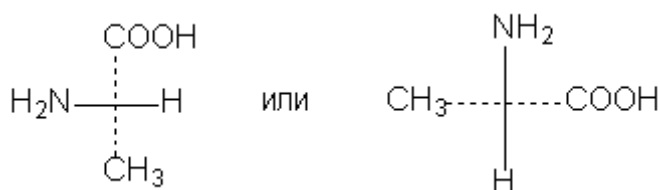
2. Две (или любое четное число) перестановки заместителей у одного асимметрического атома не меняют стереохимического смысла формулы:



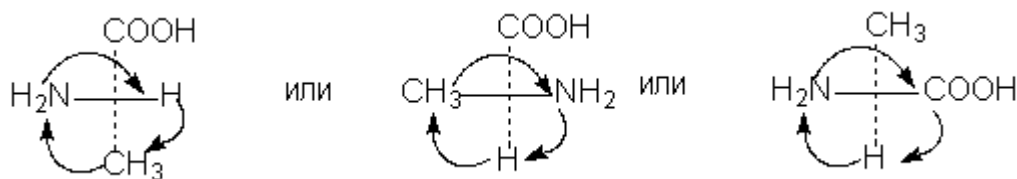
3. Одна (или любое нечетное число) перестановок заместителей у асимметрического центра приводит к формуле оптического антипода:



4. Поворот в плоскости чертежа на  $90^\circ$  превращает формулу в антиподную, если только при этом одновременно не изменить условие расположения заместителей относительно плоскости чертежа, т.е. не считать, что теперь боковые заместители находятся за плоскостью чертежа, а верхний и нижний - перед ней. Если пользоваться формулой с пунктиром, то изменившаяся ориентация пунктира прямо напомнит об этом:



5. Вместо перестановок проекционные формулы можно преобразовывать путем вращения любых трех заместителей по часовой стрелке или против нее; четвертый заместитель при этом положения не меняет (такая операция эквивалентна двум перестановкам):



6. Проекционные формулы нельзя выводить из плоскости чертежа (т.е. нельзя, например, рассматривать их "на просвет" с обратной стороны бумаги - при этом стереохимический смысл формулы изменится).

## II.5. Рацематы

Если в формуле вещества есть асимметрический атом, это отнюдь не означает, что такое вещество будет обладать оптической активностью. Если асимметрический центр возникает в ходе обычной реакции (замещение в группе  $\text{CH}_2$ , присоединение по двойной связи и т.п.), то вероятность создания обеих антиподных конфигураций одинакова. Поэтому, несмотря на асимметрию каждой отдельной молекулы, получающееся вещество оказывается оптически неактивным. Такого рода оптически неактивные модификации, состоящие из равного количества обоих антиподов, называются рацематами [ПРИМ.4].

## II.6. Диастереомерия

Соединения с несколькими асимметрическими атомами обладают важными особенностями, отличающими их от рассмотренных ранее более простых оптически активных веществ с одним центром асимметрии.

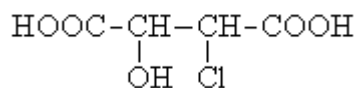
Допустим, что в молекуле некоего вещества имеются два асимметрических атома; обозначим их условно А и Б. Легко видеть, что возможны молекулы со следующими комбинациями:

	(-)	(-)		(-)	(+)
Молекула 1	А	Б	Молекула 3	А	Б
	(+)	(+)		(+)	(-)
Молекула 2	А	Б	Молекула 4	А	Б

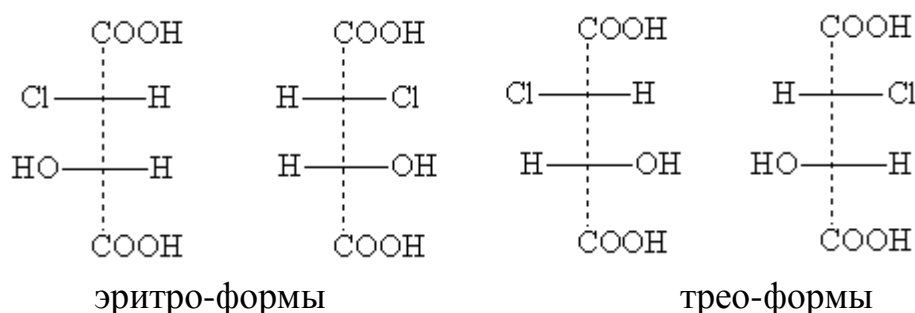
Молекулы 1 и 2 представляют собой пару оптических антиподов; то же самое относится и к паре молекул 3 и 4. Если же сравнивать друг с другом молекулы из разных пар антиподов - 1 и 3, 1 и 4, 2 и 3, 2 и 4, то мы увидим, что перечисленные пары не являются оптическими антиподами: конфигурация одного асимметрического атома у них совпадает, конфигурация другого - не совпадает. Все это пары диастереомеров, т.е. пространственных изомеров, не составляющих друг с другом оптических антиподов.

Диастереомеры отличаются друг от друга не только оптическим вращением, но и всеми другими физическими константами: у них разные температуры плавления и кипения, разные растворимости и др. Различия в свойствах диастереомеров зачастую ничуть не меньше, чем различия в свойствах между структурными изомерами.

Примером соединения рассматриваемого типа может служить хлоряблочная кислота



Ее стереоизомерные формы имеют следующие проекционные формулы:



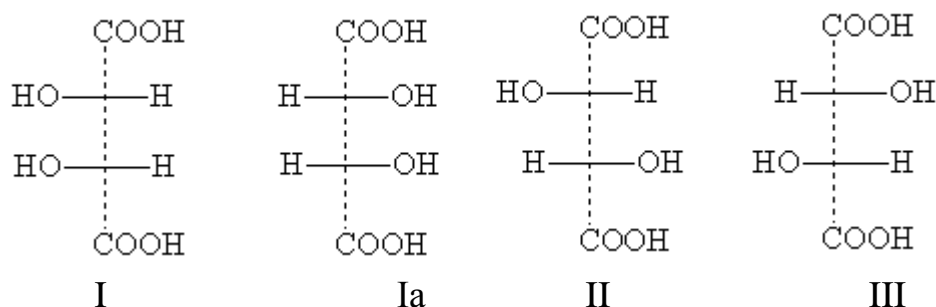
Названия эритро- и трео- происходят от названий углеводов эритрозы и треозы. Эти названия употребляют для указания взаимного положения заместителей у соединений с двумя асимметрическими атомами: эритро-изомерами называют те, у которых два одинаковых боковых заместителя стоят в стандартной проекционной формуле на одной стороне (справа или слева); трео-изомеры имеют

одинаковые боковые заместители на разных сторонах проекционной формулы [ПРИМ.5].

Два эритро-изомера представляют собой пару оптических антиподов, при их смешении образуется рацемат. Парой оптических изомеров являются и трео-формы; они тоже дают при смешении рацемат, отличающийся по свойствам от рацемата эритро-формы. Таким образом, всего существуют четыре оптически активных изомера хлоряблочной кислоты и два рацемата.

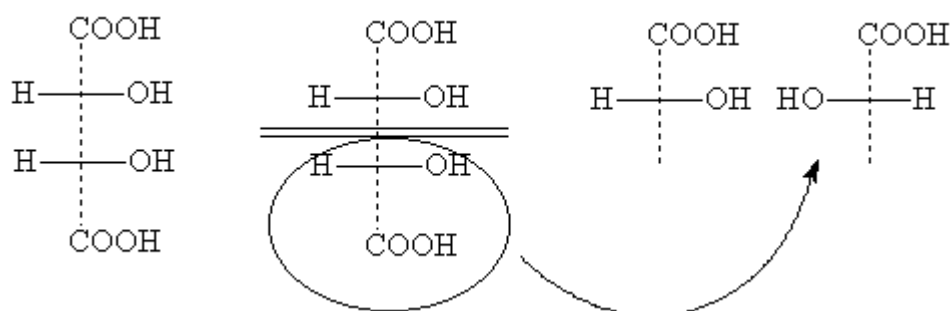
При дальнейшем росте числа асимметрических центров число пространственных изомеров возрастает, причем каждый новый асимметрический центр вдвое увеличивает число изомеров. Оно определяется формулой  $2^n$ , где  $n$  - число асимметрических центров.

Число стереоизомеров может уменьшаться из-за частичной симметрии, появляющейся в некоторых структурах. Примером может служить винная кислота, у которой число индивидуальных стереоизомеров сокращается до трех. Их проекционные формулы:



Формула I идентична с формулой Ia: превращается в нее при повороте на  $180^\circ$  в плоскости чертежа и, следовательно, не изображает нового стереоизомера. Это оптически неактивная модификация - мезо-форма. В отличие от рацемата, который может быть расщеплен на оптические антиподы, мезо-форма принципиально нерасщепляема: каждая ее молекула имеет один асимметрический центр одной конфигурации, второй - противоположной. В итоге происходит внутримолекулярная компенсация вращения обоих асимметрических центров.

Мезо-формы имеются у всех оптически активных веществ с несколькими одинаковыми (т.е. связанными с одинаковыми заместителями) асимметрическими центрами [ПРИМ.6]. Проекционные формулы мезо-форм всегда можно узнать по тому, что их всегда можно разделить горизонтальной линией на две половины, которые по записи на бумаге формально идентичны, в действительности же зеркальны:



Формулы II и III изображают оптические антиподы винной кислоты; при их смешении образуется оптически неактивный рацемат - виноградная кислота.

### II.7. Номенклатура оптических изомеров

Самая простая, наиболее старая, однако и ныне еще употребляемая система номенклатуры оптических антиподов основана на сравнении проекционной формулы называемого антипода с проекционной формулой некоего стандартного вещества, выбранного в качестве "ключа". Так, для альфа-оксикислот и альфа-аминокислот ключом является верхняя часть их проекционной формулы (в стандартной записи):



L-оксикислоты (X = OH) D-оксикислоты (X = OH)

L-аминокислоты (X = NH<sub>2</sub>) D-аминокислоты (X = NH<sub>2</sub>)

Конфигурацию всех альфа-оксикислот, имеющих в стандартно написанной проекционной формуле Фишера гидроксильную группу слева, обозначают знаком L; если же гидроксил расположен в проекционной формуле справа - знаком D [ПРИМ.7].

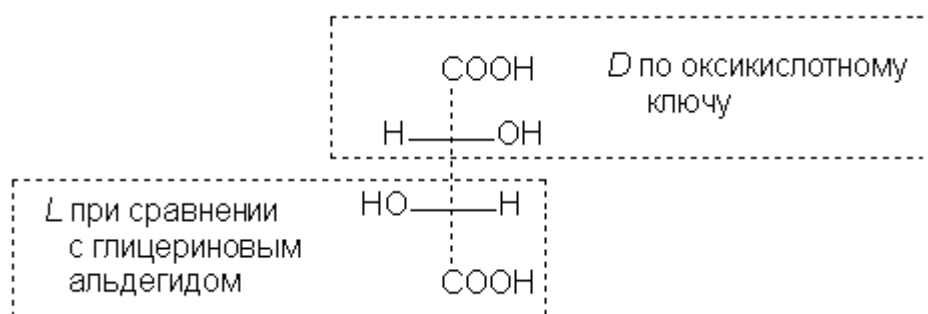
Ключом для обозначения конфигурации сахаров служит глицериновый альдегид:



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

В молекулах сахаров обозначение D- или L- относится к конфигурации нижнего асимметрического центра.

Система D-,L-обозначений имеет существенные недостатки: во-первых, обозначение D- или L- указывает конфигурацию только одного асимметрического атома, во-вторых, для некоторых соединений получаются разные обозначения, в зависимости от того, взят ли в качестве ключа глицериновый альдегид или оксикислотный ключ, например:



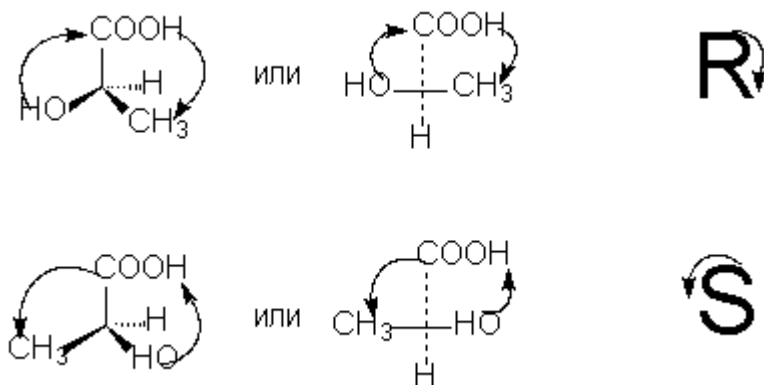


Эти недостатки системы ключей ограничивают ее применение в настоящее время тремя классами оптически активных веществ: сахарами, аминокислотами и оксикислотами. На общее же применение рассчитана "R,S-система Кана, Ингольда и Прелога [ПРИМ.8].

Для определения R- или S-конфигурации оптического антипода необходимо расположить тетраэдр заместителей вокруг асимметрического углеродного атома таким образом, чтобы младший заместитель (обычно это водород) имел направление "от наблюдателя". Тогда если движение при переходе по кругу трех остальных заместителей от старшего к среднему по старшинству и затем к самому младшему происходит против часовой стрелки - это R-изомер (ассоциируется с таким же движением руки при написании буквы R), если по часовой стрелке - это S-изомер (ассоциируется с таким же движением руки при написании буквы S).

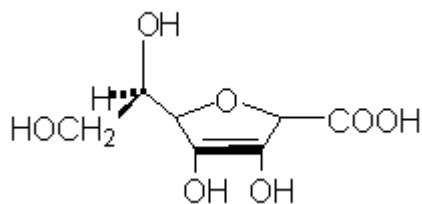
Для определения старшинства заместителей у асимметрического атома используются правила подсчета атомных номеров, уже рассматривавшиеся нами в связи с Z,E-номенклатурой геометрических изомеров (см. [раздел II.2](#)).

Для выбора R,S-обозначений по проекционной формуле необходимо путем четного числа перестановок (не изменяющих, как мы знаем, стереохимического смысла формулы) расположить заместители так, чтобы младший из них (обычно водород) оказался внизу проекционной формулы. Тогда старшинство остальных трех заместителей, падающее по часовой стрелке, соответствует обозначению R, против часовой стрелки - обозначению S [ПРИМ.9]:

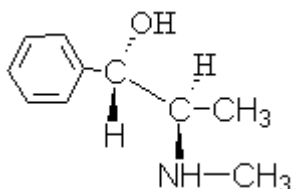


### Контрольные задачи

3. Определите конфигурацию асимметрического центра аскорбиновой кислоты (витамина С) (по R,S-номенклатуре и по сравнению с глицериновым альдегидом):



4. Алкалоид эфедрин имеет формулу:

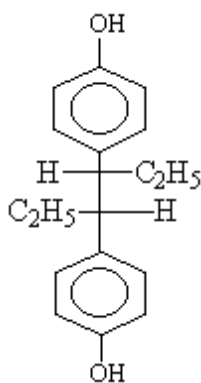


Дайте название этого соединения, используя R,S-номенклатуру.

5. Цистеин - заменимая аминокислота, участвующая в регуляции процессов обмена веществ, представляет собой L-1-амино-2-меркаптопропионовую кислоту. Изобразите его структурную формулу и дайте название по R,S-номенклатуре.

6. Левомецитин (антибиотик широкого спектра действия) представляет собой D(-)-трео-1-пара-нитрофенил-2-дихлорацетиламино-пропандиол-1,3. Изобразите его структуру в виде проекционной формулы Фишера.

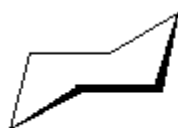
7. Синэстрол - синтетический эстрогенный препарат нестероидного строения. Дайте его название с обозначением стереохимической конфигурации:



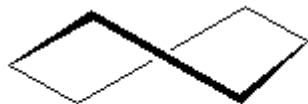
## II.8. Стереохимия циклических соединений

При замыкании цепи углеродных атомов в плоский цикл валентные углы атомов углерода вынуждены отклоняться от своего нормального тетраэдрического значения, причем величина этого отклонения зависит от числа атомов в цикле. Чем больше угол отклонения валентных связей, тем больше должен быть запас энергии молекулы, тем меньше устойчивость цикла. Однако, плоское строение имеет только трехчленный циклический углеводород (циклопропан); начиная с циклобутана молекулы циклоалканов имеют неплоское строение, что понижает "напряжение" в системе.

Молекула циклогексана может существовать в виде нескольких конформаций, в которых сохраняются "нормальные" валентные углы (для упрощения показаны только атомы углерода):



I



II

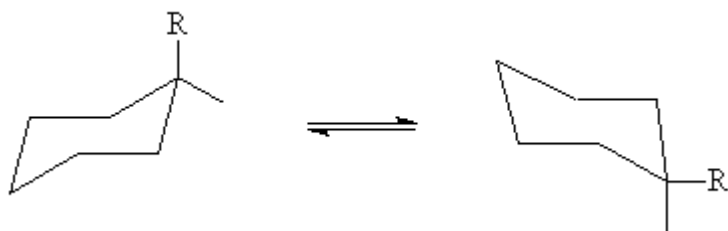


III

Энергетически наиболее выгодной является конформация I - так называемая форма "кресла". Конформация II - "твист" - занимает промежуточное положение: она менее выгодна, чем конформация кресла (из-за наличия в ней заслоненно расположенных атомов водорода), но более выгодна, чем конформация III.

Конформация III - "ванна" - наименее выгодна из трех вследствие значительного отталкивания направленных вверх атомов водорода.

Рассмотрение двенадцати связей С-Н в конформации кресла позволяет разделить их на две группы: шесть аксиальных связей, направленных поочередно то вверх, то вниз, и шесть экваториальных связей, направленных в стороны. В монозамещенных циклогексанах заместитель может находиться либо в экваториальном, либо в аксиальном положении. Эти две конформации обычно находятся в равновесии и быстро переходят друг в друга через конформацию твист:

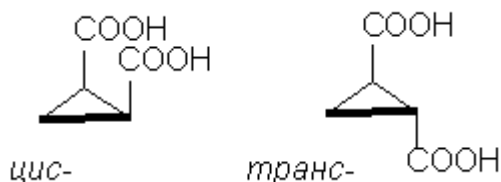


а- е-

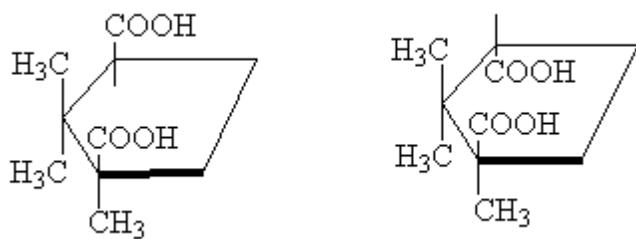
Экваториальная конформация (е) обычно беднее энергией и поэтому более выгодна, чем аксиальная (а).

При появлении в циклах заместителей (боковых цепей) кроме проблемы конформации самого цикла перед исследователем встают и проблемы конфигурации заместителей: так, в случае наличия двух одинаковых или различных заместителей появляются цис-транс-изомеры. Отметим, что говорить о цис-транс-конфигурации заместителей имеет смысл только в приложении к насыщенным малым и средним циклам (до С8): в кольцах с большим числом звеньев подвижность становится уже столь значительной, что рассуждения о цис-или транс-положении заместителей теряют смысл.

Так, классическим примером являются стереоизомерные циклопропан-1,2-дикарбоновые кислоты. Существуют две стереоизомерные кислоты: одна из них, имеющая т.пл. 139 оС, способна образовывать циклический ангидрид и является, следовательно, цис-изомером. Другая стереоизомерная кислота с т.пл. 175 оС, циклического ангидрида не образует; это транс-изомер [ПРИМ.10]:



В таких же отношениях друг с другом находятся две стереоизомерные 1,2,2-триметилциклопентан-1,3-дикарбоновых кислоты. Одна из них, камфорная кислота, т.пл. 187 оС, образует ангидрид и, следовательно, является цис-изомером. Другая - изокамфорная кислота, т.пл. 171 оС, - ангидрида не образует, это транс-изомер:

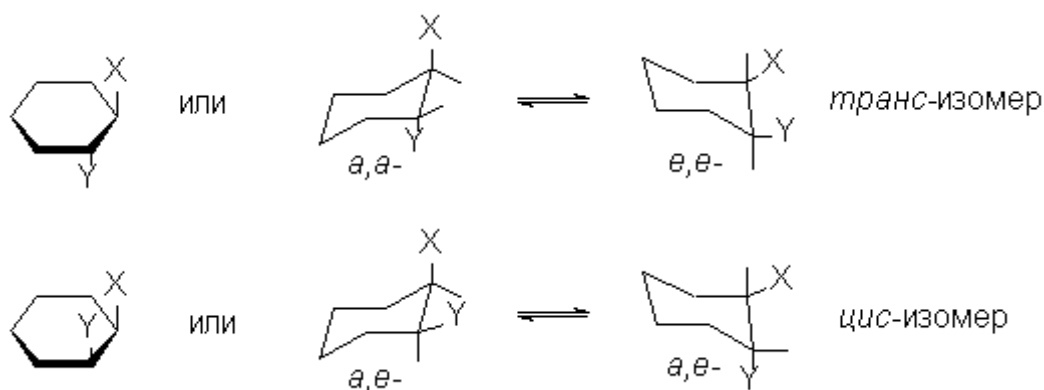


цис- транс-

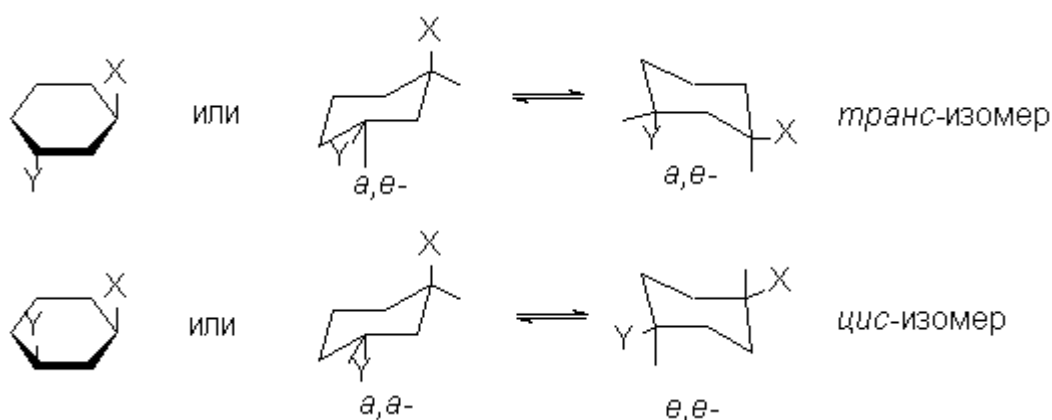
Хотя молекула циклопентана на самом деле неплоская, для наглядности удобно изображать ее в плоском виде, как на приведенном выше рисунке, имея в виду, что в цис-изомере два заместителя находятся по одну сторону цикла, а в транс-изомере - по разные стороны цикла.

Дизамещенные производные циклогексана также могут существовать в цис- или транс-форме:

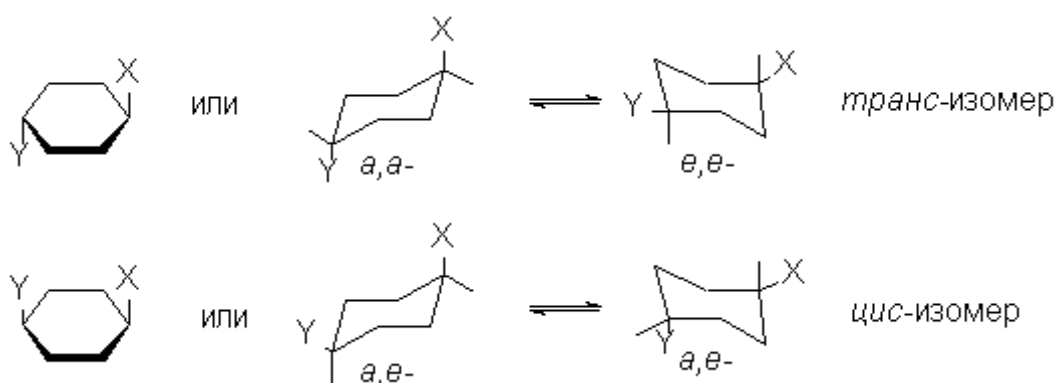
а) 1,2-дизамещенные циклогексаны:



б) 1,3-дизамещенные циклогексаны:



в) 1,4-дизамещенные циклогексаны:

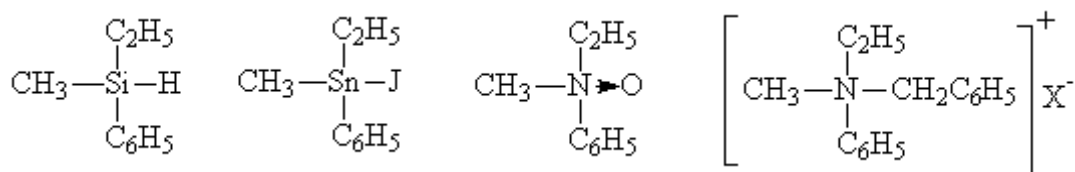


Обратим внимание на то обстоятельство, что понятия цис- и транс- в производных циклогексана относительно: вместо двугранных углов между связями, равных нулю (цис-форма) или 180° (транс-форма) в ряду циклогексана наблюдаются иные углы. Например, у 1,2-замещенных в обеих конфигурациях, как цис-, так и транс-, угол между валентными связями одинаков: он составляет всего 60°, т.е. ближе к истинной цис-форме.

### II.9. Другие типы оптически активных веществ

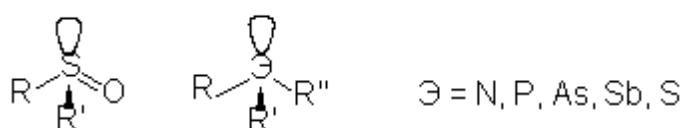
В этом разделе перечислены некоторые другие классы органических соединений, также обладающих оптической активностью (т.е. существующие в виде пар оптических антиподов).

Атом углерода не обладает монополией на создание хиральных центров в молекулах органических соединений. Центром хиральности могут быть также атомы кремния, олова, четырехвалентного азота в четвертичных аммониевых солях и окисях третичных аминов:



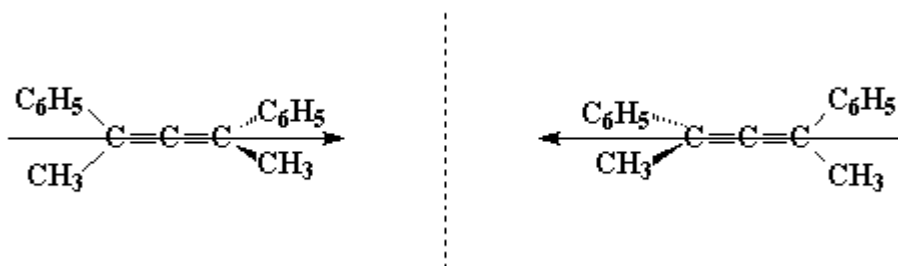
В этих соединениях центр асимметрии имеет тетраэдрическую конфигурацию, как и асимметрический атом углерода. Существуют, однако, и соединения с иной пространственной структурой хирального центра.

Пирамидальную конфигурацию имеют хиральные центры, образованные атомами трехвалентного азота, фосфора, мышьяка, сурьмы, серы. В принципе, центр асимметрии можно считать тетраэдрическим, если в качестве четвертого заместителя принять неподеленную электронную пару гетероатома:



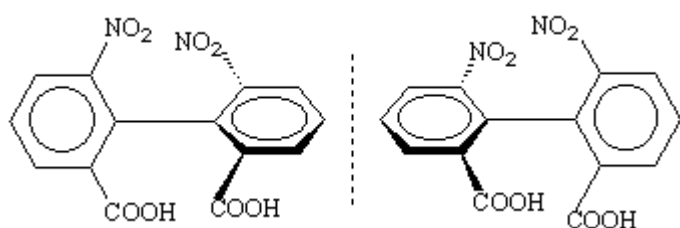
Оптическая активность может возникать и без хирального центра, за счет хиральности структуры всей молекулы в целом (молекулярная хиральность или молекулярная асимметрия). Наиболее характерными примерами являются наличие хиральной оси либо хиральной плоскости.

Хиральная ось возникает, например, в алленах, содержащих различные заместители при  $sp^2$ -гибридных углеродных атомах. Легко видеть, что приведенные ниже соединения являются зеркальными изображениями, а, значит, оптическими антиподами:



Ось хиральности показана на рисунках стрелкой.

Другой класс соединений, имеющих хиральную ось - оптически активные бифенилы, имеющие в орто-положениях объемистые заместители, затрудняющие свободное вращение вокруг С-С связи, соединяющей ареновые кольца:



Хиральная плоскость характеризуется тем, что у нее можно различить "верх" и "низ", а также "правую" и "левую" стороны. Примером соединений с хиральной плоскостью могут служить оптически активный транс-циклооктен и оптически активное производное ферроцена:



## Лекция №4

### Химические связи в органических соединениях

#### План

*Ион, ковалентная, водородная связи.*

*Типы ковалентной связи: координационные (донорно-акцепторные) и полуполярные ковалентные связи,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.*

*Влияние на свойства веществ водородной связи.*

*Характеристика ковалентной связи.*

*Длина связи, направленность в пространстве, полярность, поляризуемость и энергия.*

*Молекулярная рефракция и ее аддитивность.*

В состав большинства органических соединений входит всего лишь несколько основных элементов: углерод, водород, азот, кислород, сера и значительно реже другие элементы. Таким образом, все многообразие органических соединений определяется, с одной стороны, их качественным и количественным составом, а с другой – порядком и характером связей между атомами.

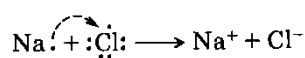
### 1.1 Электроотрицательность элементов

Электроотрицательность атома – это его способность притягивать элементы. Значения электроотрицательности не имеют значимости констант, а показывают лишь относительную способность атомов притягивать электроны сильнее или слабее при образовании с другими атомами.

Атомы, расположенные в ряду электроотрицательности перед углеродом и имеющие значение электроотрицательности меньше чем 2,5, повышают электронную плотность на атоме углерода при образовании связи с ним. Наоборот, атомы, значение электроотрицательности которых превышает 2,5, понижают электронную плотность на атоме углерода при образовании связи.

### 1.2 Ионная связь

Электронная конфигурация для любого атома может образовываться двумя различными способами. Один из них – перенос электронов: атомы одного элемента отдают электроны, которые переходят к атомам другого элемента. В данном случае между этими атомами образуется так называемая *ионная (электровалентная, гетерополярная) связь*:



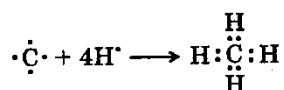
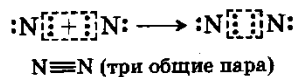
Атом, отдавший электроны, превращается в положительный ион (*катион*); атом, принявший электрон, - в отрицательный ион (*анион*).

Отличительными чертами ионных соединений являются мгновенность протекания реакций, диссоциация и сольватация ионов в водных растворах, высокие температуры плавления и кипения, растворимость в полярных растворителях, электрическая проводимость растворов и расплавов.

Гетерополярная связь возникает между атомами, сильно отличающимися по электроотрицательности.

### 1.3 Ковалентная связь

При взаимодействии атомов, равных или близких по электроотрицательности, переноса электронов не происходит. Образование электронной конфигурации для таких атомов происходит вследствие обобщения двух, четырех или шести электронов взаимодействующими атомами. Каждая из обобщенных пар электронов образует одну *ковалентную (гомеополярную) связь*:



Важнейшими физическими параметрами ковалентной связи являются те, которые характеризуют их симметрию, размеры, электрические и термодимические свойства.

*Длина связи* – это равновесное расстояние между центрами ядер и оно зависит от того, с какими другими атомами они связаны. Так, длина связи С-С в зависимости от окружения изменяется в пределах 0,154 – 0,14 нм.

*Валентные углы* – углы между линиями, соединяющими связываемые атомы. Знание длины связей и валентных углов необходимо для построения правильной пространственной модели, представления о распределении электронной плотности и используется при квантово-химических расчетах.

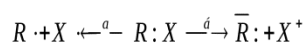
*Энергия разрыва химической связи* – это энергия, затрачиваемая на разрыв этой связи или выделяющаяся при ее образовании в расчете на моль частиц. В случае молекул, содержащих две или более одинаковых связи, различают энергию разрыва одной из этих связей или среднюю энергию разрыва этих связей. Чем выше энергия химической связи, тем прочнее связь. Связь считается прочной, или сильной, если ее энергия превышает 500 кДж/моль, слабой – если ее энергия меньше 100 кДж/моль. Если при взаимодействии атомов выделяется энергия менее 15 кДж/моль, то считается, что химическая связь не образуется, а наблюдается межмолекулярное взаимодействие. Прочность связи обычно уменьшается с увеличением ее длины.

*Полярность химических связей* – характеристика химической связи, показывающая изменение распределения электронной плотности в пространстве вокруг ядер в сравнении с распределением электронной плотности в образующих данную связь нейтральных атомах. Знание полярности связи необходимо для суждения о распределении электронной плотности в молекуле, следовательно, о характере ее реакционной способности.

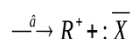
*Поляризуемость связи* выражается в смещении электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы. Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер.

## 1.4 Разрыв связей

Разрыв ковалентной связи между двумя атомами может происходить по-разному:







+В случае *a* каждый атом отделяется с одним электроном, что приводит к образованию частиц, называемых радикалами и обладающих высокой реакционной способностью вследствие наличия неспаренного электрона; такой разрыв называют *гомолитическим расщеплением* связи. В случаях *b* и *в* один атом может удерживать оба электрона, оставляя другой атом без электронов, в результате чего возникают отрицательный и положительный ионы соответственно. Если атомы R и X неидентичны, расщепление может идти по одному из таких путей в зависимости от того, какой атом – R или X – удерживает пару электронов. Такого рода разрывы носят название *гетеролитического расщепления* и приводят к образованию ионной пары.

## Ковалентная химическая связь в органических соединениях

### Классификация ковалентных связей

Для всех органических соединений характерны *ковалентные связи*, образующиеся за счет одной или нескольких общих электронных пар (общей электронной плотности). К свойствам ковалентной связи относятся *насыщаемость* и *направленность*. Насыщаемость связи, или максимальная валентность, означает «способность атомов участвовать в образовании определенного ограниченного числа ковалентных связей и определяет стехиометрический состав молекул». Для органических соединений насыщаемость ограничивается способностью углерода образовывать не более четырех ковалентных связей, поэтому, согласно первому положению теории А. М. Бутлерова, углерод в органических соединениях всегда четырехвалентен. Термин «направленность связи» означает более высокую вероятность образования прочных химических связей в направлении максимального перекрывания атомных орбиталей при их определенной взаимной ориентации. Направленность ковалентной связи определяет пространственную конфигурацию молекул. Для характеристики ковалентной связи используют также следующие параметры:

*Полярность связи (полярная, неполярная).*

*Тип перекрывания АО ( $\sigma$ - и  $\pi$ -связи).*

*Кратность связи (одинарная, двойная, тройная).*

*Длина связи.*

*Энергия связи (прочность).*

*Механизм образования.*

**Полярность связи**

### Определение

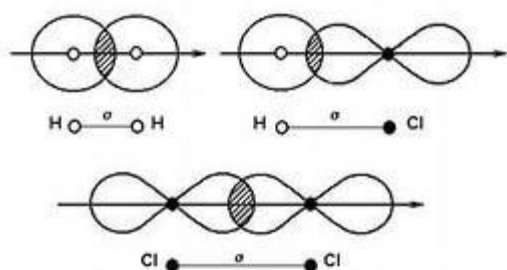
**Полярность ковалентной химической связи** показывает перераспределение электронной плотности вокруг ядер атомов в молекуле в сравнении с распределением электронной плотности в нейтральных атомах, образующих данную связь

*Полярность связи* зависит от видов атомов, образующих связь, и от *эффективных зарядов* на атомах. В органической химии эффективные заряды обозначаются  $+\delta$  и  $-\delta$ . Полярность связи имеет определяющее значение для механизма протекания реакции. *Неполярная связь* образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью. В случае органических соединений связь неполярна, если молекула симметрична относительно этой связи, например

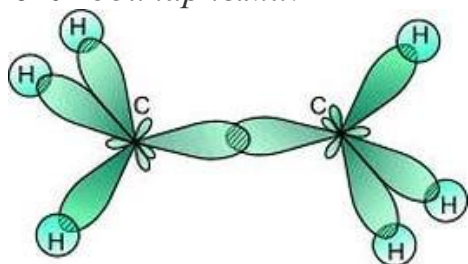
молекула этана  $\text{CH}_3\text{—CH}_3$  и молекула щавелевой кислоты  $\text{COOH—COOH}$  симметричны относительно центральной  $\text{C—C}$ -связи; молекула этилена  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  и молекула 2-бутена  $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$  симметричны относительно  $\text{C=C}$ -связи. При этом положение групп в пространстве (конформация молекулы или пространственная изомерия) мало влияет на полярность связи, но может изменять химические и физические свойства соединения. В молекулах с неполярной связью дипольный момент связи равен нулю. Полярная связь подробно рассматривается в теме «Взаимное влияние атомов в молекулах органических веществ».

Тип перекрывания АО и кратность связи

По типу перекрывания электронных орбиталей ковалентная химическая связь подразделяется на  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Греческие буквы  $\sigma$  и  $\pi$  соответствуют латинским буквам s и p, которые обозначают формы электронных орбиталей атомов, участвующих в образовании  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей соответственно.  $\sigma$ -связь образуется в результате образования одной общей электронной пары (общей электронной плотности) за счет перекрывания электронных орбиталей s-s, s-p или p-p типа.

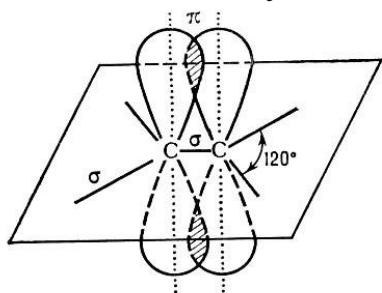


Такие варианты образования связи характерны для простых неорганических соединений. В органических соединениях  $\sigma$ -связь образовывается за счет перекрывания гибридных орбиталей атомов углерода и некоторых других атомов. Так, в молекуле этана все  $\text{C—H}$ -связи образованы за счет перекрывания  $\text{sp}^3$ -гибридных орбиталей с s-орбиталями атома водорода, а связь  $\text{C—C}$  — за счет перекрывания  $\text{sp}^3$ -гибридных орбиталей атомов углерода. В этом случае все связи являются *одинарными*.

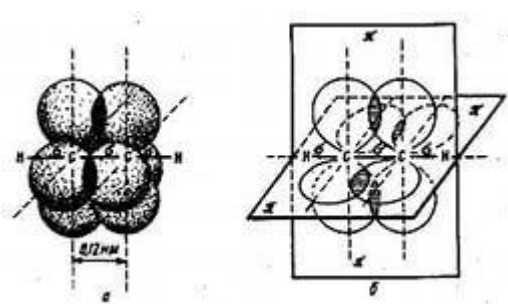


В образовании  $\pi$ -связи в органических веществах принимают участие только p-электроны, перекрываясь в плоскости, перпендикулярной плоскости образующихся  $\sigma$ -связей. В случае одновременного перекрывания двух  $\text{sp}^3$ -гибридных орбиталей и двух p-орбиталей соседних атомов углерода образуется *двойная связь*  $\text{C=C}$ : одна  $\text{C—C}$   $\sigma$ -связь и одна  $\text{C—C}$   $\pi$ -связь. Оба атома углерода  $\text{sp}^2$ -гибридизованы. На схеме  $\sigma$ -связи изображаются прямыми линиями, а  $\pi$ -связь — в виде вытянутых перекрывающихся «восьмерок». Заштрихованные участки означают области общей электронной плотности. Таким образом, в молекуле этена (этилена)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  всего можно выделить пять  $\sigma$ -

связей и одну  $\pi$ -связь, а в молекуле пропена (пропилена)  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$  — всего восемь  $\sigma$ -связей и одну  $\pi$ -связь.



В случае же одновременного перекрывания двух  $sp^3$ -гибридных орбиталей, двух  $p_{xy}$ - и двух  $p_{yz}$ -электронных орбиталей соседних атомов углерода образуется **тройная связь**  $\text{C}\equiv\text{C}$ : одна  $\text{C-C}$   $\sigma$ -связь и две  $\text{C-C}$   $\pi$ -связи. При образовании тройной связи оба атома углерода  $sp$ -гибридизованы. Таким образом, в молекуле этина (ацетилена)  $\text{CH}\equiv\text{CH}$  всего можно выделить три  $\sigma$ -связи и две  $\pi$ -связи, а в молекуле пропина  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$  — пять  $\sigma$ -связей и две  $\pi$ -связи.



Одинарные, двойные и тройные связи в молекулах химических веществ называют кратными связями.

Длина, прочность и энергия связи

Ковалентные химические связи в молекулах органических соединений характеризуются двумя взаимосвязанными параметрами: длиной и прочностью (энергией связи). Сравнение этих характеристик приведено в следующей таблице.

Кратность связи	Межъядерное расстояние (длина связи), Å	Энергия связи, кДж/моль
Одинарная (C-C)	1,54	348
Двойная (C=C)	1,34	614
Тройная (C≡C)	1,20	839

Как видно из таблицы, самой короткой и самой прочной является тройная связь. Однако в этом случае речь идет о полном разрушении (разрыве) связи. Если

же говорить о химической активности вещества, то есть о возможности разрыва только одной из связей ( $\sigma$  или  $\pi$ ), то необходимо сравнивать характерные особенности  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей по-отдельности:

Самой прочной является  $\sigma$ -связь, ее энергия составляет 82,3 кДж. Это связано, во-первых, с более эффективным осевым перекрыванием АО при образовании молекулярной орбитали (МО), а во-вторых, с тем, что  $\sigma$ -электроны находятся непосредственно между ядрами связываемых атомов. Энергия  $\pi$ -связи составляет 63,3 кДж.

$\pi$ -электроны, находясь вне межъядерного пространства, более подвижны, чем  $\sigma$ -электроны, поэтому  $\pi$ -связь более поляризована, чем  $\sigma$ -связь.

Вокруг  $\sigma$ -связи возможно внутримолекулярное вращение атомов, в то время как вокруг  $\pi$ -связи такое вращение невозможно.

**Механизмы образования химических связей**

Под механизмом образования ковалентной полярной связи понимают способ образования общей электронной пары в молекуле. Существует два принципиальных механизма — обменный и донорно-акцепторный.

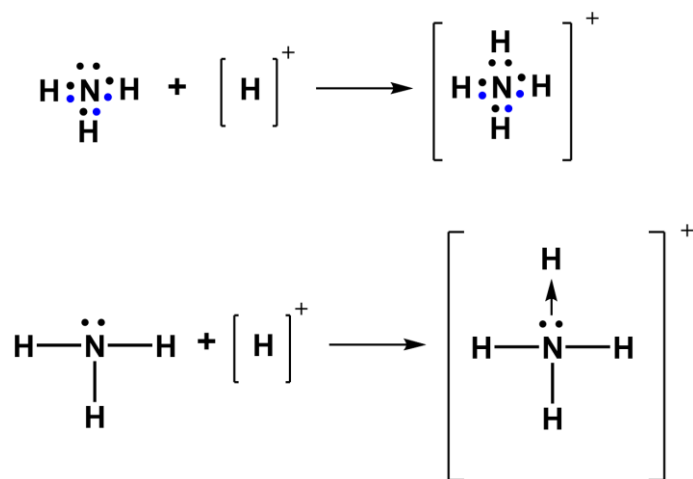
**Определение**

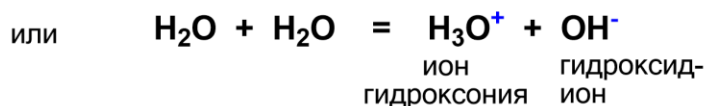
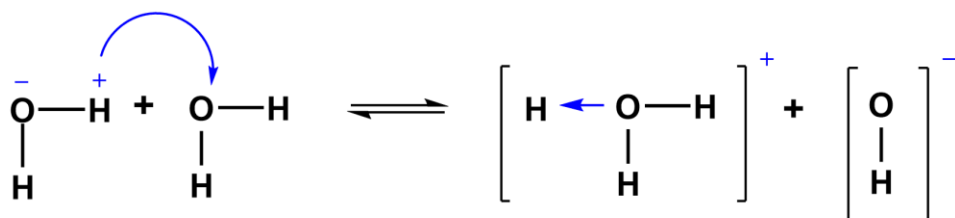
**Обменный механизм** — оба атома, образующие химическую связь, отдают на ее образование по одному валентному электрону в соответствии с правилом октета.

**Определение**

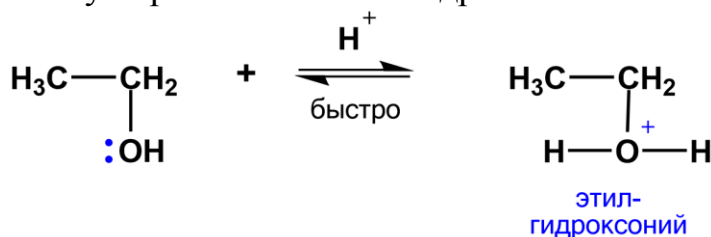
**Донорно-акцепторный механизм** — один из атомов, образующих связь, является донором электронной пары (то есть имеет избыточный отрицательный заряд), другой атом, обладая положительным зарядом, является акцептором и предоставляет свободную электронную орбиталь для образования связи.

Примером реализации донорно-акцепторного механизма является механизм образования иона аммония или иона гидроксония:





Примером образования донорно-акцепторной связи в органических соединениях является механизм протонирования спиртов, который аналогичен механизму образования иона гидроксония:



### Определение

Ковалентная связь, образующаяся за счет электронной пары, принадлежащей одному из атомов, называется **донорно-акцепторной**.

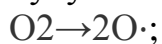
Гомолитический и гетеролитический разрыв химической связи

В зависимости от внешних условий и от энергии связи ковалентная химическая связь может разрываться двумя способами: гомолитически и гетеролитически.

### Определение

**Гомолитический разрыв связи** — это такой разрыв, в результате которого каждый атом получает неспаренный электрон и образуются две частицы, имеющие сходное электронное строение — свободные радикалы.

Гомолитический разрыв характерен для неполярных или слабополярных молекул и требует большого количества энергии. Например, в результате грозового разряда из молекулы кислорода образуется два свободных радикала  $\text{O}\cdot$ , каждый из которых присоединяется к следующей молекуле кислорода и образует молекулу озона:



Образующиеся радикалы, имеющие неспаренный электрон, обладают высокой реакционной способностью, поэтому химические процессы, протекающие с участием таких частиц, часто носят «цепной» характер, их трудно контролировать, а в результате реакции получается набор продуктов замещения. Так, при хлорировании метана продуктами замещения являются хлорметан  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , дихлорметан  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , хлороформ  $\text{CHCl}_3$  и четыреххлористый углерод  $\text{CCl}_4$ . Реакции с участием свободных радикалов протекают по обменному механизму образования химических связей.

В силу своей высокой реакционной способности свободные радикалы могут оказывать негативное воздействие на организм человека, разрушая клеточные мембраны, воздействуя на ДНК и вызывая преждевременное старение. Эти процессы связаны, в первую очередь, с пероксидным окислением липидов, то есть разрушением структуры полиненасыщенных кислот, образующих жир внутри клеточной мембраны.

### **Определение**

**Гетеролитический разрыв связи** — это такой разрыв, при котором электронная пара остается у более электроотрицательного атома и образуются две заряженные частицы — ионы: катион (положительный) и анион (отрицательный).

В химических реакциях эти частицы выполняют функции «**нуклеофилов**» («фил» — от гр. *любить*) и «**электрофилов**», образуя химическую связь с партнером по реакции по донорно-акцепторному механизму. Частицы-нуклеофилы предоставляют электронную пару для образования новой связи. Другими словами, нуклеофил — электроноизбыточный химический реагент, способный взаимодействовать с электронодефицитными соединениями. Примерами нуклеофилов являются любые анионы ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и др.), а также соединения, имеющие неподеленную электронную пару ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

## **Лекция 5**

### **Теория ковалентной связи.**

#### **План**

*Теория ковалентной связи.*

*Атомный и молекулярные орбитали.*

*Электронное положение в атоме.*

*Квантовые числа. Образование химической связи.*

*Валентные связи и методы молекулярных орбиталей.*

В слове "ковалентная" приставка "ко-" означает "совместное участие". А "валента" в переводе на русский – сила, способность. В данном случае имеется в виду способность атомов связываться с другими атомами.

При образовании ковалентной связи атомы объединяют свои электроны как бы в общую "копилку" – *молекулярную орбиталь*, которая формируется из атомных оболочек отдельных атомов. Эта новая оболочка содержит по возможности *завершенное* число электронов и заменяет атомам их собственные незавершенные атомные оболочки.

Рассмотрим возникновение ковалентной связи на примере образования молекулы водорода из двух атомов водорода (рис. 3-1). Этот процесс уже является типичной *химической реакцией*, потому что из одного вещества (атомарного водорода) образуется другое – молекулярный водород. Внешним признаком энергетической выгоды этого процесса является выделение большого количества теплоты.

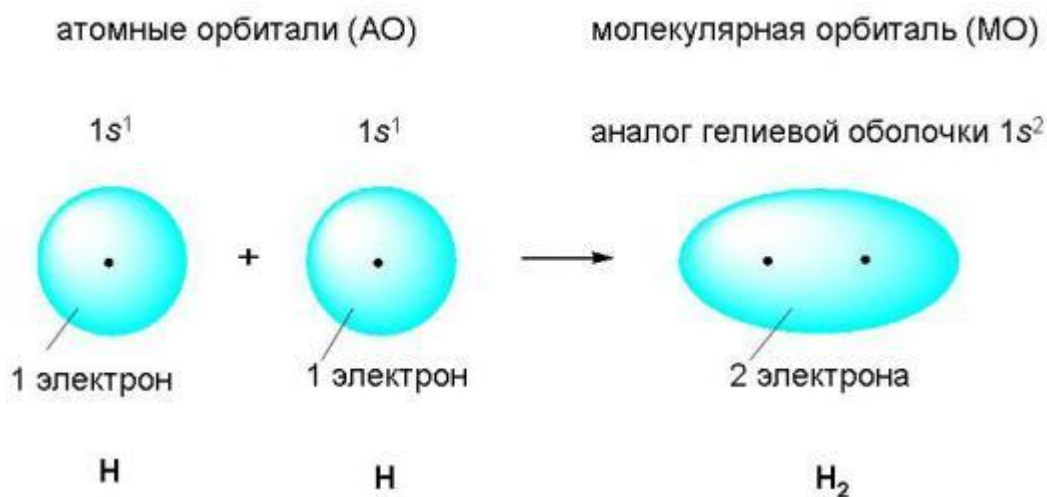


Рис 3-1. Возникновение ковалентной связи при образовании молекулы водорода из двух атомов водорода. Электронные оболочки атомов водорода (с одним s-электроном у каждого атома) сливаются в общее электронное облако (молекулярную орбиталь), где оба электрона "обслуживают" ядра независимо от того, "свое" это ядро или "чужое".

Когда электронные оболочки двух атомов водорода сближаются и образуют новую, теперь уже *молекулярную* электронную оболочку (рис. 3-1), эта новая оболочка подобна *завершенной* электронной оболочке атома благородного газа гелия ( $1s^2$ ).

Завершенные оболочки, как мы помним, устойчивее незавершенных. Таким образом, суммарная энергия новой системы – молекулы водорода – оказывается гораздо ниже суммарной энергии двух несвязанных атомов водорода. Избыток энергии при этом выделяется в виде теплоты.

Минимум энергии молекулы отвечает определенному расстоянию между ядрами атомов водорода (рис. 3-2). Если атомы в молекуле с помощью внешней силы сдвинуть еще ближе, то в действие вступает мощное отталкивание между одноименно заряженными ядрами атомов и общая энергия системы начинает возрастать. Это невыгодно системе, поэтому длина связи представляет собой строго определенное, равновесное значение. Для молекулы водорода равновесная длина химической связи составляет 0,74 ангстрема ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ см}$ ), как это видно на рис. 3-2.

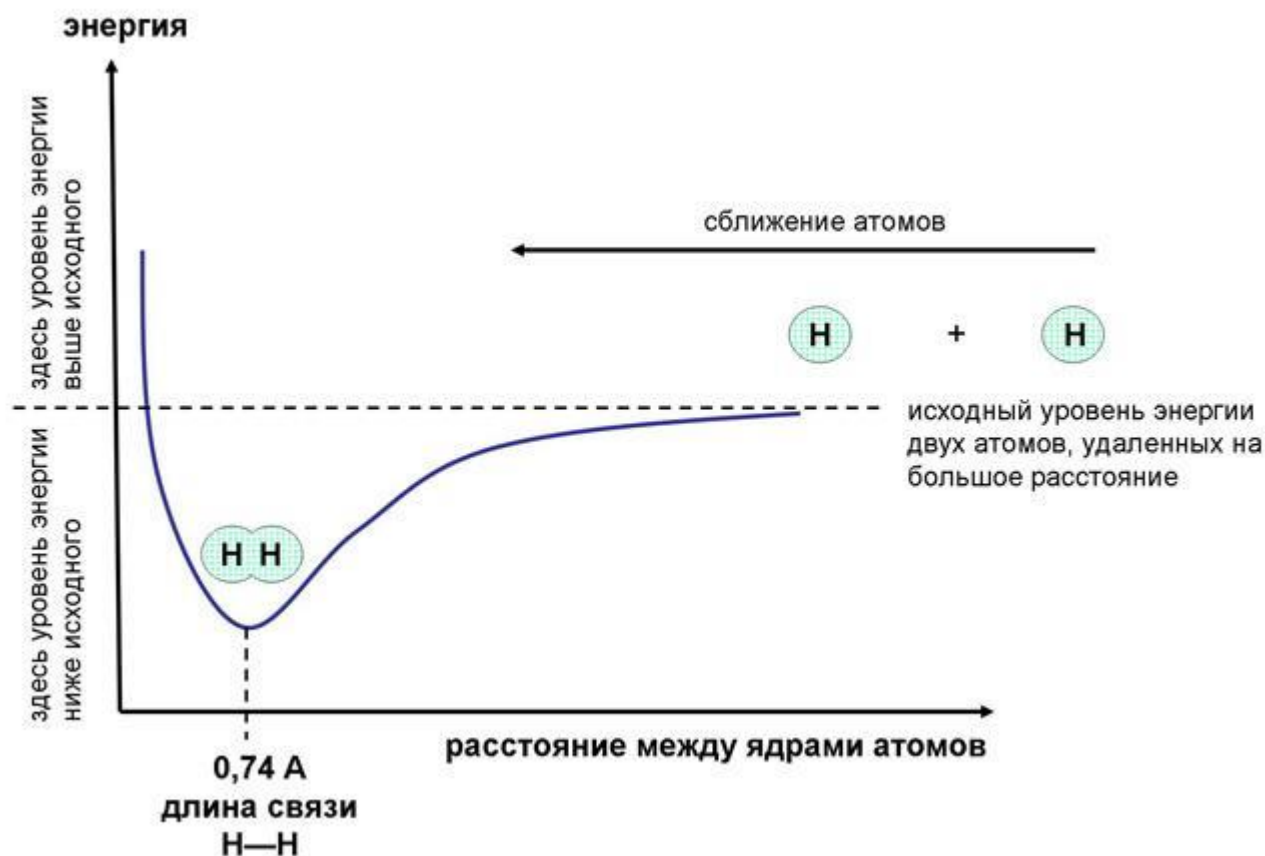


Рис. 3-2. Кривая изменения потенциальной энергии при взаимодействии двух атомов водорода с образованием молекулы водорода.

В образовавшейся системе из двух водородных атомов каждое ядро обслуживается двумя электронами. В новой (молекулярной) оболочке уже невозможно различить, какой из электронов ранее принадлежал тому или другому атому. Принято говорить, что электроны *обобществлены*. Поскольку оба ядра претендуют на пару электронов в равной степени, электронная плотность сосредоточена как вокруг ядер, так и в пространстве между атомами (это показано на рис. 3-3).

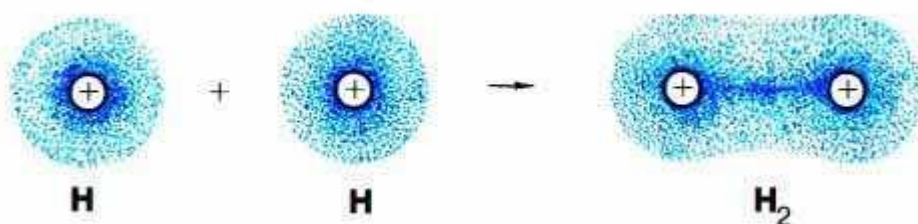
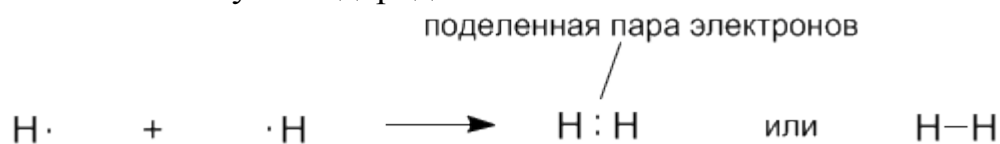


Рис. 3-3. Другой способ изображения атомных и молекулярной орбиталей: густота точек отражает "электронную плотность", то есть вероятность нахождения электрона в какой-либо точке пространства около ядер атомов водорода. Видно, что значительная электронная плотность сосредоточена в пространстве между двумя ядрами в молекуле водорода.

На рисунках 3-1 и 3-3 вы видите очень детальное изображение ковалентной связи. На практике используют более простые способы. Например, американский химик Дж. Льюис в 1916 году предложил обозначать электроны *точками* рядом с



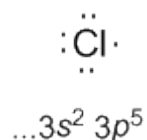
символами элементов. Одна точка обозначает один электрон. В этом случае образование молекулы водорода из атомов записывается так:



Оказалось, что формулы Льюиса имеют глубокий химический смысл. Мы видим, что связь между атомами водорода обозначается парой электронов. Как предположил Льюис, именно *пара электронов* позволяет образовать ковалентную связь. Впоследствии это предположение подтвердилось квантовой теорией.

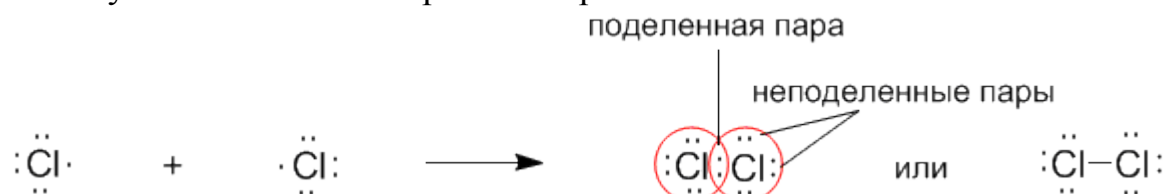
*Ковалентной связью называется связывание атомов с помощью общих (поделенных между ними) электронных пар.*

Рассмотрим связывание двух атомов хлора  ${}_{17}\text{Cl}$  (заряд ядра  $Z = 17$ ) в двухатомную молекулу с позиций строения электронных оболочек хлора. Для этого запишем формулу Льюиса для атома хлора и конфигурацию его внешней электронной оболочки:



На внешнем электронном уровне хлора содержится  $s^2 + p^5 = 7$  электронов. Поскольку электроны нижних уровней не принимают участия в химическом взаимодействии, точками мы обозначили только электроны *внешнего*, третьего уровня. Эти внешние электроны (7 штук) можно расположить в виде трех электронных пар и одного неспаренного электрона.

После объединения атомов в молекулу из двух неспаренных электронов атомов получается новая электронная пара:



При этом каждый из атомов хлора оказывается в окружении ОКТЕТА электронов. В этом легко убедиться, если обвести кружком любой из атомов хлора.

Ковалентную связь образует только пара электронов, находящаяся между атомами. Она называется *поделенной парой*. Остальные пары электронов называют *неподеленными парами*. Они заполняют оболочки и не принимают участие в связывании.

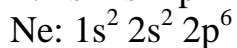
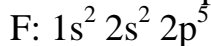
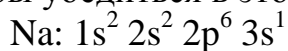
Льюис не только предложил теорию ковалентной связи, но и первым сформулировал правило октета-дублета, которым мы уже пользовались в прошлой главе для объяснения устойчивости атомов. Это правило применительно к химическим связям можно сформулировать так:

*атомы образуют химические связи в результате обобществления такого количества электронов, чтобы приобрести электронную конфигурацию, подобную завершенной электронной конфигурации атомов благородных элементов.*

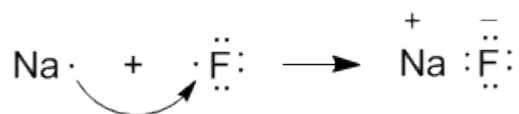
Два атома водорода, объединившись в молекулу, приобрели “завершенную” молекулярную оболочку, подобную завершенной электронной оболочке атома благородного газа гелия ( $1s^2$ ). Атомы хлора в молекуле приобрели молекулярную оболочку, похожую на завершенную оболочку атома аргона ( $\dots 3s^2 3p^6$ ).

Познакомимся теперь с ионной связью. Как ни удивительно, она ничем принципиально не отличается от ковалентной связи. Движущей силой ее образования является все то же стремление атомов к октетной оболочке. Но в ряде случаев такая “октетная” оболочка может возникнуть только при передаче электронов от одного атома к другому. Поэтому ионная связь, в отличие от ковалентной, возникает только между атомами разного вида.

Рассмотрим конкретный пример: реакцию между атомами натрия ( $Z = 11$ ) и фтора ( $Z = 9$ ). При образовании связи между ними оба элемента приобретают внешнюю электронную оболочку благородного газа неона ( $Z = 10$ ). Для того, чтобы убедиться в этом, надо записать электронные формулы всех трех элементов:



В электронных формулах нам важны только электронные конфигурации внешних уровней (они подчеркнуты). Запишем реакцию с помощью формул Льюиса:



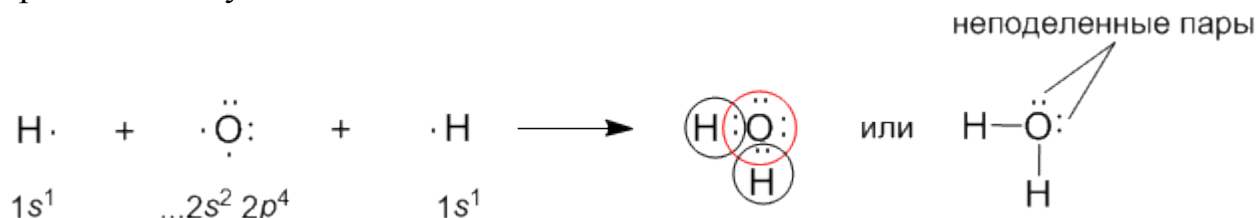
Натрий, отдав фтору свой  $3s^1$ -электрон, становится ионом  $\text{Na}^+$  и остается с заполненной  $2s^2 2p^6$  оболочкой, что отвечает электронной конфигурации атома неона. Точно такую же электронную конфигурацию приобретает атом F, приняв один электрон, отданный натрием. Теперь это ион  $\text{F}^-$ . Разумеется, при этом ионы  $\text{F}^-$  и  $\text{Na}^+$  продолжают оставаться все теми же элементами фтором и натрием, потому что никакие электронные переходы не могут изменить природу элемента – число протонов в его ядре.

Теперь в дополнение к ковалентной составляющей химической связи в молекуле  $\text{Na}^+:\text{F}^-$  добавляется еще и электростатическое притяжение между ионами натрия и фтора. Это увеличивает прочность химической связи. Однако ковалентная составляющая (стремление к октету) продолжает играть большую роль и в ионных соединениях.

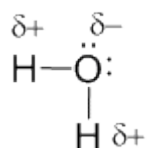
Полярная ковалентная связь занимает промежуточное положение между чисто ковалентной связью и ионной связью. Так же, как и ионная, она может возникнуть между двумя атомами разных видов. В полярной ковалентной связи электроны смещаются от атома к атому не так сильно, как в ионной. Это происходит тогда, когда атомам энергетически невыгодно далеко “отпускать” свои собственные электроны, отданные в общую “копилку” – молекулярную орбиталь. Если электроны слишком далеко сдвинутся к одному из атомов, молекулярная орбиталь перестанет быть похожей на “октетную”. В то же время у разных атомов

разные донорные и акцепторные свойства, поэтому связывающая электронная пара не располагается точно посередине между ядрами, как в ковалентной связи.

В качестве примера рассмотрим образование воды в реакции между атомами водорода ( $Z = 1$ ) и кислорода ( $Z = 8$ ). Для этого удобно сначала записать электронные формулы для внешних оболочек водорода ( $1s^1$ ) и кислорода ( $\dots 2s^2 2p^4$ ). Затем на помощь приходят формулы Льюиса, которые наглядно показывают, как образуются “завершенные” электронные оболочки рядом с атомами водорода и кислорода в молекуле воды:



Оказывается, для этого необходимо взять именно два атома водорода на один атом кислорода. Однако природа такова, что акцепторные свойства атома кислорода выше, чем у атома водорода (о причинах этого чуть позже). Поэтому связывающие электронные пары в формуле Льюиса для воды слегка смещены к ядру атома кислорода. Связь в молекуле воды – полярная ковалентная, а на атомах появляются частичные положительные и отрицательные заряды.



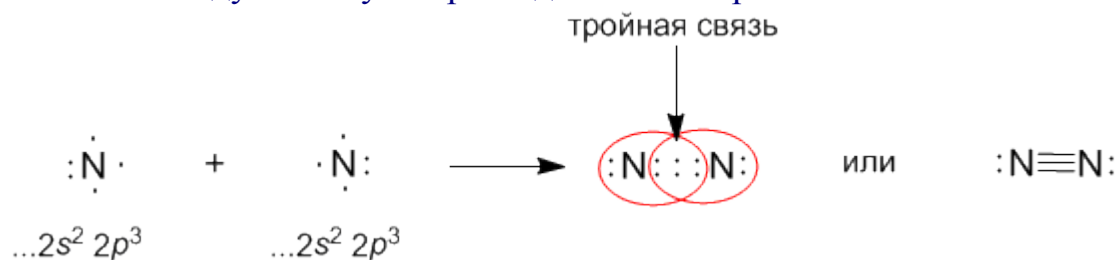
О том, как предсказать акцепторные свойства атомов и где проходит “граница” между полярной ковалентной и ионной связями мы поговорим в параграфе 3.4.

По теории Льюиса и правилу октета связь между атомами может осуществляться не обязательно одной, но и *двумя* и даже *тремя* поделенными парами, если этого требует правило октета. Такие связи называются *двойными* и *тройными*. Например, только что рассмотренный нами кислород может образовывать двухатомную молекулу с октетом электронов у каждого атома только тогда, когда между атомами помещаются две поделенные пары:



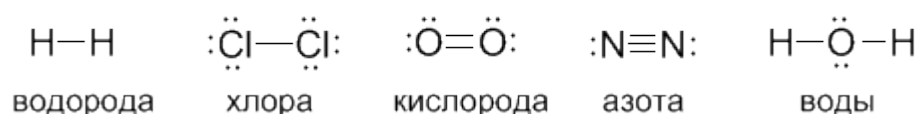
**\*\*** В специальной главе, посвященной элементу кислороду, мы еще раз вернемся к вопросу о том, как правильно изображать связь в его молекуле. А пока (в первом приближении) можно остановиться на приведенной выше формуле с двойной связью.

Атомы азота ( $\dots 2s^2 2p^3$  на последней оболочке) также связываются в двухатомную молекулу, но для организации октета электронов им требуется расположить между собой уже три поделенные пары:



В настоящее время принято изображать электронные пары (то есть химические связи) между атомами *черточками*. Каждая черточка – это поделенная пара электронов. В этом случае уже знакомые нам молекулы выглядят так:

Структурные формулы молекул:



Формулы с черточками между атомами называются *структурными формулами*. Чаще в структурных формулах не изображают неподеленные пары электронов, но в ряде случаев (мы столкнемся с ними при обсуждении донорно-акцепторных связей) неподеленные пары играют важную роль.

Структурные формулы очень хороши для изображения молекул: они четко показывают – как атомы связаны между собой, в каком порядке, какими связями.

*Связывающая пара электронов в формулах Льюиса – то же самое, что одна черточка в структурных формулах.*

Двойные и тройные связи имеют общее название – *кратные связи*. О молекуле азота говорят, что она имеет *порядок связи*, равный трем. В молекуле кислорода порядок связи равен двум. Порядок связи в молекулах водорода и хлора – один. У водорода и хлора уже не кратная, а простая связь.

*Порядок связи – это число обобществленных поделенных пар между двумя связанными атомами. Порядок связи выше трех не встречается.*

Таблица 3-1. Длины и прочности связей между атомами азота в различных соединениях.

Связь	Длина связи в ангстремах $1\text{A} = 10^{-8}\text{ см}$	Прочность связи в кДж на одинаковое число молекул
Простая N–N	1,45	58,5
Двойная N=N	1,25	456
Тройная N≡N	1.098	945

**\*\* Рассмотрим данные по длинам и прочностям связей между атомами азота в различных его соединениях. В таблице 3-1 длины связей приведены в специальных единицах – ангстремах ( $1\text{Å} = 10^{-8}\text{см}$ ). Относительную прочность связей можно оценить по энергии, которая необходима для разрыва связей между атомами азота в разных соединениях. Эта энергия дается для одинакового числа молекул таких соединений. Чем выше кратность связи, тем она короче и прочнее.**

*Чем выше порядок связи, тем прочнее связаны между собой атомы и тем короче сама связь.*

### **Задачи.**

3.1. Исходя из строения атомов  ${}_6\text{C}$ ,  ${}_1\text{H}$  и правила октета, составьте формулу Льюиса для соединения этих двух элементов, в составе которого 1 атом углерода. Нарисуйте для него структурную формулу.

3.2. Напишите (с указанием величины и знака заряда) символы ионов натрия, кислорода, фтора, магния, алюминия, электронные оболочки которых такие же, как у благородного газа неона.

3.3. Напишите электронные формулы внешних электронных уровней атомов  ${}_{13}\text{Al}$  и  ${}_{17}\text{Cl}$ . Один атом алюминия и три атома хлора дают соединение, в котором атомы этих элементов приобретают завершённые оболочки инертных газов. Какие это инертные газы? Напишите формулу Льюиса соединения между алюминием и хлором. Нарисуйте для него структурную формулу.

3.4. Составьте формулу Льюиса для соединения, включающего один атом  ${}_{20}\text{Ca}$  и два атома  ${}_9\text{F}$ . Сколько связывающих (поделенных) и несвязывающих (неподеленных) электронных пар в этом соединении? Какова его структурная формула?

3.5. Исходя из электронного строения атомов и правила октета, составьте формулы Льюиса для соединений, состоящих: а) из двух атомов  ${}_6\text{C}$  и четырех атомов  ${}_1\text{H}$ ; б) из двух атомов  ${}_6\text{C}$  и двух атомов  ${}_1\text{H}$ . Каковы кратности связей между атомами углерода в этих двух соединениях? Нарисуйте их структурные формулы (первое из них называется этилен, второе – ацетилен).

3.6. По структурным формулам составьте формулы Льюиса с указанием всех неподеленных электронных пар:



## **Лекция №6**

### **Фазовое строение органической соединения**

#### **План**

*Элементы стереохимии. Структурные и фазовые изомеры. Поворачивание, изомерия алленов и азотистых веществ. Атропоизомерия. Функциональные группы и их изомерия. Метамерия. Динамическая изомерия: таутомерия и основы конформационной изомерии. Конфигурация и конформация. Виды таутомерии. Молекулярная асимметрия.*

Современная органическая химия немыслима без представлений о пространственном строении молекул и его влиянии на ход химических реакций, что составляет предмет стереохимии. В стереохимии используются определенные способы изображения молекул, а также стереохимическая коменклатура. Цель настоящего пособия - познакомить читателя с основными понятиями, которыми оперирует стереохимия. Элементарные сведения по стереохимии изложены в разделах I-IX. В разделе X помещен дополнительный материал, знание которого также поможет успешному изучению курса органической химии.

## I. Элементы симметрии.

Для описания пространственного строения молекул важно знание элементов симметрии. Термин "симметрия" интуитивно понятен. Обычно это слово ассоциируется с огрненным камнем, архитектурным сооружением и т.п. Симметричный объект содержит один или несколько элементов симметрии, для которых можно дать строгое математическое определение. Ниже приведены простейшие сведения об элементах симметрии.

### Центр симметрии (центр инверсии), $i$

Центром симметрии объекта называется точка  $i$ , удовлетворяющая следующим условиям. Для любой точки  $A$ , принадлежащей объекту, всегда найдется точка  $A'$ , также принадлежащая данному объекту такая, что:  
 а) точки  $A$ ,  $i$ ,  $A'$  лежат на одной прямой;  
 б) точки  $A$  и  $A'$  равноудалены от точки  $i$ .

Примеры центрально-симметричных объектов:



квадрат



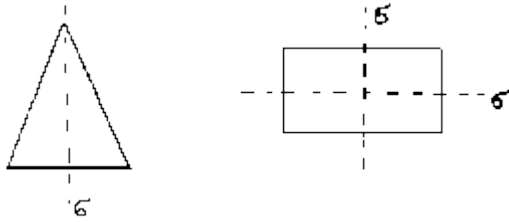
правильный  
шестиугольник



круг

### Плоскость симметрии $\sigma$

Плоскостью симметрии называется плоскость  $\sigma$  удовлетворяющая следующим условиям. Для любой точки  $A$ , принадлежащей объекту, всегда найдется точка  $A'$ , также принадлежащая этому объекту такая, что:  
 а) прямая, проведенная через точки  $A$  и  $A'$ , перпендикулярна плоскости  $\sigma$ ;  
 б) точки  $A$  и  $A'$  равноудалены от плоскости  $\sigma$ ,

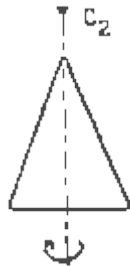


равнобедренный треугольник    прямоугольник

(плоскости симметрии  $\sigma$  перпендикулярны плоскости чертежа и переслакают ее по пунктирным линиям)

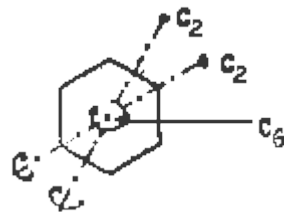
Простая ось симметрии  $n$ -го порядка  $C_n$

Осью симметрии  $n$ -ного порядка называется ось, проходящая через данной объект, при повороте вокруг которой на угол  $360^\circ/n$  объект совмещается сам с собой.



равнобедренный

треугольник: ось симметрии  $C_2$



правильный

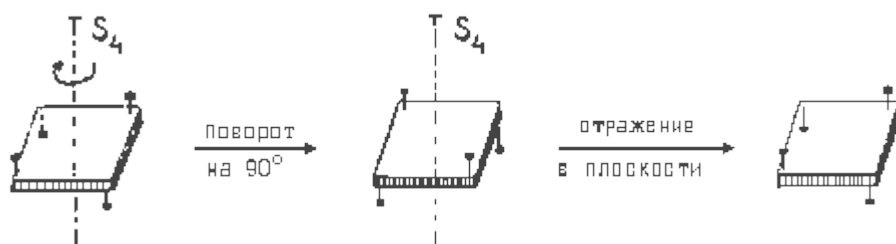
шестиугольник: показаны две оси  $C_2$ , лежащие в плоскости чертежа; ось  $C_6$  перпендикулярна плоскости чертежа

Ось Симметрии  $C_1$  (поворот на  $360^\circ$ ) называется тривиальным элементом симметрии. Существует также ось симметрии бесконечного порядка  $C_\infty$ . Поворот вокруг этой оси на любой угол приводит к совмещению объекта с самим собой (ось, проходящая через центр круга и перпендикулярная его плоскости; любая ось, проходящая через центр шара).

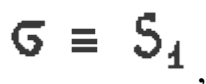
Зеркально-поворотная ось симметрии  $n$ -ого порядка  $S_n$ .

Это сложный элемент симметрии, включающий две операции: поворот вокруг оси на угол  $360^\circ/n$  и отражение в плоскости, перпендикулярной данной оси. При выполнении операций, соответствующих оси  $S_n$ , объект совмещается сам с собой.

Примером объекта, в котором имеется зеркально-поворотная ось, может служить деревянный квадрат, по углам которого вбиты четыре гвоздя: два сверху и два снизу. Ось  $S_4$  перпендикулярна плоскости квадрата и проходит через его центр. Одного поворота вокруг оси  $S_4$  на  $90^\circ$  недостаточно, чтобы данный объект совпал сам с собой. Для этого необходимо последующее отражение в плоскости, перпендикулярной оси  $S_4$  и рассекающей квадрат пополам (нижняя часть квадрата при отражении переходит вверх, верхняя - вниз);



Помимо оси  $S_4$  в данном объекте присутствует также простая поворотная ось  $C_2$  (поворот на  $180^\circ$ ), совпадающая с осью  $S_4$ . Следует заметить, что плоскость симметрии эквивалентна зеркально-поворотной оси первого порядка (поворот на  $360^\circ$  и отражение в плоскости);



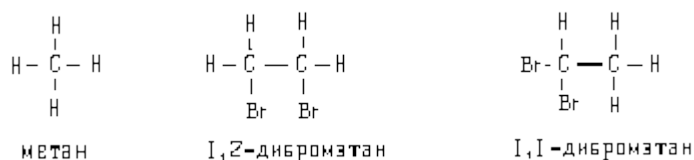
Аналогично, центр симметрии эквивалентен оси симметрии  $S_2$  (поворот на  $180^\circ$  и отражение в плоскости, перпендикулярной оси):  $i \equiv S_2$



Таким образом, элементы симметрии  $C, i, S_n (n > 2)$  составляют группу зеркально-поворотных осей.

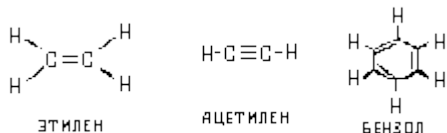
## II. Способы изображения пространственного строения молекул

Обычный способ изображения молекул в органической химии - это структурные формулы. Они передают порядок связи, атомов:



В случае молекул, имеющих плоское или линейное строение, с помощью таких формул можно адекватно описать также геометрию молекул, например:



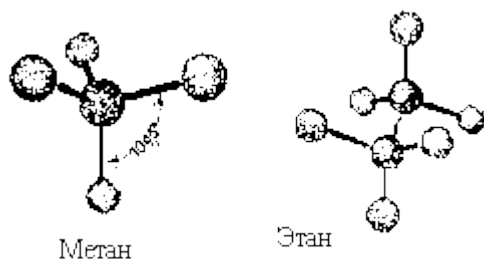


Если же в состав молекулы входят:  $sp^3$ -гибридизованные атомы углерода, имеющие тетраэдрическое окружение, структурная формула не может передать реальную геометрию молекул, то есть расположение атомов в пространстве. Этой цели лучше всего отвечают пространственные модели.

Полусферические модели Стюарта - Бриглеба:

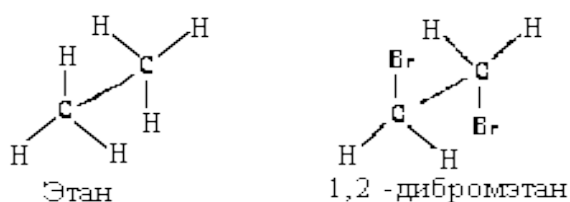


Шаро - стержневые модели:

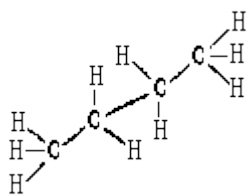


Однако, часто возникает необходимость изобразить пространственное строение молекулы на плоскости. Понятно, что пользоваться рисунками моделей неудобно, да и не всем это под силу. В таких случаях прибегают к помощи различных проекционных формул, которые представляют собой, по существу, проекции шаро-стержневых моделей в том или ином ракурсе.

Для этана и его производных можно использовать перспективные формулы. Это рисунки шаро-стержневых моделей, в которых шары, символизирующие атомы, заменены на символы химических элементов. В перспективных формулах связь С-С как бы удаляется от наблюдателя:



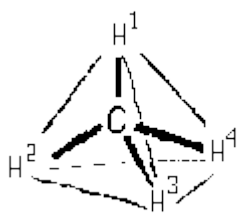
Однако, этот способ не подходит для более сложных молекул, например, бутана. В таких случаях наглядность теряется:



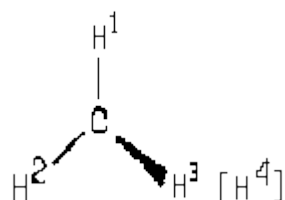
Перспективные формулы используют чаще всего для изображения циклических молекул (см. ниже, раздел X). Обычно для изображения пространственного строения молекул на плоскости используют клиновидную проекцию, проекционные формулы Ньюмена и Фишера. Наиболее наглядной является клиновидная проекция.

### 1. Клиновидная проекция.

С принципом построения этой проекции познакомимся на примере молекулы метана.

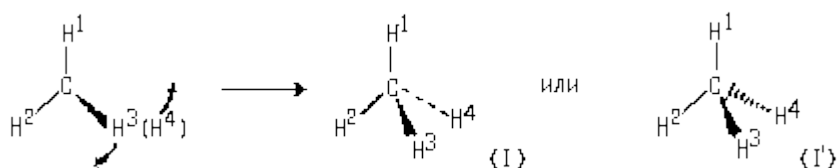


Мысленно расположим молекулу так, чтобы связи CH1 и CH2 оказались в плоскости чертежа (две пересекающиеся прямые задают плоскость). Тогда атом H3 будет возвышаться над плоскостью чертежа, закрывая собой атом H4, расположенный под плоскостью. Изобразим связь C-H3 с помощью клина, широким концом направленного в сторону атома H3.



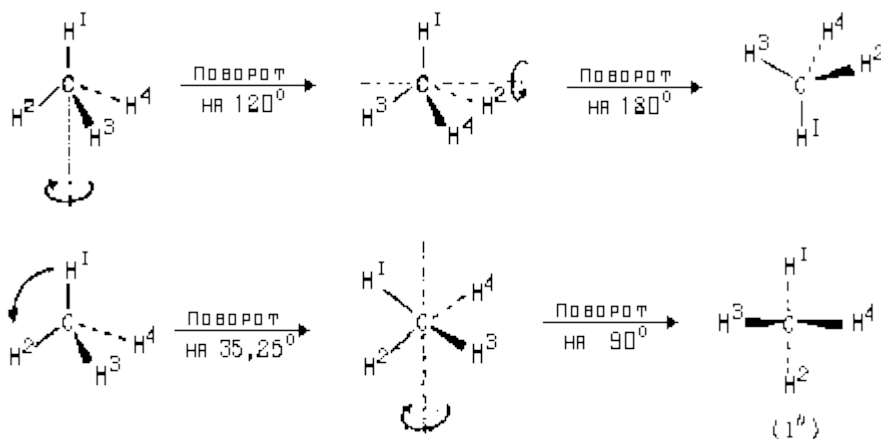
По существу, мы получим проекцию молекулы CH4 на плоскость чертежа, которая в данном случае является плоскостью симметрии молекулы. Для того, чтобы одновременно были видны атомы H3 и H4, слегка исказим проекцию. Оставив неизменными связи углерода с H1 и H2, немного сместим атом H3 вниз, а атом H4 - вверх. Связь CH4, расположенную под плоскостью чертежа, изобразим

пунктиром (I) или штриховым клином, сужающимся в сторону удаленного атома (I'):

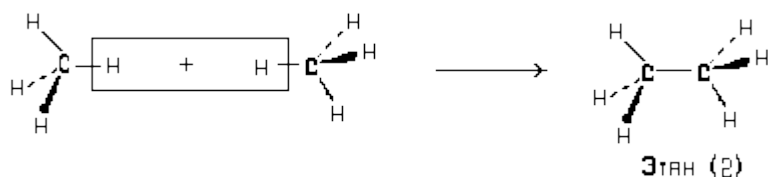


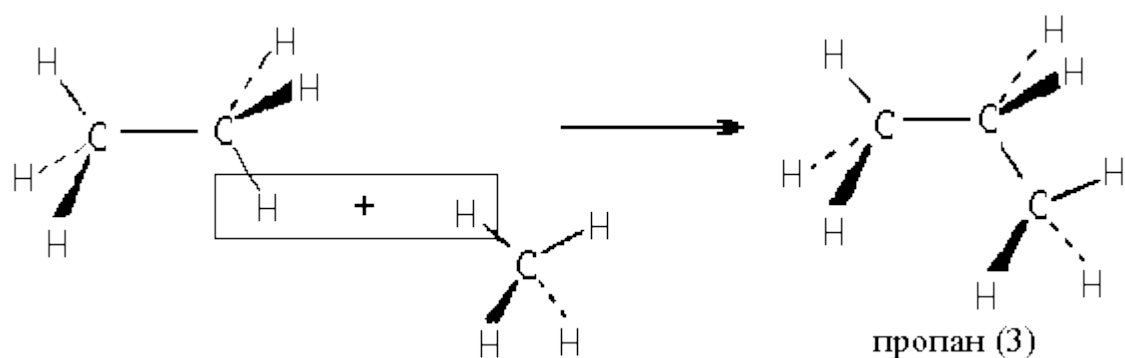
Рисунки (I) и (I') являются клиновидными проекциями молекулы метана. При пользовании этими проекциями необходимо помнить, что связи, изображенные отрезком прямой, находятся в плоскости чертежа. Сплошные клинья символизируют связи, направленные к наблюдателю, а штриховые линии - связи, "уходящие" за плоскость чертежа.

Клиновидную проекцию можно поворачивать на любой угол относительно любой оси, например:

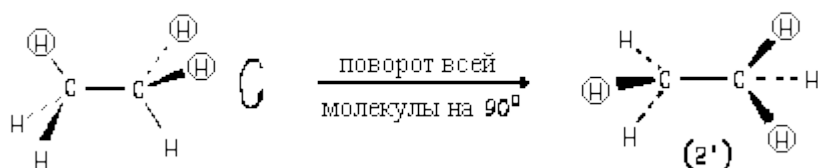


Проекция (I'') соответствует такому расположению молекулы метана, при котором ни один из атомов водорода не лежит в плоскости чертежа. Клиновидную проекцию метана можно использовать для построения проекций других углеводородов, например:

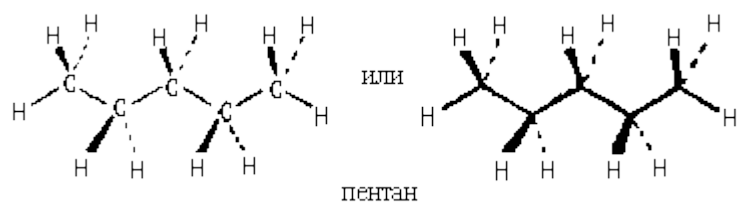




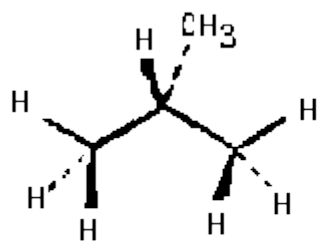
Обратите внимание на то, что в проекциях (2) и (3) связи С-С находятся в плоскости чертежа. В этой же плоскости расположены только две связи С-Н. Иногда клиновидную проекцию этана изображают для такого расположения молекулы относительно плоскости чертежа, при котором ни одна из связей С-Н не находится в этой плоскости (2'):



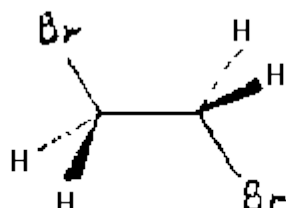
Клиновидные проекции неразветвленных углеводородов обычно изображают в виде зигзагообразной цепи, все связи С-С и две концевые связи С-Н которой расположены в плоскости чертежа. При этом окружение каждой связи С-С должно быть таким же, как я в проекции молекулы этана (2). Сами же атомы углерода можно не изображать. Они подразумеваются в углах зигзага:



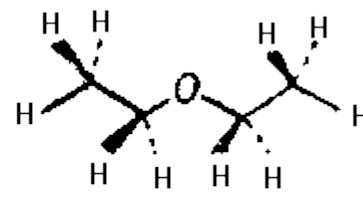
Разумеется, клиновидную проекцию можно использовать для изображения не только неразветвленных углеводородов, но и других органических соединений, например:



2- метилпропан



1,2-дибромэтан

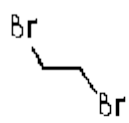


диэтиловый эфир

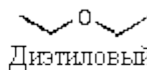
В настоящее время широкое распространение получил сокращенный вариант проекций молекул в виде зигзагов, в углах и на концах которых подразумеваются атомы углерода. Связи С-Н при этом не изображают:



Гексан



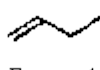
1,2-Дибромэтан



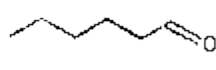
Диэтиловый эфир



Этанол

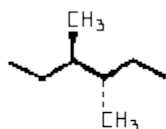


Бутен-1

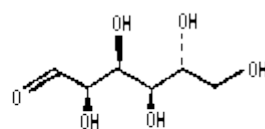


Гексаналь

Связи заместителей с атомами углерода цепи помещают на продолжении биссектрисы соответствующего угла зигзага:



3,4-Диметилгексан



D- глюкоза

## Лекция №7

### Тема: Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений

**Цель:** изучение электронного строения органических соединений и способов передачи взаимного влияния атомов в их молекулах.

#### План:

Индуктивный эффект

Виды сопряжения.

Ароматичность органических соединений

Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

**Индуктивный эффект**

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определённом порядке ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности (Э.О.).

*Электроотрицательность* – способность атома притягивать электронную плотность другого атома для осуществления химической связи.

Чем больше величина Э.О. данного элемента, тем сильнее он притягивает электроны связи. Величины Э.О. были установлены американским химиком Л. Полингом и этот ряд называется шкалой Полинга.

Э. О. атома углерода зависит от состояния его гибридизации, т.к. атомы углерода, находящиеся в различных видах гибридизации отличаются друг от друга по Э. О. и это зависит от доли s-облака в данном виде гибридизации. Например, атом С в состоянии  $sp^3$ -гибридизации обладает наименьшей Э.О. так как на долю р-облака приходится меньше всего s-облака. Большой Э.О. обладает атом С в  $sp$ -гибридизации.

Все атомы, составляющие молекулу находятся во взаимной связи друг с другом и испытывают взаимное влияние. Это влияние передаётся по ковалентным связям с помощью электронных эффектов.

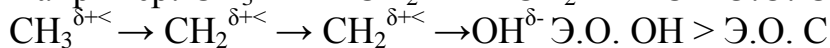
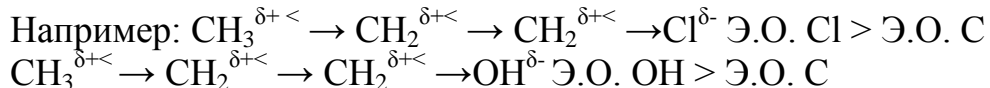
Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону атома с большей Э.О.

*Полярность* ковалентной связи – это неравномерное распределение электронной плотности между связанными атомами.

Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону более Э.О. атома, т. е. происходит передача электронного эффекта.

Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей называется *индуктивным эффектом* и обозначается I.

Индуктивный эффект передаётся по цепи с затуханием, т. к. при образовании  $\sigma$ -связи выделяется большое количество энергии и она плохо поляризуется и поэтому индуктивный эффект проявляется в большей степени на одну две связи. Направление смещения электронной плотности всех  $\sigma$ -связей обозначают прямыми стрелками. →



Атом или группа атомов, смещающие электронную плотность  $\sigma$ -связи от атома углерода на себя называются *электроноакцепторными заместителями* и проявляют отрицательный индуктивный эффект (*-I-эффект*).

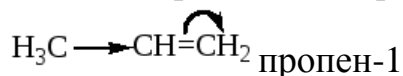
Ими являются галогены (Cl, Br, I),  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CON}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  и др.

Атом или группа атомов, отдающие электронную плотность называются *электронодонорными заместителями* и проявляют положительный индуктивный эффект (*+I-эффект*).

+I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  и др.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена группа  $\text{CH}_3$

проявляет +I-эффект, так как атом углерода в ней находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии, а атомы углерода при двойной связи в  $sp^2$ -гибридном состоянии и проявляют большую электроотрицательность, поэтому проявляют -I-эффект и являются электроноакцепторами.



Сопряженные системы. Виды сопряжения.

Важнейшим фактором, определяющим химические свойства молекулы, является распределение в ней электронной плотности. Характер распределения зависит от взаимного влияния атомов.

Ранее было показано, что в молекулах, имеющих только  $\sigma$ -связи, взаимное влияние атомов в случае их различной Э.О. осуществляется через индуктивный эффект. В молекулах, представляющих собою сопряженные системы, проявляется действие другого эффекта – *мезомерного*, или *эффекта сопряжения*.

Влияние заместителя, передающееся по сопряженной системе  $\pi$ -связей, называется *мезомерным эффектом (M)*.

Прежде, чем говорить о мезомерном эффекте необходимо разобрать вопрос о сопряженных системах.

Сопряжение имеется в молекулах многих органических соединений (алкадиены, ароматические углеводороды, карбоновые кислоты, мочевины и др.).

Соединения с чередующимся расположением двойных связей, образуют сопряженные системы.

*Сопряжение* – образование единого электронного облака в результате взаимодействия негибридизованных  $p_z$ -орбиталей в молекуле с чередующимися двойными и одинарными связями.

Простейшим сопряженным соединением является бутадиен-1,3. Все четыре атома углерода в молекуле бутадиена-1,3 находятся в состоянии  $sp^2$ -

гибридизации. Все эти атомы лежат в одной плоскости и составляют  $\sigma$ -скелет молекулы (см. рисунок).

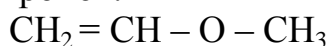
Негибридизованные  $p$  – орбитали каждого атома углерода расположены перпендикулярно этой плоскости и параллельно друг другу. Это создаёт условия для их взаимного перекрывания. Перекрывание этих орбиталей происходит не только между атомами С-1 и С-2 и С-3 и С-4, но и частично между атомами С-2 и С-3. При перекрывании четырёх  $p_z$ -орбиталей происходит образование единого  $\pi$ -электронного облака, т.е. *сопряжение* двух двойных связей. Этот тип сопряжения называется  *$\pi$ ,  $\pi$ -сопряжением*, т. к. взаимодействуют орбитали  $\pi$ -связей. Цепь сопряжения может включать большое число двойных связей. Чем она длиннее, тем больше делокализация  $\pi$ -электронов и тем устойчивее молекула. В сопряженной системе  $\pi$ -электроны уже не принадлежат определённым связям, они *делокализованы* т. е. равномерно распределены по всей молекуле. Делокализация  $\pi$ -электронов в сопряженной системе сопровождается выделением энергии, которая называется *энергией сопряжения*. Такие молекулы более устойчивы, чем системы с изолированными двойными связями. Объясняется это тем, что энергия таких молекул ниже. В результате делокализации электронов при образовании

сопряженной системы происходит частичное выравнивание длин связей: одинарная становится короче, а двойная – длиннее.

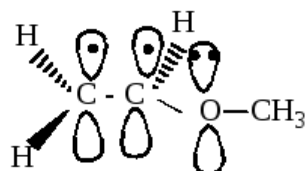
Система сопряжения может включать и гетероатомы. Примером  $\pi, \pi$ -сопряженных систем с гетероатомом в цепи могут служить  $\alpha$  и  $\beta$  – ненасыщенные карбонильные соединения. Например, в акролеине (пропен-2-аль)  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$ .

Цепь сопряжения включает три  $sp^2$ -гибридизованных атома углерода и атом кислорода, каждый из которых вносит в единую  $\pi$ -систему по одному  $p$ -электрону.

**$p, \pi$ -сопряжение.** В  $p, \pi$ -сопряженных системах в образовании сопряжения принимает участие атомы с неподеленной донорной электронной парой. Это могут быть: Cl, O, N, S и др. К таким соединениям относятся галогениды, эфиры, ацетамиды, карбокатионы. В молекулах этих соединений осуществляется сопряжение двойной связи с  $p$ -орбиталью гетероатома. Делокализованная трехцентровая связь образуется путем перекрывания двух  $p$ -орбиталей  $sp^2$ -гибридизованных атома углерода и одной  $p$ -орбиталью гетероатома с парой электронов.

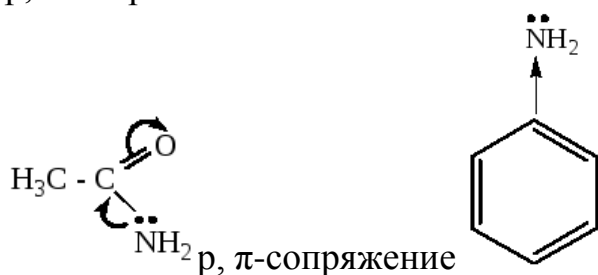


Винилметилвый эфир



Образование аналогичной связи можно показать в амидной группе, являющейся важным структурным фрагментом пептидов и белков. Амидная группа молекулы ацетамида включает два гетероатома азот и кислород. В  $p, \pi$ -сопряжении участвуют  $\pi$ -электроны поляризованной двойной связи карбонильной группы и донорная электронная пара атома азота.

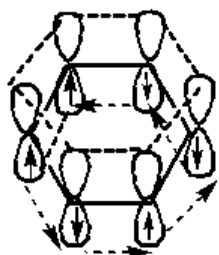
$p, \pi$ -сопряжение



+Сопряжение может возникать и в циклических системах. К ним в первую очередь относятся арены и их производные. Простейшим представителем является бензол. Все атомы углерода в молекуле бензола находятся в  $sp^2$ -гибридизации. Шесть  $sp$ -гибридных облака образуют каркас бензола. Все  $\sigma$ -связи (C – C и C – H) лежат в одной плоскости. Шесть негибридизованных  $p$ -орбиталей расположены перпендикулярно плоскости молекулы и параллельно друг другу. Каждая  $p$ -орбиталь в равной степени может перекрываться с двумя соседними  $p$ -орбиталями. В результате такого перекрывания возникает единая делокализованная  $\pi$ -система, наибольшая электронная плотность в которой находится над и под плоскостью  $\sigma$ -скелета и охватывает все атомы углерода цикла.  $\pi$ -электронная плотность



равномерно распределена по всей циклической системе. Все связи между атомами углерода имеют одинаковую длину (0,139 нм), промежуточную между длинами одинарной и двойной связей.



Сочетание шести  $\pi$ -связей с единой  $\pi$ -системой называется *ароматической связью*. Цикл из шести атомов углерода, связанных ароматической связью, называется *бензольным кольцом*, или *бензольным ядром*.

### Ароматичность

Это понятие, включающее различные свойства ароматических соединений ввёл немецкий физик Э. Хюккель (1931).

Условия ароматичности:

плоский замкнутый цикл

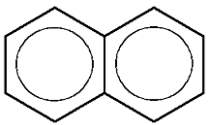
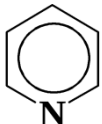
все атомы С находятся в  $sp^2$  – гибридизации

образуется единая сопряженная система всех атомов цикла

выполняется правило Хюккеля: “В сопряжении участвуют  $4n+2$   $\pi$ -электронов, где  $n = 1, 2, 3...$ ”

Простейший представитель ароматических углеводородов – бензол. Он удовлетворяет всем четырем условиям ароматичности.

Правило Хюккеля:  $4n+2 = 6, n = 1$ .

 <p>Нафталин</p>	<p>Нафталин – ароматическое соединение Правило Хюккеля: <math>4n+2 = 10, n = 2</math>.</p>
 <p>Пиридин</p>	<p>Пиридин – ароматическое гетероциклическое соединение.</p>

### Мезомерный эффект

В отличие от несопряженных в которых электронное влияние заместителей передается по  $\sigma$ -связям (индуктивный эффект), в сопряженных системах в передаче электронного влияния основную роль играют  $\pi$ -электроны делокализованных ковалентных связей. Эффект, проявляющийся в смещении электронной плотности делокализованной (сопряженной)  $\pi$ -системы, называют эффектом сопряжения или мезомерным эффектом.

*Мезомерный эффект (+M, -M)* – передача электронного влияния заместителя по сопряженной системе.

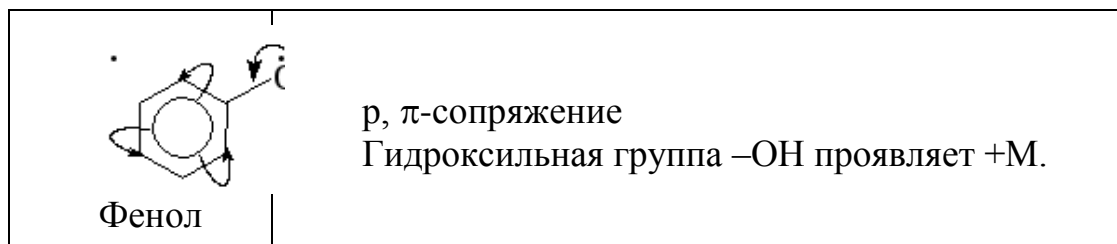
При этом заместитель становится частью сопряженной системы. Он может вносить в систему сопряжения  $\pi$ -связь (карбонильная, карбоксильная, нитро группа, сульфогруппа и др.), неподелённую пару электронов гетероатома (галогены, амино-, гидроксильную группы), вакантную или заполненную одним

или двумя электронами p-орбиталей. Обозначается буквой М и изогнутой стрелкой

Мезомерный эффект может быть «+» или «-».

Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект. Они содержат атомы с неподеленной электронной парой или отрицательным зарядом и способны к передаче своих электронов в общую сопряженную систему, т. е. являются *электронодонорами*. (ЭД). Они направляют реакции S<sub>E</sub> в положения 2,4,6 и называются ориентантами I рода

—OH, —NH<sub>2</sub>, —Hal, —OR      Примеры ЭД:



Заместитель, притягивающий электроны из сопряженной системы, проявляет —M и наз-ся *электроноакцептором* (ЭА). Это заместители, имеющие двойную связь

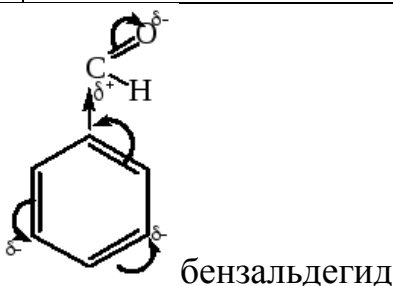
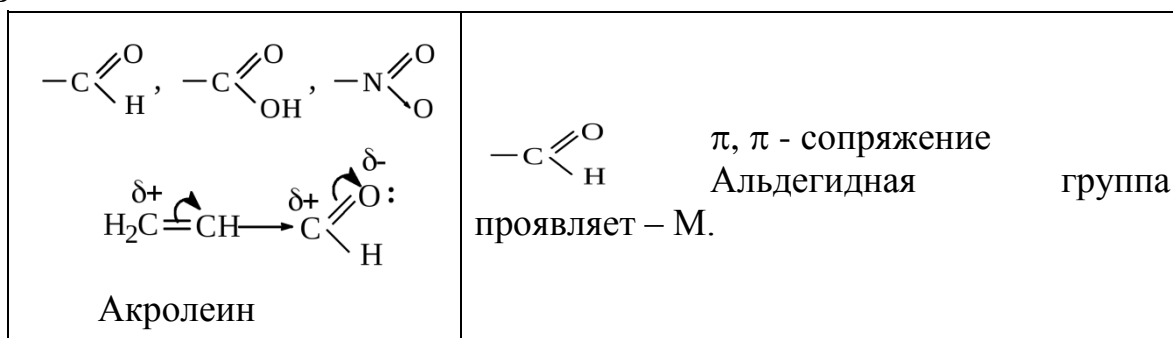
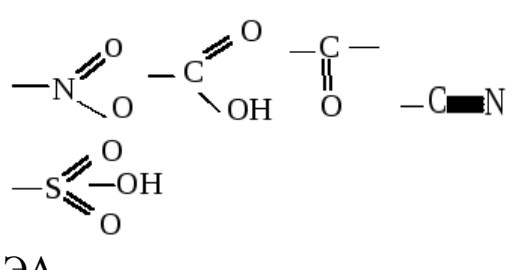


Таблица 1 Электронные эффекты заместителей

Заместители	Ориентанты в C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -R		
Alk (R-): CH <sub>3</sub> -, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -...	Ориентанты I рода: направляют ЭД заместители в орто- и пара-положения		
$\begin{matrix} \cdot\cdot \\   \\ -\text{N} \\   \\ \text{H}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2 \end{matrix}$			

$\ddot{\text{O}}_{\text{H}}, -\ddot{\text{S}}_{\text{H}}, -\ddot{\text{O}}_{\text{R}}$			
$-\text{H} \overset{\cdot\cdot}{\text{a}} \text{L}$			
 ЭА	Ориентанты II рода: направляют заместители в мета- положения		

Рекомендуемая литература

*Основная*

1. Лузин А. П., Зурабян С. Э., Н. А. Тюкавкина, Органическая химия (учебник для учащихся средних фармацевтических и медицинских заведений), 2002 г. С.42-46, 124-128.

*Дополнительная*

+

Егоров А. С., Шацкая К. П. Химия. Пособие – репетитор для поступающих в вузы

Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Начала химии М., 1998. С. 57-61.

## Лекция №8

### Тема: Кислотность и основность органических соединений

**Цель занятия:** Сформировать у студентов представление о влиянии кислотно-основных свойств органических соединений на многие физико-химические и биологические процессы, протекающие в условиях организма.

Научить студентов определять кислотно-основные свойства спиртов, фенолов, тиолов, и аминов в зависимости от их строения.

**Студент должен знать:** типы кислот и оснований Бренстеда.

**Студент должен уметь:** определять кислотные и основные свойства органических соединений.

Современные представления о кислотах и основаниях. Бренстеда и Лоури

Важными аспектами реакционной способности органических соединений является их кислотные и основные свойства. Для описания кислотных и основных свойств химических соединений существует несколько теорий – теория Бренстеда и Лоури, теория Льюиса и ряд других. Наиболее распространенной является теория Бренстеда и Лоури, или протолитическая теория.

По теории Бренстеда – Лоури кислоты – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать протон (доноры протона), а основания – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять протон (акцепторы протона).

По теории Льюиса кислоты – это нейтральные молекулы или ионы, способные присоединять электронную пару (акцепторы электронной пары), а основания – это нейтральные молекулы или ионы, способные отдавать электронную пару (доноры электронной пары).

Из этого следует, что теоретически любое соединение, в состав которого входит атом водорода может его отдавать в виде протона и, проявлять свойства кислоты. Способность отдавать протон могут проявлять не только нейтральные молекулы, но заряженные частицы – катионы ( $\text{NH}_4^+$ ) и анионы кислот, например  $\text{HCl}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и др.

В роли оснований могут выступать анионы – частицы, несущие отрицательный заряд, например  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{NH}_3$ . Основаниями могут быть и нейтральные молекулы, в состав которых входит гетероатом, например, азот, сера, кислород, содержащие неподелённую пару электронов, например спирты  $\text{ROH}$ .

Нейтральные молекулы или заряженные ионы, способные в зависимости от природы второго компонента проявлять свойства кислот или оснований называются амфотерными.

Теория Бренстеда – Лоури. Сопряженные кислоты и основания.

Кислоты и основания проявляют свои свойства только в присутствии друг друга, Ни одно вещество не будет отдавать протон, если в системе нет акцептора протона – основания, и наоборот. т.е. они образуют сопряжённую кислотно-основную пару в которой чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное ей основание, и чем сильнее основание, тем слабее сопряженная ему кислота.

Кислота, отдавая протон, превращается в сопряженное основание, а основание приняв протон, превращается в сопряженную кислоту. Кислоту обычно обозначают АН, а основание – В

Например:  $\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $\text{HCl}$  – сильная кислота;  $\text{Cl}^-$  ион – сопряженное слабое основание;

$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  – слабая кислота, а  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ион сопряженное сильное основание.

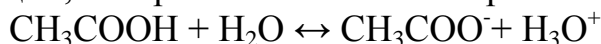
Общий вид можно представить так:  $\text{H}^+ | : \text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{H}:\text{B}^+ + \text{A}^-$

к-та основ сопр. сопр.

к-та основ-е

Мы уже сказали, что кислотные свойства соединений обнаруживаются только в присутствии основания, а основные свойства – в присутствии кислоты, т.е. в соединениях существует определённое кислотно - основное равновесие, для изучения которого в качестве растворителя используется  $\text{H}_2\text{O}$ . По отношению к  $\text{H}_2\text{O}$  как к кислоте или как основанию определяют кислотно-основные свойства соединений.

Для слабых электролитов кислотность количественно оценивается  $K_{\text{рав}}$  реакции, которая заключается в переносе  $\text{H}^+$  от кислоты к  $\text{H}_2\text{O}$  как основанию.



к-та основ-е основание кислота

CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> - ацетат ион, сопряженное основание;

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> - ион гидроксония, сопряженная кислота.

Используя значение константы равновесия этой реакции и учитывая, что концентрация H<sub>2</sub>O практически постоянна, можно определить произведение K · [H<sub>2</sub>O] называемое константой кислотности **K кислотности (K<sub>a</sub>)**.

$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2O] \cdot [CH_3COOH]} ; \quad K_a = K[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

Чем больше K<sub>a</sub>, тем сильнее кислота. Для CH<sub>3</sub>COOH K<sub>a</sub> = 1,75 · 10<sup>-5</sup>. такие малые величины неудобны в практической работе, поэтому K<sub>a</sub> выражают через **pK<sub>a</sub>** (**pK = -lg K<sub>a</sub>**). Для CH<sub>3</sub>COOH pK<sub>a</sub> = 4,75. Чем меньше величина pK<sub>a</sub>, тем сильнее кислота.

+Сила оснований определяется величиной pK<sub>вн</sub><sup>+</sup>.

**Кислотные свойства органических соединений с водородосодержащими функциональными группами (спирты, фенолы, тиолы, карбоновые кислоты, амины).**

Органические кислоты

В органических соединениях в зависимости от природы элемента, с которым связан H<sup>+</sup>, различают следующие кислоты:

**ОН** – кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты)

**СН** – кислоты (углеводороды и их производные)

**NH** – кислоты (амины, амиды, имиды)

**SH** – кислоты (тиолы).

Кислотным центром называется элемент и связанный с ним атом водорода.

Сила кислоты будет зависеть от *стабильности аниона*, т.е. от сопряженного основания, которое образуется при отрыве H<sup>+</sup> от молекулы. Чем стабильнее анион, тем выше кислотность данного соединения.

Стабильность аниона зависит от ряда факторов, которые способствуют делокализации заряда. Чем выше делокализация заряда, тем устойчивее анион, тем сильнее кислотные свойства.

Факторы, оказывающие влияние на степень делокализации:

Природа гетероатома в кислотном центре

Электронные эффекты атомов углеводородных радикалов и их заместителей

Способность анионов к сольватации.

**Зависимость кислотности от гетероатома.**

Под природой гетероатома понимают его электроотрицательность (Э.О.) и поляризуемость. Чем больше (Э.О.) тем легче осуществляется гетеролитический разрыв в молекуле. В периодах слева направо с ростом заряда ядра растет (Э.О.), т.е. способность элементов удерживать отрицательный заряд. В результате смещения электронной плотности связь между атомами поляризуется. Чем больше электронов и чем больше радиус атома, тем дальше электроны внешнего энергетического уровня расположены от ядра, тем выше поляризуемость и выше кислотность.

Пример: СН- NH-ОН-SH-

увеличение Э.О. и кислотности

C, N, O – элементы одного периода. Э.О. по периоду растет, кислотность увеличивается. В этом случае поляризуемость влияет на кислотность не будет.

Поляризуемость атомов в периоде изменяется незначительно, поэтому главным фактором определяющим кислотность является Э.О.

Теперь рассмотрим OH- SH-  
увел-е кислотности

O, S– находятся в одной группе, радиус в группе сверху вниз увеличивается, следовательно растет и поляризуемость атома, что ведет к увеличению кислотности. У S радиус атома больше, чем у O, поэтому тиолы проявляют более сильные кислотные свойства по сравнению со спиртами.

Сравнить три соединения: этанол, этантиол и аминокэтанол:



Сравним по радикалу – они одинаковые;

По природе гетероатома в функциональной группе: Si O находятся в одной группе, но у S радиус атома больше, поляризуемость выше, следовательно этантиол обладает более сильными кислотными свойствами

Теперь сравним O и N. O обладает более высокой Э.О. , следовательно кислотность у спиртов будет выше.

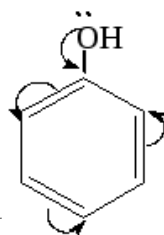
### **Влияние углеводородного радикала и присутствующих в нем заместителей**

Необходимо обратить внимание студентов, что сравниваемые соединения должны иметь одинаковый кислотный центр и один растворитель.

*Электроакцепторные (Э.А.) заместители* способствуют делокализации электронной плотности, что ведёт к стабильности аниона и соответственно увеличению кислотности.

*Электродонорные (Э.Д.) заместители* наоборот способствуют концентрации электронной плотности в кислотном центре, что ведет к понижению кислотности и увеличению основности.

Например: одноатомные спирты проявляют более слабые кислотные свойства по сравнению с фенолами.



Пример:  $\text{H}_3\text{C} \rightarrow \text{CH}_2 \rightarrow \text{OH}$

Кислотный центр один и тот же

Растворитель один и тот же

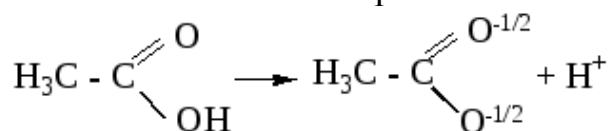
В одноатомных спиртах электронная плотность смещается от углеводородного радикала к группе OH, т.е. радикал проявляет +I эффект, тогда на группе OH сосредотачивается большое количество электронной плотности в результате чего  $\text{H}^+$  более прочно связан с O и разрыв связи O-H происходит трудно, поэтому одноатомные спирты проявляют слабые кислотные свойства.

У фенола наоборот бензольное кольцо является Э.А., а группа OH- Э.Д.

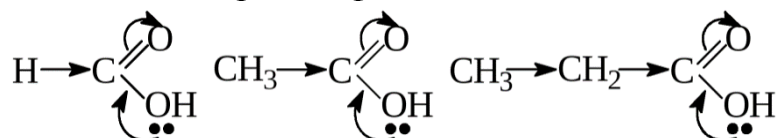
За счет того, что гидроксильная группа входит в общее p-π сопряжение с бензольным кольцом, в молекуле фенола происходит делокализация электронной плотности и кислотность увеличивается, т.к. сопряжение всегда сопровождается усилением кислотных свойств.

Увеличение углеводородного радикала в монокарбоновых кислотах также влияет на изменение кислотных свойств и при введении заместителей в углеводородный происходит изменение кислотных свойств.

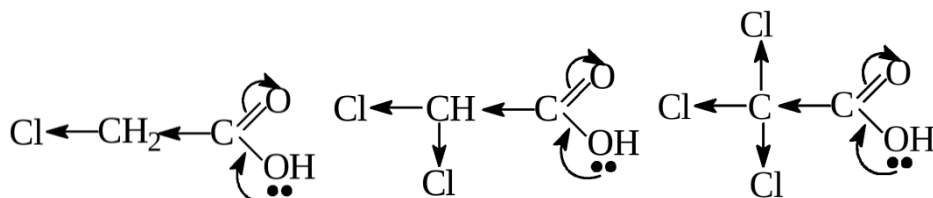
Пример: в карбоновых кислотах при диссоциации образуются карбоксилат-ионы – самые стабильные органические анионы.



В карбоксилат-ионе отрицательный заряд за счет p, π-сопряжения распределён поровну между двумя атомами кислорода, т.е. он делокализован и соответственно менее концентрирован, поэтому в карбоновых кислотах кислотный центр более сильный, чем в спиртах и фенолах.



С увеличением углеводородного радикала, который выполняет роль Э.Д. кислотность монокарбоновых кислот снижается за счет уменьшения δ<sup>+</sup> на атоме углерода карбоксильной группы. Поэтому в гомологическом ряду кислот самой сильной является муравьиная кислота.



+При введении Э.А. заместителя в углеводородный радикал, например хлора - кислотность соединения увеличивается, т.к. за счет –I-эффекта происходит делокализация электронной плотности и δ<sup>+</sup> на атоме С карбоксильной группы увеличивается, поэтому в данном примере трихлоруксусная кислота будет самой сильной.

### Влияние растворителя.

Взаимодействие молекул или ионов растворенного вещества с растворителем называется процессом *сольватации*. Стабильность аниона существенно зависит от его сольватации в растворе: чем больше ион сольватирован, тем он устойчивее, а сольватация тем больше, чем меньше размер иона и чем меньше делокализация в нем отрицательного заряда.

**Основные свойства органических соединений. π-основания и n-основания.**

**Основность органических соединений.**

Органические соединения, в состав молекулы которых входят атомы азота, кислорода, серы, могут выступать в роли оснований, присоединяя протон водорода за счет неподеленной пары электронов на внешнем энергетическом уровне. Гетероатом в молекуле органического вещества, присоединяющий протон, называется центром основности.

Основания по Бренстеду делятся на  $n$ -основания и  $\pi$ -основания.

$n$  – **Основания** могут быть нейтральными или отрицательно заряженными частицами. К ним относятся: аммониевые ( $R_3N, R=NH, RCN$ ), оксониевые ( $RC(O)R^1, R-O-R^1$ ), сульфониевые ( $R-S-R^1, RC(S)R^1$ )

$\pi$ -**основания** (алкины, алкены, диены, арены) в них центром основности являются электроны  $\pi$ -связи. Это очень слабые основания, так как протонируемые электронные пары несвободны.

Сила основания определяется стабильностью образующегося катиона (сопряженной кислоты). Чем стабильнее катион, тем сильнее основание.

Для количественной характеристики основности обычно используют величину  $pK_{BH^+}$  - показатель константы основности сопряженной кислоты. Чем больше  $pK_{BH^+}$ , тем сильнее основание.

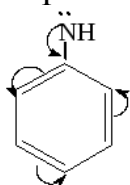
*Факторы, влияющие на основность*

Природа гетероатома в основном центре



Сила оснований зависит от электроотрицательности гетероатома в основном центре. Чем больше ЭО атома, тем слабее основные свойства, поэтому спирты и простые эфиры являются более слабыми основаниями по сравнению с аминами.

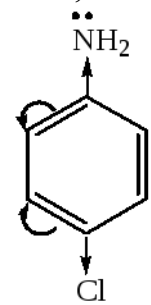
Строение радикала, связанного с основным центром.



анилин  $H_3C \rightarrow CH_2 \rightarrow NH_2$  этиламин

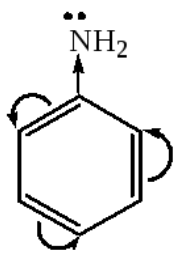
Алифатические амины проявляют более выраженные основные свойства, чем ароматические, так как электронная плотность от углеводородного радикала смещается к  $NH_2$ , а чем больше электронной плотности на основном центре, тем лучше присоединяется  $H^+$ . в ароматических аминах  $NH_2$  входит в общее сопряжение с бензольным кольцом и отдает электронную плотность на кольцо, поэтому  $H^+$  присоединяется труднее, основные свойства слабее.

Влияние заместителей. Электронодонорные заместители усиливают основные свойства, а электроноакцепторные – уменьшают, например:

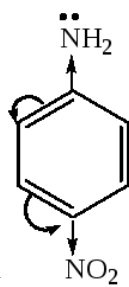


4-хлоранилин

$pK_{BH^+}$  5,1 4,6 1,0



анилин



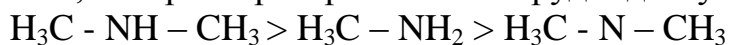
4-нитроанилин



уменьшение основности

Влияние растворителя

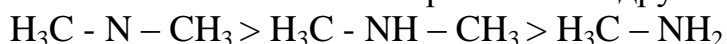
В водной среде важную роль играет уменьшение пространственных препятствий для гидратации, поэтому вторичные амины лучше гидратируются, чем третичные, которые пространственно труднодоступны.



CH<sub>3</sub>

основность уменьшается

В газовой среде основность возрастает с увеличением углеводородных радикалов, так как усиливается их стабилизирующее действие за счет +I-эффекта на катион сопряженной кислоты, поэтому третичные амины проявляют более сильные основные свойства по сравнению с другими аминами.



CH<sub>3</sub>

основность уменьшается

### Теория Льюиса.

Дж. Льюисом (1923) 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. Примерами могут служить галогениды элементов второй и третьей групп ПСЭ (BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, катионы металлов, H<sup>+</sup>. кислоты Льюиса в гетеролитических реакциях участвуют как электрофильные реагенты.

**Основаниями Льюиса** могут быть атом, молекула или анион, имеющие пару валентных электронов, которые они должны предоставить партнеру для образования ковалентной связи. Основания Льюиса представляют собой нуклеофильные реагенты. К ним относятся амины, спирты, простые эфиры, тиолы, тиоэфиры, соединения, содержащие π-связи или систему сопряженных π-связей.

Важным следствием теории Льюиса является то, что любое органическое соединение можно представить как кислотно-основной комплекс. Например, этилиодид можно рассматривать как комплекс, состоящий из этил-катиона C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> (кислота Льюиса) и иодид иона -I (основание Льюиса). Отсюда большинство реакций с этилиодидом можно классифицировать как обмен иодид-иона на другие основания Льюиса (OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>3</sub>C-O<sup>-</sup>) или как обмен этил-катиона на другие кислоты Льюиса (K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> и др.).

### Вопросы для самоконтроля

Современные представления о кислотах и основаниях.

Теория Бренстеда-Лоури. Сопряженные кислоты и основания.

Кислотные свойства органических соединений с водородосодержащими функциональными группами (спирты, фенолы, тиолы, карбоновые кислоты, амины).

Основные свойства органических соединений. π-основания и n-основания. Теория Льюиса.

Факторы, влияющие на реакционную способность кислот и оснований.

Объясните, какое из соединений проявляет более сильные кислотные свойства и почему?

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

Какая кислота является более сильной и почему?

а)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , б)  $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ , в)  $\text{Cl}_2\text{-CH-COOH}$ .

Объясните, почему анилин проявляет более слабые основные свойства, по сравнению с этиламином.

9. Напишите какая из реакций доказывает более сильные кислотные свойства фенола по сравнению со спиртами:

10. В качестве антидота при отравлении солями мышьяка был предложен 2,3-димеркаптопропанол. Объясните, чем определяется его большая кислотность в сравнении с пропантриолом.

### Рекомендуемая литература

*Основная*

1. Н. А. Тюкавкина, Органическая химия, 2002 г. С. 100-101, 108-109.

+6

## 2. Семинарские занятия

### 2.1. Семинар №1

**Тема: Виды изомерии. Структурные, геометрические и динамические изомерия. Структурная и электронные формулы.**

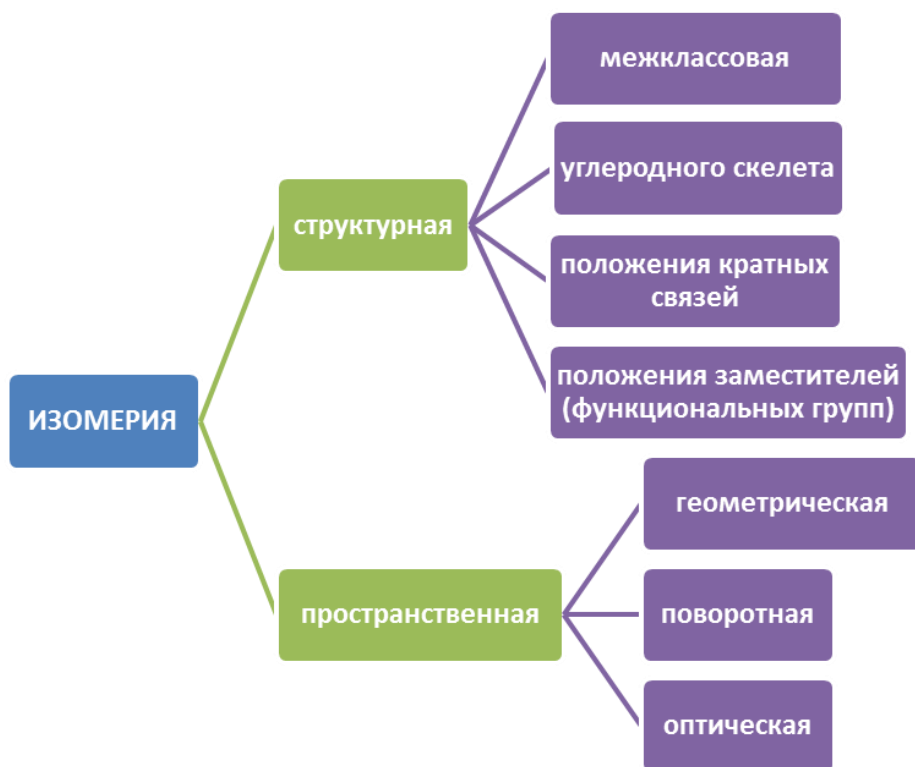
#### Виды изомерии

#### Изомерия органических веществ

Согласно третьему положению теории химического строения А. М. Бутлерова, свойства органических веществ зависят от их химического строения, то есть от порядка соединения атомов в молекуле. Это положение теории смогло объяснить явление изомерии.

#### Определение

**Изомерия** — это явление существования химических веществ, имеющих одинаковый количественный и качественный состав, но обладающих разными физическими и химическими свойствами.



Различают два типа изомерии — структурную и пространственную.

### Определение

**Структурные изомеры** — это вещества, имеющие одинаковый состав, то есть отвечающие одной общей формуле, но имеющие разное строение, то есть разный порядок соединения атомов в молекуле.

### Определение

**Общая формула гомологического ряда** определяет количественный и качественный состав соединений, принадлежащих основным классам органических веществ.

Для удобства вычислений при решении расчетных задач, в таблице также приводятся формулы расчета молекулярной массы веществ.

Гомологический ряд	Общая формула	Молярная масса
Алканы	$C_nH_{2n+2}$	$14n+2$
Алкены	$C_nH_{2n}$	$14n$
Алкины	$C_nH_{2n-2}$	$14n-2$
Алкадиены	$C_nH_{2n-2}$	$14n-2$
Циклоалканы	$C_nH_{2n}$	$14n$

Арены	$C_nH_{2n-6}$	$14n-6$
Моногалогеналканы	$C_nH_{2n+1}X$	$14n+1+Ar(X)$
Дигалогеналканы	$C_nH_{2n}X_2$	$14n+2 \cdot Ar(X)$
Предельные одноатомные спирты	$C_nH_{2n+1}OH$ или $C_nH_{2n+2}O$	$14n+18$
Альдегиды	$C_nH_{2n+1}COH$ или $C_nH_{2n}O$	$14n+16$
Предельные одноосновные карбоновые кислоты	$COOC_nH_{2n+1}COOH$ или $OC_nH_{2n}O_2$	$14n+32$
Простые эфиры	$OC_nH_{2n+2}O$	$14n+18$
Сложные эфиры	$C_nH_{2n}O_2$	$14n+32$
Амины	$C_nH_{2n+3}N$	$14n+17$
Аминокислоты	$(NH_2)C_nH_{2n}COOH$ или $OC_nH_{2n+1}O_2N$	$14n+47$
Трехатомные спирты	$C_nH_{2n-1}(OH)_3$	$14n+50$

## Структурная изомерия

### *Межклассовая изомерия*

Как видно из таблицы, общие формулы некоторых классов соединений совпадают, например формулы

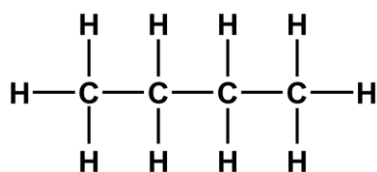
- алкенов и циклоалканов;
- алкинов и диенов;
- предельных одноатомных спиртов и простых эфиров;
- предельных карбоновых кислот и сложных эфиров.

Следовательно, представители этих классов являются межклассовыми изомерами, а такая изомерия называется **межклассовой**.

### *Изомерия углеродного скелета*

Строение органических веществ изображается в виде структурных формул, отражающих порядок соединения всех атомов в молекуле. **Углеродный скелет** молекулы отражает связи только между атомами углерода. Это помогает быстрее представить себе конфигурацию молекулы и определить первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы. Например, линейную молекулу

бутана можно изобразить с помощью сокращенной и развернутой структурных формул следующим образом:




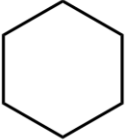


CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> или

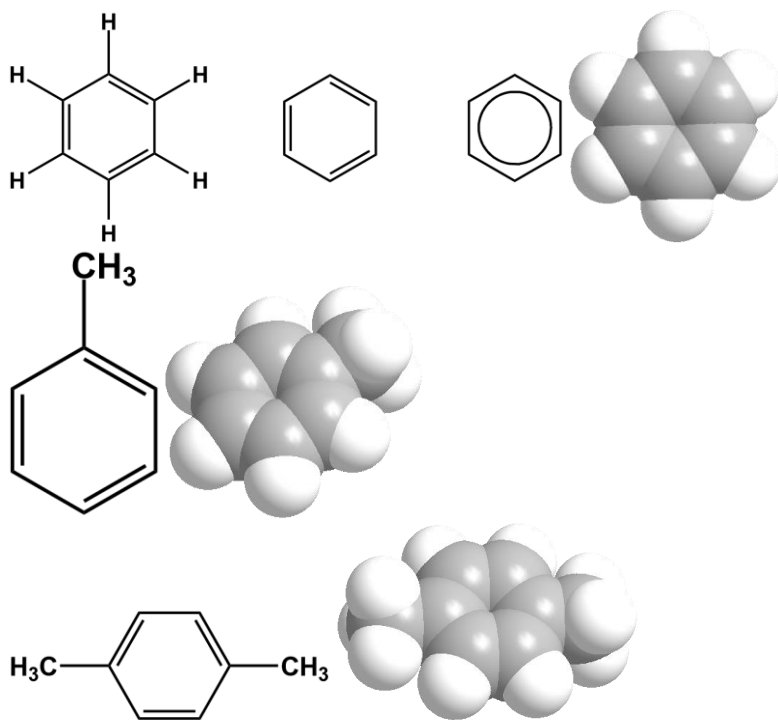
Тогда углеродный скелет молекулы бутана выглядит совсем просто: **C-C-C-C**.

Чаще в виде углеродного скелета изображают молекулы циклоалканов и аренов.

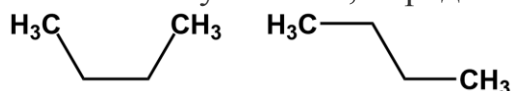
**Циклоалканы:**

Структурные формулы	Название
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 \\    \\  \text{C} \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2  \end{array}  $ 	Циклопропан
$  \begin{array}{cc}  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2 \\    & &   \\  \text{H}_2\text{C} & - & \text{CH}_2  \end{array}  $ 	Циклобутан
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 \\    \\  \text{C} \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2  \end{array}  $ 	Циклопентан
$  \begin{array}{c}  \text{H}_2 \\    \\  \text{C} \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\  / \quad \backslash \\  \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\  \backslash \quad / \\  \text{C} \\    \\  \text{H}_2  \end{array}  $ 	Циклогексан

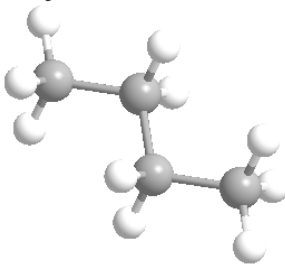
**Арены:** варианты изображения молекул бензола, толуола, ксилола:



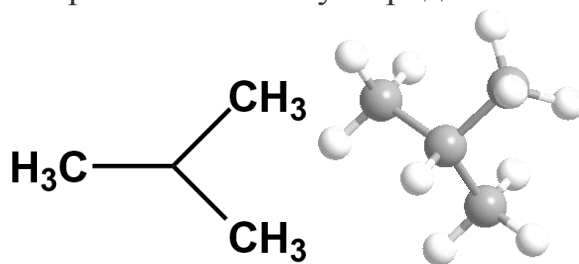
Если посмотреть на углеродный скелет н-бутана, видно, что два концевых атома углерода являются *первичными*, а два промежуточных — *вторичными*. Даже если повернуть группы относительно связи и нарисовать эту молекулу в форме буквы «П» или буквы «Z», порядок соединения атомов не изменится.



На самом деле звенья молекулы н-бутана («нормального» бутана) в пространстве не зафиксированы, потому что относительно одинарных С–С-связей совершается вращение, а угол между связями составляет примерно 109°. Это видно на шаростержневой модели н-бутана:



Порядок соединения атомов изменится лишь в том случае, если в молекуле вместо вторичного появится третичный атом углерода:

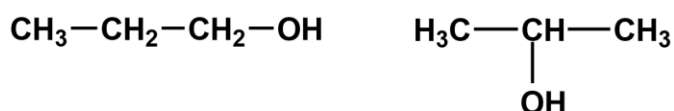


Таким образом, у линейного бутана два первичных и два вторичных атома углерода, а у изобутана — три первичных и один третичный атомы. Сокращенная структурная формула изобутана может быть записана в виде  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$ .

Еще один пример. Составу  $C_2H_6O$  отвечают два разных соединения: диметилвый эфир  $CH_3-O-CH_3$  и этиловый спирт  $C_2H_5OH$ . Каждое вещество имеет свои особые физические и химические свойства. Например, диметилвый эфир — это газ без запаха, нерастворимый в воде,  $t_{пл.} = -138^{\circ}C$ ,  $t_{кип.} = 23,6^{\circ}C$ ; этиловый спирт — жидкость с запахом, растворимая в воде,  $t_{пл.} = -114,5^{\circ}C$ ,  $t_{кип.} = 78,3^{\circ}C$ .

### **Изомерия положения функциональных групп**

Отражает место положения *функциональной группы* (заместителя) в молекуле, например пропанол-1 и пропанол-2:



### **Изомерия положения кратных связей**

Отражает место расположения *кратной связи* в углеродной цепи. Примеры:  $CH_3-CH_2-CH=CH_2$  (бутен-1)       $CH_3-CH=CH-CH_3$  (бутен-2)

### **Пространственная изомерия (стереоизомерия)**

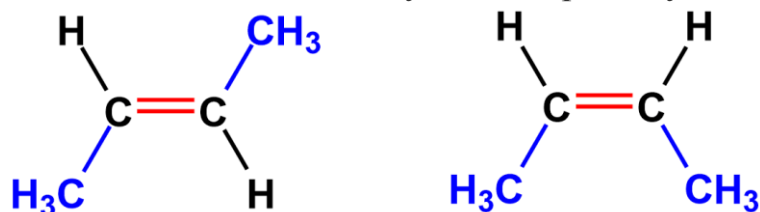
#### **Определение**

**Пространственная изомерия (стереоизомерия)** — вид изомерии, при котором молекулы веществ, обладающие одинаковым составом и одинаковым химическим строением, отличаются различным расположением заместителей в пространстве.

Среди стереоизомеров различают **геометрические, оптические** (или зеркальные) и **поворотные** (конформеры) изомеры.

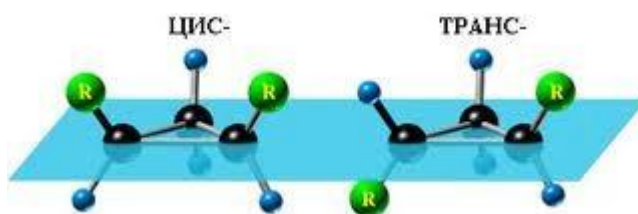
#### **Геометрическая изомерия**

**Геометрическая, или цис-транс-изомерия** отражает различное положение заместителей *относительно двойной связи* или *цикла*. Если заместители находятся по одну сторону двойной связи или цикла, то это *цисизомер*, а если по разные стороны, то это *трансизомер*. Геометрические изомеры отличаются своими физическими и химическими свойствами. Примеры изомеров *относительно двойной связи*: цис-бутен-2 и транс-бутен-2:



#### **транс-бутен-2 цис-бутен-2**

Примеры изомеров *относительно плоскости* циклопропана (заместители R находятся по одну или разные стороны от плоскости циклопропана):

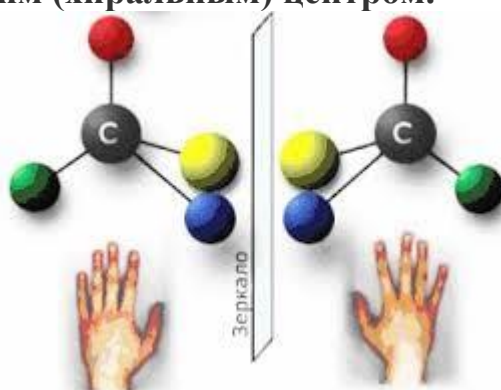


### Оптическая изомерия

**Оптическая, или зеркальная изомерия** была открыта в начале XIX столетия задолго до открытия теории химического строения. Было обнаружено, что при пропускании поляризованного света через некоторые вещества происходит отклонение плоскости поляризации светового луча на некоторый угол. Причем всегда находится два изомера, которые отклоняют плоскость луча на одну и ту же величину угла, но в разные стороны. Такая способность получила название *оптической активности*, а вещества, обладающие такими свойствами, стали называть *оптически активными*.

Оптические изомеры отличаются друг от друга порядком расположения четырех разных заместителей вокруг *асимметричного центра*. Этот порядок расположения называется конфигурацией.

Оптическая изомерия возникает, когда хотя бы один атом углерода имеет *четыре разных заместителя*. Такой атом углерода называется **асимметрическим (хиральным) центром**.



При наличии такого атома молекула становится асимметричной и может существовать в виде двух изомеров, которые относятся друг к другу как симметричный предмет к своему зеркальному отражению (например, правая и левая рука). Такие изомеры называют *оптическими антиподами*.

*Антиподы (зеркальные изомеры, энантиомеры)* имеют противоположные конфигурации. Расстояния между различными заместителями и функциями в антиподах одинаковы, поэтому они обладают совершенно одинаковыми физическими и химическими свойствами. Они отличаются лишь по отношению к плоскополяризованному свету: один изомер плоскость поляризации вращает влево, другой — вправо.

С ростом числа асимметричных углеродных атомов в молекуле увеличивается число стереоизомеров. Если нет дополнительных элементов симметрии, то при числе асимметричных центров, равном  $n$ , количество оптических изомеров равно  $N=2^n$ , где  $n$  — число асимметричных центров.



Явление оптической изомерии обнаруживают с помощью специального оптического прибора — *поляриметра*.

Оптическая изомерия имеет очень большое биологическое значение. Органические вещества, принимающие участие в жизненных процессах, в большинстве своем представляют собой сложные асимметрические соединения. Поэтому многие реакции в организмах протекают лишь с участием веществ с определенной пространственной конфигурацией. В результате организмы во многих случаях усваивают или вырабатывают в процессе жизнедеятельности только вещества, являющиеся теми или иными оптическими изомерами. Так, в мышцах в процессе работы, в результате превращений животного крахмала или виноградного сахара ( глюкозы) всегда накапливается L(+) - молочная кислота. В природе как в растительных, так и в животных организмах в большинстве случаев образуются преимущественно D-изомеры моносахаридов; почти все L-изомеры получены только синтетическим путем. Животные организмы усваивают лишь моносахариды D-ряда.

### Номенклатура энантиомеров

Для правильного названия энантиомеров нужно расположить заместители при хиральном атоме углерода по старшинству, например в молочной кислоте старшей является гидроксильная группа, а младшей — атом водорода.

Если старшинство заместителей убывает по часовой стрелке, такие заместители называются R-изомерами, при падении старшинства функциональных групп против часовой стрелки — S-изомерами.



Существует другой подход к обозначению конфигурации изомера, который заключается в сравнении молекул с конфигурацией одного из энантиомеров глицеринового альдегида. Согласно такому подходу, существуют L- и D-изомеры.

Подробно рассматривать данную концепцию в рамках школьного курса нецелесообразно.

### **ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ (КОНФОРМАЦИЯ)**

При переходе от простейшего органического углеводорода — метана к его ближайшему гомологу — этану возникает проблема пространственного строения, для решения которой недостаточно знать общие параметры (валентный угол, длину связи). Возникает вероятность образования множества геометрических форм молекулы этана, отличающихся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С–С. В результате такого вращения образуются *поворотные изомеры (конформеры)*.

#### **Определение**

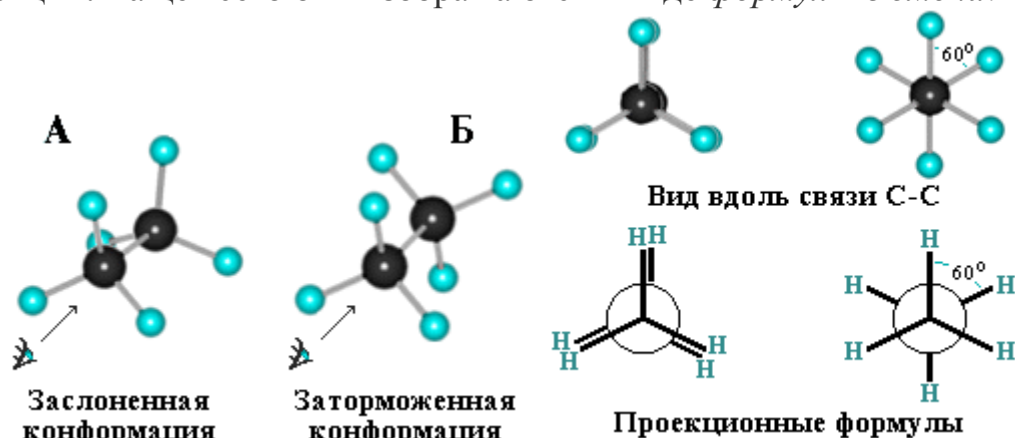
**Конформации** — это различающиеся по внутренней энергии состояния молекулы, которые возникают при свободном вращении вокруг одинарной связи.

**Конформеры** — это стереоизомерные структуры, находящиеся в подвижном равновесии и способные к взаимопревращению путем вращения вокруг простых связей.

Энергия различных конформеров неодинакова, но энергетический барьер, разделяющий различные поворотные изомеры, для большинства органических соединений невелик.

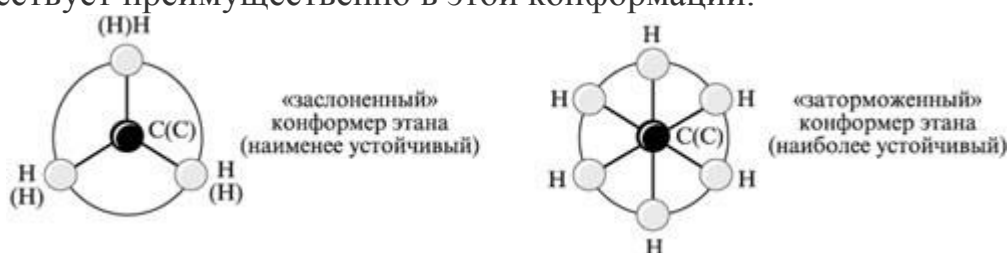
Поэтому при обычных условиях в равновесии сосуществуют несколько легко переходящих друг в друга поворотных форм. Для молекулы этана существуют две максимально различающиеся по энергии конформации — *заслоненная* и *заторможенная*.

Для графического изображения конформаций используют перспективные проекции. Чаще всего они изображаются в виде *формул Ньюмена*.



В проекции Ньюмена молекулу рассматривают вдоль связи С–С, если смотреть с торца молекулы (на рисунке стрелкой показано направление взгляда). Три линии, расходящиеся под углом 120° из центра круга, обозначают связи ближайшего к наблюдателю углеродного атома (обозначен черной сферой); линии, «выглядывающие» из-за круга, — связи удаленного углеродного атома. Изображенную слева конформацию называют «заслоненной», так как атомы водорода обеих СН<sub>3</sub>-групп находятся на одной линии. Конформацию, изображенную справа, называют «заторможенной», подразумевая, что свободное

вращение вокруг связи С–С «тормозится» в этом положении, поскольку такое взаимное расположение атомов (групп) более энергетически выгодно, и молекула существует преимущественно в этой конформации.



## БИОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ

Оптическая изомерия имеет очень большое биологическое значение. Органические вещества, принимающие участие в жизненных процессах, в большинстве своем представляют собой сложные асимметрические соединения. Поэтому многие реакции в организмах протекают лишь с участием веществ с определенной пространственной конфигурацией. В результате организмы во многих случаях усваивают или вырабатывают в процессе жизнедеятельности только вещества, являющиеся теми или иными оптическими изомерами. Так, в мышцах в процессе работы в результате превращений животного крахмала или виноградного сахара (глюкозы) всегда накапливается молочная кислота только в виде D-изомера. Форму конформера необходимо учитывать и при синтезе искусственных биологически активных веществ, например лекарственных препаратов. Часто вещество, синтезированное в лаборатории, казалось бы, абсолютно идентичное природному, не обладает желаемой биологической активностью.

## Семинар №2

### Валентность и степень окисления атомов в органических соединениях реакции окисления – восстановления. Реакции взрывов.

#### Степень окисления атомов в молекулах органических веществ

Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т.е. не равна валентности данного элемента. Особенно наглядно это видно на примере органических соединений. Известно, что в органических соединениях валентность углерода равна 4 (образует четыре связи), однако степень окисления углерода, как легко подсчитать, в метане  $\text{CH}_4$  равна  $-4$ , в метаноле  $\text{CH}_3\text{OH}$   $-2$ , в формальдегиде  $\text{CH}_2\text{O}$   $0$ , в муравьиной кислоте  $\text{HCOOH}$   $+2$ , в  $\text{CO}_2$   $+4$ . Валентность измеряется только числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму.

**Степень окисления** - условный заряд атома в молекуле, который получает атом в результате полной отдачи (принятия) электронов, вычисленный из

предположения, что все связи имеют ионный характер.

Для определения степени окисления (СО) атомов в молекулах органических веществ существуют разные приёмы, вот один из способов. Он означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе одну электронную пару, приобретает заряд **-1**, две электронных пары - заряд **-2**. Связь между одинаковыми атомами не даёт вклада в степень окисления. Таким образом, связь между атомами С-С соответствует нулевой степени их окисления. В связи С-Н углероду как более электроотрицательному атому соответствует заряд **-1**, а в связи С-О заряд углерода (менее электроотрицательного) равен **+1**. Степень окисления атома в молекуле подсчитывается как алгебраическая сумма зарядов, которые дают все связи данного атома.

### Пример №1.

Так, в молекуле  $\text{CH}_3\text{Cl}$  три связи С-Н дают суммарный заряд на атоме С, равный **-3**, а связь С-Cl - заряд **+1**. Следовательно, степень окисления атома углерода в этом соединении равна:  $-3+1=-2$ .

### Пример №2.

Определим степени окисления (СО) атомов углерода в молекуле этанола:



Три связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  дают суммарный заряд на атоме **С**, равный ( $\text{C}^0+3\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{-3}$ ) **-3**.  
Две связи  $=\text{C}-\text{H}$  дают заряд на атоме **С**, равный **-2**, а связь  $\text{C} \rightarrow \text{O}$  заряд **+1**, следовательно, суммарный заряд на атоме **С**, равен  $(-2+1=-1)$  **-1**.

### Пример №3.

Определим СО атомов углерода в молекуле уксусной кислоты:



Три связи  $\equiv\text{C}-\text{H}$  дают суммарный заряд на атоме **С**, равный ( $\text{C}^0+3\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{-3}$ ) **-3**.  
Двойная связь  $\text{C}=\text{O}$  (кислород как более электроотрицательный, забирает электроны у атома углерода) даёт заряд на атоме **С**, равный **+2** ( $\text{C}^0-2\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{+2}$ ), а связь  $\text{C} \rightarrow \text{O}$  заряд **+1**, следовательно, суммарный заряд на атоме **С**, равен  $(+2+1=+3)$  **+3**.

### Пример №4.

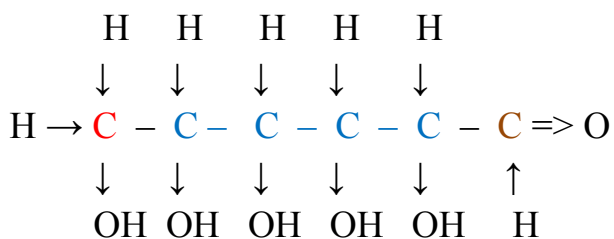
Определим СО атомов углерода в молекуле уксусного альдегида:



Три связи  $\text{C}-\text{H}$  дают суммарный заряд на атоме **С**, равный ( $\text{C}^0+3\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{-3}$ ) **-3**.  
Двойная связь  $\text{C}=\text{O}$  (кислород как более электроотрицательный, забирает электроны у атома углерода) даёт заряд на атоме **С**, равный **+2** ( $\text{C}^0-2\text{e}^- \rightarrow \text{C}^{+2}$ ), а связь С-Н заряд **-1**, следовательно, суммарный заряд на атоме **С**, равен  $(+2-1=+1)$  **+1**.

### Пример №5.

Определим СО атомов углерода в молекуле глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ :



$C^{-1}$  (принимает электроны у двух атомов водорода  $C^0 + 2e^- \rightarrow C^{-2}$  и отдаёт один электрон атому кислорода  $C^0 - 1e^- \rightarrow C^{+1}$ )

$C^0$  (принимает электрон у атома водорода  $C^0 + 1e^- \rightarrow C^{-1}$  и отдаёт один электрон атому кислорода  $C^0 - 1e^- \rightarrow C^{+1}$ )

$C^{+1}$  (принимает электроны у атома водорода  $C^0 + 1e^- \rightarrow C^{-1}$  и отдаёт два электрона атому кислорода  $C^0 - 2e^- \rightarrow C^{+2}$ )

### Семинар №3

**Тема: Название оптических изомеров. Синтез и методы их разделения. Молекулярная асимметрия. Изомерия переломления. Диастереомерия.**

ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ. «Когда молекула смотрится в зеркало» – такое необычное название было у статьи, опубликованной в июньском номере за 1996 год американского журнала, посвященного химическому образованию (Journal of Chemical Education). А на первой странице обложки этого номера был тоже необычный рисунок. На боку добродушно виляющего хвостом пса была изображена структурная формула пенициллина. Пес смотрел в зеркало, а оттуда на него глядел страшный зверь с оскаленной клыкастой пастью и вставшей дыбом шерстью. На боку зверя была изображена та же самая структурная формула в виде зеркального отображением первой. Почему же фактически одно и то же вещество имеет столь разные обличья? Объясняется это особым свойством некоторых химических соединений, которое тесно связано с их оптической активностью.

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ СВЕТА И ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ.



#### ФИЗИКА

В начале 19 в. английский физик, астроном и врач [Томас Юнг](#) показал, что свет можно рассматривать как волну. Французский физик [Огюстен Френель](#) установил, что световые волны – поперечные: колебания в них происходят перпендикулярно направлению движения (как у волн на поверхности воды: волна

бежит вперед, а поплавок на воде колеблется вверх – вниз). Уже в 20 в. было установлено, что свет – это электромагнитная волна, наподобие радиоволны, только длина волны у света намного меньше. Термин «электромагнитная» означает, что у света имеются электрические и магнитные поля, которые совершают периодические колебания, как волны на поверхности моря. Нас сейчас интересуют колебания только электрического поля. Оказывается, эти колебания происходят не как попало, а только перпендикулярно направлению светового луча. В обычном свете (его излучают, например, солнце, лампы накаливания) колебания происходят случайно, во всех направлениях. Но, пройдя через некоторые кристаллы, например, турмалина или исландского шпата (прозрачная разновидность кальцита  $\text{CaCO}_3$ ), свет приобретает особые свойства: кристалл как бы «срезает» все колебания электрического поля, кроме одного, расположенного в определенной плоскости. Образно говоря, луч такого света подобен шерстяной нитке, которую проткнули через узкую щель между двумя острыми лезвиями бритвы.

Французский физик [Этьен Луи Малюс](#) полагал, что свет состоит из частиц с двумя полюсами – «северным» и «южным», и в свете, прошедшем через исландский шпат, все полюсы повернуты в одну сторону. Поэтому он назвал такой свет поляризованным. Было обнаружено, что свет частично поляризуется, отражаясь под некоторыми углами от блестящих поверхностей диэлектриков, например, от стекла, или преломляясь в них. Теория Малюса не подтвердилась, однако название осталось. Глаз человека не может отличить обычный свет от поляризованного, однако это легко сделать с помощью простейших оптических приборов – поляриметров; ими пользуются, например, фотографы: поляризационные фильтры помогают избавиться от бликов на фотографии, которые возникают при отражении света от поверхности воды.

Выяснилось, что при прохождении поляризованного света через некоторые вещества происходит интересное явление: плоскость, в которой расположены «стрелки» колеблющегося электрического поля, постепенно поворачивается вокруг оси, вдоль которой идет луч. Впервые это явление обнаружил в 1811 французский физик [Франсуа Доминик Араго](#) у кристаллов кварца. Природные кристаллы кварца имеют неправильное, асимметричное строение, причем они бывают двух типов, которые отличаются по своей форме, как предмет от своего зеркального изображения. Эти кристаллы вращают плоскость поляризации света в противоположных направлениях; их назвали право- и левовращающими.

В 1815 другой французский физик [Жан Батист Био](#) и немецкий физик Томас Зеебек установили, что некоторые органические вещества (например, сахар или

скипидар) также обладают этим свойством, причем не только в кристаллическом, но и в жидком, растворенном и даже газообразном состоянии. Так было доказано, что оптическая активность может быть связана не только с асимметрией кристаллов, но и с каким-то неизвестным свойством самих молекул. Оказалось, что, как и в случае кристаллов, некоторые химические соединения могут существовать в виде как право-, так и левовращающих разновидностей, причем самый тщательный химический анализ не обнаруживает между ними никаких различий! Фактически это был новый тип изомерии, которую назвали оптической изомерией. Оказалось, что кроме право- и левовращающих, есть и третий тип изомеров – оптически неактивные. Это обнаружил в 1830 знаменитый немецкий химик [Йёнс Якоб Берцелиус](#) на примере виноградной (дигидроксиянтарной) кислоты  $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ : эта кислота оптически неактивна, а винная кислота точно такого же состава обладает в растворе правым вращением. Позднее была открыта и не встречающаяся в природе «левая» винная кислота – антипод правовращающей.

Различить оптические изомеры можно с помощью поляриметра – прибора, измеряющего угол поворота плоскости поляризации. Для растворов этот угол линейно зависит от толщины слоя и концентрации оптически активного вещества (закон Био). Для разных веществ оптическая активность может изменяться в очень широких пределах. Так, в случае водных растворов разных аминокислот при 25°C удельная активность (она обозначается как  $[\alpha]_D$  и измеряется для света с длиной волны 589 нм при концентрации 1 г/мл и толщине слоя 10 см) равна  $-232^\circ$  для цистина,  $-86,2^\circ$  для пролина,  $-11,0^\circ$  для лейцина,  $+1,8^\circ$  для аланина,  $+13,5^\circ$  для лизина и  $+33,2^\circ$  для аспарагина. Современные поляриметры позволяют измерять оптическое вращение с очень высокой точностью (до  $0,001^\circ$ ). Подобные измерения позволяют быстро и точно определить концентрацию оптически активных веществ, например, содержание сахара в растворах на всех стадиях его производства – начиная от сырых продуктов и кончая концентрированным раствором и патокой.

## ОТКРЫТИЕ ПАСТЕРА.

Оптическую активность кристаллов физики связывали с их асимметричностью; полностью симметричные кристаллы, например, кубические кристаллы поваренной соли оптически неактивны. Причина же оптической активности молекул долгое время оставалась совершенно загадочной. Первое открытие, проливавшее свет на это явление, сделал в 1848 никому тогда не известный [Луи Пастер](#). Еще в студенческие годы Пастер интересовался химией и кристаллографией, работая под руководством физика Ж.Б.Био и видного

французского химика [Жана Батиста Дюма](#). После окончания Высшей нормальной школы в Париже молодой (ему было всего 26 лет) Пастер работал лаборантом у Антуана Балара. Балар был уже известным химиком, который за 22 года до этого прославился открытием нового элемента – брома. Своему ассистенту он дал тему по кристаллографии, не предполагая, что это приведет к выдающемуся открытию.

В ходе исследования Пастер получил кислую натриевую соль виноградной кислоты  $C_4H_5O_6Na$ , насытил раствор аммиаком и медленным выпариванием воды получил красивые призматические кристаллы натриево-аммониевой соли  $C_4H_3O_6NaNH_4$ . Кристаллы эти оказались асимметричными, одни из них были как бы зеркальным отражением других: у половины кристаллов одна характерная грань находилась справа, а у других – слева. Вооружившись увеличительным стеклом и пинцетом, Пастер разделил кристаллы на две кучки. Их растворы, как и следовало ожидать, обладали противоположным оптическим вращением. Пастер на этом не остановился. Из каждого раствора он выделил исходную кислоту (которая была неактивной). Каково же было его удивление, когда оказалось, что один раствор – это известная правовращающая винная кислота, а другой – такая же кислота, но вращающая влево!

Воспоминания очевидцев свидетельствуют о невероятном нервном возбуждении молодого ученого, охватившем его в эту минуту; поняв, что ему удалось сделать, Пастер выбежал из лаборатории и, встретив лаборанта физического кабинета, бросился к нему и, обняв, воскликнул: «Я только что сделал великое открытие!» А заключалось оно в том, что давно известная неактивная виноградная кислота – это просто смесь равных количеств также известной «правой» винной кислоты и ранее не известной «левой». Именно поэтому смесь не обладает оптической активностью. Для такой смеси стали применять название рацемат (от латинского *racemus* – виноград). А два полученных Пастером антипода винной кислоты получили название энантиомеров (от греч. *enantios* – противоположный). Пастер ввел для них обозначения L- и D-изомеров (от латинских слов *laevus* – левый и *dexter* – правый). Позднее немецкий химик [Эмиль Фишер](#) связал эти обозначения со строением двух энантиомеров одного из наиболее простых оптически активных веществ – глицеринового альдегида  $ONCH_2-CH(OH)-CHO$ . В 1956 по предложению английских химиков Роберта Кана и Кристофера Ингольда и швейцарского химика [Владимира Прелога](#) для оптических изомеров были введены обозначения S (от лат. *sinister* – левый) и R (лат. *rectus* – правый); рацемат обозначают символом RS. Однако по традиции широко используются и старые обозначения (например, для углеводов, аминокислот). Следует отметить, что эти буквы указывают лишь на строение молекулы («правое» или «левое» расположение определенных химических групп)



и не связаны с направлением оптического вращения; последнее обозначают знаками плюс и минус, например, D(-)-фруктоза, D(+)-глюкоза.

Кроме «ручного способа», Пастер открыл еще два метода разделения рацемата на два антипода. Биохимический метод основан на избирательной способности некоторых микроорганизмов усваивать только один из изомеров. Например, грибковая плесень *Penicillium glaucum*, растущая на разбавленных растворах виноградной кислоты или ее солей, «поедает» только правый изомер, оставляя левый без изменения.

Третий способ разделения рацематов был чисто химический. Но для него требовалось заранее иметь оптически активное вещество, которое при взаимодействии с рацемической смесью, «выбирало» бы из нее только один энантиомер. Например, оптически активное органическое основание давало с виноградной кислотой оптически активную соль, из которой можно было выделить соответствующий энантиомер винной кислоты.

## ТЕОРИЯ ОПТИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ.

Работа Пастера, доказывающая возможность «расщепления» оптически неактивного соединения на антиподы – энантиомеры, первоначально вызвала у многих химиков недоверие. Даже сам Био не поверил своему ассистенту, пока собственноручно не повторил его опыт и не убедился в правоте Пастера. Эта и последующие работы Пастера приковали к себе пристальное внимание химиков. Вскоре Жозеф Ле Бель с помощью третьего пастеровского метода расщепил несколько спиртов на оптически активные антиподы. Иоганн Вислиценус установил, что существуют две молочные кислоты: оптически неактивная, образующаяся в скисшем молоке (молочная кислота брожения), и правовращающая, которая появляется в работающей мышце (мясомолочная кислота). Подобных примеров становилось все больше, и требовалась теория, объясняющая, чем же отличаются друг от друга молекулы антиподов. Такую теорию создал молодой голландский ученый [Вант-Гофф](#). Согласно этой теории, молекулы, как и кристаллы, могут быть «правыми» и «левыми», являясь зеркальным отражением друг друга. Простейший пример был такой. Атом углерода в органических соединениях четырехвалентен, четыре химические связи направлены от него под равными углами к вершинам тетраэдра. Если все атомы или группы атомов, находящиеся в вершинах тетраэдра и связанные с центральным атомом углерода, будут разными, то возможны две разные структуры, которые не совмещаются друг с другом вращением в пространстве. Если же хотя бы два заместителя из четырех будут одинаковыми, молекулы станут полностью идентичными (это легко проверить с помощью модели из спичек и

цветного пластилина). Подобные структуры, которые отличаются друг от друга как правая рука от левой, получили название хиральных (от греч. *heir* – рука). Таким образом, оптическая активность – следствие пространственной изомерии (стереоизомерии) молекул.

Атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, называется асимметрическим. Асимметрическими могут быть и атомы других элементов – кремния, азота, фосфора, серы. Однако оптически активными могут быть и соединения без асимметрических атомов углерода, если они могут существовать в виде двух зеркальных изомеров. Молекула будет асимметрической, если в ней нет ни одного элемента симметрии – ни центра, ни осей, ни плоскости симметрии. Примером может служить молекула аллена  $H_2C=C=CH_2$ , в которой имеются два различных заместителя:  $R_1R_2C=C=CR_1R_2$ . Дело в том, что эти заместители находятся не в одной плоскости (как, например, у алкенов), а в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Поэтому возможно существование двух зеркальных изомеров, которые никакими перемещениями и поворотами невозможно совместить друг с другом.

Более сложные отношения встречаются в случае молекул с несколькими асимметрическими атомами углерода. Например, в винной кислоте две гидроксильные группы у двух соседних атомов углерода могут быть расположены так, что молекула окажется симметричной и зеркальных изомеров у нее не будет. Это приводит к образованию еще одного, оптически неактивного, изомера, которых называется мезовинной (или антивинной) кислотой. Таким образом, дигидроксиянтарная кислота может находиться в виде четырех изомеров: правовращающего (D-винная кислота, которую в медицине называют виннокаменной), левовращающего (L-винная кислота), оптически неактивного (мезовинная кислота), а также в виде смеси L- и R-изомеров, то есть рацемата (i-винная, или виноградная кислота). Оптически активные винные кислоты при длительном нагревании их водных растворов рацемизируются, превращаясь в смесь антиподов.

Еще сложнее обстоит дело, когда асимметрических центров у молекулы множество. Например, в молекуле глюкозы их четыре. Поэтому для нее теоретически возможно существование 16 стереоизомеров, которые образуют 8 пар зеркальных антиподов. Они давно известны химикам; это сама глюкоза, а также аллоза, альтроза, манноза, гулоза, идоза, галактоза и талоза. Многие из них встречаются в природе, например, D-глюкоза (но не L-глюкоза, которая была получена синтетически).

Если в веществе поровну «правых» и «левых» молекул, оно будет оптически неактивным. Именно такие вещества и получаются в колбе в результате обычного химического синтеза. И только в живых организмах, при участии асимметричных агентов (например, ферментов) образуются оптически активные соединения. Конечно, тут же возник вопрос о том, как же появились на Земле такие соединения, например, та же природная правовращающая винная кислота, или «асимметричные» микроорганизмы, питающиеся только одним из энантиомеров. Ведь в отсутствие человека некому было осуществлять направленный синтез оптически активных веществ, некому было разделять кристаллы на правые и левые! Однако подобные вопросы оказались настолько сложными, что ответа на них нет и поныне. Например, никто не знает, почему почти все природные аминокислоты, из которых построены белки, относятся к L-ряду (S-конфигурация), а их антиподы только изредка встречаются у некоторых антибиотиков.

Теория Вант-Гоффа далеко не сразу завоевала признание. Так, выдающийся немецкий химик-экспериментатор [Адольф Кольбе](#), (его именем названо несколько органических реакций), опубликовал в мае 1877 года язвительную статью, в которой резко отрицательно отозвался о новой теории. К счастью, Кольбе оказался в явном меньшинстве, и теория Вант-Гоффа, заложившая основы современной стереохимии, завоевала общее признание, а ее создатель в 1901 стал первым лауреатом Нобелевской премии по химии.

Эта теория позволила объяснить многие химические явления. Например, в реакциях замещения атомов галогенов на гидроксильные группы: в оптически активных алкилгалогенидах  $R-X + OH^- \rightarrow R-OH + X^-$  ( $X$  – атом галогена) в некоторых случаях оптическая активность исчезает, в других – сохраняется, но меняет знак. Оказалось, что эта реакция может идти разными путями. Первый механизм включает диссоциацию галогенида с образованием промежуточных ионов  $R^+$ , которые быстро соединяются с анионами  $OH^-$ , давая продукт реакции – спирт. Если исходный галогенид  $R-X$  имел оптическую активность, она в результате этой реакции теряется, поскольку гидроксил может подойти к промежуточному плоскому катиону с любой стороны, так что образуется смесь энантиомеров. Если же реакция идет по второму механизму, анион  $OH^-$ , подходит к атому углерода со стороны, противоположной связи  $C-X$ , и «вытесняет» атом галогена в виде аниона. Если исходный галогенид  $R_1R_2R_3C-X$  имел оптическую активность, она в результате этой реакции сохраняется, но знак оптического вращения меняется на противоположный. Происходит это потому, что три заместителя у асимметрического атома углерода  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ , находящиеся, как и атом галогена, в вершинах тетраэдра, при подходе атакующего агента – гидроксила

меняют свою конфигурацию относительно четвертого заместителя; такое изменение конфигурации аналогично выворачиванию зонтика на сильном ветру.

## ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ И ЖИЗНЬ.

Химики часто относятся к энантиомерам, как к одному соединению, поскольку их химические свойства идентичны. Однако их биологическая активность может быть совершенно различной. Это стало очевидным после трагической истории с талидомидом – лекарственным средством, которое в 60-е годы 20 в. врачи во многих странах прописывали беременным женщинам как эффективное снотворное и успокаивающее. Однако со временем проявилось его ужасное побочное действие: вещество оказалось тератогенным (повреждающим зародыш, от греческого *teratos* – чудовище, урод), и на свет появилась масса младенцев с врожденными уродствами. Лишь в конце 80-х годов выяснилось, что причиной несчастий был только один из энантиомеров талидомида – его правовращающая форма. К сожалению, такое различие в действии лекарственных форм раньше не было известно, и талидомид был рацемической смесью обоих антиподов.

В настоящее время многие лекарственные средства выпускаются в виде оптически чистых соединений. Так, из 25 наиболее распространенных в США лекарств только шесть являются нехиральными соединениями, три – это рацематы, остальные – чистые энантиомеры. Последние получают тремя методами: разделением рацемических смесей, модификацией природных оптически активных соединений (к ним относятся углеводы, аминокислоты, терпены, молочная и винная кислоты и др.) и прямым синтезом. Например, известная химическая фирма Merck разработала способ производства гипотензивного препарата метилдофа, включающий самопроизвольную кристаллизацию только нужного энантиомера путем введения в раствор небольшой затравки этого изомера. Прямой синтез также требует хиральных источников, поскольку любые другие традиционные методы синтеза дают оба энантиомера в равных пропорциях – рацемат. Это, кстати, одна из причин очень высокой стоимости некоторых лекарств, поскольку направленный синтез только одного из них – очень сложная задача. Поэтому не удивительно, что из более 500 синтетических хиральных препаратов, выпускаемых во всем мире, примерно лишь десятая часть являются оптически чистыми. В то же время из 517 препаратов, полученных из природного сырья, только восемь – это рацематы.

Необходимость в оптически чистых энантиомерах объясняется тем, часто только один из них обладает требуемым терапевтическим эффектом, тогда как второй антипод может вызвать нежелательные побочные эффекты или даже быть токсичным. Бывает и так, что каждый энантиомер обладает своим специфическим

действием. Так, S(-)-тироксин («левотроид») – это природный гормон щитовидной железы. А правовращающий R(+)-тироксин («декстроид») понижает содержание холестерина в крови. Некоторые производители придумывают для подобных случаев торговые названия-палиндромы, например, Darvon и Novrad.

Чем же объясняется различное действие энантиомеров? Человек – существо хиральное. Асимметрично и его тело, и молекулы биологически активных веществ, из которых оно состоит. Молекулы хиральных лекарств, взаимодействуя с определенными хиральными центрами организма, например, ферментами, могут действовать по-разному в зависимости от того, каким именно энантиомером является лекарство. «Правильное» лекарство подходит к своему рецептору, как ключ к замку и запускает желаемую биохимическую реакцию. Действие же «неправильного» антипода можно уподобить попытке пожать правой рукой правую же руку своего гостя.

Если лекарство – рацемат, то один из энантиомеров может в лучшем случае оказаться индифферентным, в худшем – вызвать совершенно нежелательный эффект. Вот несколько примеров. Так, антиаритмическое средство S(-)-анаприлин действует в 100 раз сильнее, чем R(+)-форма! В случае верапамила оба энантиомера обладают сходным эффектом, однако его R(+)-форма обладает значительно менее сильным побочным кардиодепрессивным эффектом. Применяющийся для наркоза кетамин может у 50% пациентов вызвать побочные эффекты в виде возбуждения, бреда и т.п., причем это присуще в основном только R(-)-изомеру, а также рацемату. У антигельминтного препарата левамизола активен в основном в S(-)-изомер, тогда как его R(+)-антипод вызывает тошноту, поэтому в свое время рацемический левамизол был заменен одним из энантиомеров. Но, оказывается, экономически не всегда имеет смысл синтезировать чистые изомеры. Например, для широко применяющегося анальгетика ибупрофена под действием ферментов возможна изомеризация терапевтически неактивной R(-)-формы в активный S(+)-изомер, поэтому в данном случае можно использовать значительно более дешевый рацемат.

Разное биологическое действие «правых» и «левых» изомеров проявляется не только среди лекарственных средств, а во всех случаях, когда хиральное соединение взаимодействует с живыми организмами. Яркий пример – аминокислота изолейцин: ее правовращающий изомер сладкий, а левовращающий – горький. Другой пример. Карвон – вещество с очень сильным ароматом (человеческий нос способен почувствовать его при содержании в воздухе всего 17 миллионных долей миллиграмма в литре). Карвон выделяют из тмина, в масле которого его содержится около 60%. Однако точно такое же соединение с тем же

строением находится в масле кудрявой мяты – там его содержание достигает 70%. Каждый согласится с тем, что запах мяты и тмина вовсе не одинаковы. Оказалось, что на самом деле карвонов два – «правый» и «левый». Различие в запахе этих соединений показывает, что клетки-рецепторы в носу, ответственные за восприятие запаха, также должны быть хиральными.

Вернемся теперь к формуле, изображенной на собаке и волке. Пеницилламин (3,3-диметилцистеин) – довольно простое производное аминокислоты цистеина. Это вещество применяют при острых и хронических отравлениях медью, ртутью, свинцом, другими тяжелыми металлами, так как оно обладает способностью давать прочные комплексы с ионами этих металлов; образующиеся комплексы удаляются почками. Применяют пеницилламин также при различных формах ревматоидного артрита, при системной склеродермии, в ряде других случаев. При этом применяют только S-форму препарата, так как R-изомер токсичен и может привести к слепоте.

Теория Вант-Гоффа далеко не сразу завоевала признание. Так, выдающийся немецкий химик-экспериментатор Адольф Кольбе, (его именем названо несколько органических реакций), опубликовал в мае 1877 года язвительную статью, в которой резко отрицательно отозвался о новой теории. К счастью, Кольбе оказался в явном меньшинстве, и теория Вант-Гоффа, заложившая основы современной стереохимии, завоевала общее признание, а ее создатель в 1901 стал первым лауреатом Нобелевской премии по химии.

# **Практическая работа №1**

## **ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

1. В лаборатории при выполнении синтезов должно находиться не менее двух человек.

2. Выполняющие работы должны знать правила техники безопасности и пожарной безопасности.

3. Категорически запрещается в лаборатории принимать пищу, курить и пить воду из химической посуды.

4. Каждый работающий должен знать месторасположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться.

5. Прежде чем приступить к работе, необходимо изучить свойства используемых и образующихся веществ, а также правила техники безопасности при работе с ними.

6. Запрещается проводить опыты в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу после выполнения работы.

7. Нельзя оставлять работающие лабораторные установки, а также включенные приборы без присмотра.

8. При выполнении работы обязательно следовать указаниям по использованию всех необходимых индивидуальных средств защиты.

9. Запрещается пробовать на вкус какие бы то ни было вещества.

10. Нельзя наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, направлять отверстие таких сосудов на себя и на других работающих.

11. Категорически запрещается использовать вещества из посуды, не имеющей этикетки.

12. Определять запах вещества следует, осторожно направляя пары к себе легким движением руки и не вдыхая их полной грудью.

13. После окончания работы необходимо привести в порядок рабочее место, выключить газ, воду и электроэнергию.

14. Нельзя оставлять зажженные газовые горелки и включенные электроплитки.

15. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, бросать в раковины бумагу, спички, песок и другие твердые вещества.

16. Категорически запрещается нагревать жидкость в закупоренных сосудах и аппаратах, кроме предназначенных для этого автоклавов.

17. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, и уметь оказать первую помощь при различных травмах.

Предупреждение и предотвращение несчастных случаев связано прежде всего с неукоснительным соблюдением всех правил техники безопасности.

При использовании легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) необходимо следить, чтобы в радиусе 2 м не было открытого пламени. Перегонку таких веществ следует вести на водяной или воздушной бане с использованием электроплиток закрытого типа. Особую опасность представляет диэтиловый эфир. Его перегоняют на предварительно нагретой в другом месте водяной бане. Хранят ЛВЖ в толстостенных склянках в железных ящиках, выложенных

асбестом, вдали от источников тепла. Общее количество ЛВЖ в лаборатории не должно превышать суточной потребности. Перед разборкой приборов, содержащих остатки ЛВЖ, необходимо погасить все ближайшие горелки.

При работе со щелочными металлами, карбидом кальция и некоторыми другими веществами в присутствии воды возможен взрыв. Он может произойти и при проведении процессов в вакууме или в автоклавах, запаянных ампулах и т. д. при повышении давления. Взрывы возможны также при получении или использовании в синтезе нитросоединений, diaзосоединений и некоторых других веществ. Во всех подобных случаях работу надо проводить в защитных очках или в маске.

Операции со щелочными металлами выполняют на специально подготовленном рабочем месте сухими инструментами при полном отсутствии воды. Взвешивание их производят под слоем сухого керосина в закрытом бьюксе. Остатки натрия или калия уничтожают постепенным растворением в абсолютном спирте с последующей нейтрализацией раствора.

Большую опасность представляет неосторожная работа с кислотами и щелочами. Даже слабые кислоты (например, уксусная) при высоких концентрациях способны вызывать химические ожоги. Попадание растворов кислот и щелочей в глаза может привести к поражению роговицы и потере зрения. Особенно опасны в этом отношении щелочи и аммиак. Поэтому все работы с кислотами и щелочами проводят в защитных очках и резиновых перчатках в вытяжном шкафу, а при переливании кислот из большой емкости в маленькую следует надеть резиновый фартук и использовать сифон. Для разбавления кислоты вливают тонкой струей в воду при постоянном перемешивании, не допуская перегревания.

При измельчении твердых щелочей большие куски, завернутые в плотную ткань, разбивают молотком, а маленькие растирают в ступке, закрытой полотенцем. Попадание твердой щелочи в волосы может остаться незамеченным и вызвать выпадение волос, поэтому во время этих операций голова должна быть покрыта. Остатки кислот и щелочей необходимо нейтрализовать и только затем вылить в раковину.

Работая на вакуумных установках с использованием водоструйных или масляных насосов (вакуум-эксикаторы, вакуумная перегонка, вакуумное фильтрование), вакуумированный сосуд обязательно следует обернуть полотенцем. При вакуумных перегонках это делается в процессе испытания собранного прибора до заполнения его перегонной жидкостью. Глаза должны быть закрыты очками или маской, которую можно снять только после охлаждения прибора и впуска в него воздуха.

В случае использования сжатых или сжиженных газов в первую очередь необходимо убедиться, что баллон и редуктор находятся в исправном состоянии и что срок годности баллона не истек. Баллон



устанавливают в ящике вне помещения, а газ подводят в лабораторию специальным трубопроводом.

В лаборатории органического синтеза работать следует в халате из хлопчатобумажной ткани. Резиновые перчатки надевают поверх рукавов халата.

#### **1.4. ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ ТРАВМАХ И ОТРАВЛЕНИЯХ**

При термических ожогах обожженные места обильно смачивают раствором перманганата калия или этиловым спиртом. При попадании кислот пораженное место промывают проточной водой в течение 10...15 мин, затем смачивают 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и снова промывают водой. При ожогах щелочами после промывания водой кожу смачивают 3%-ным раствором уксусной кислоты и затем опять промывают водой. Попавшие на тело органические вещества, нерастворимые в воде, смывают большим количеством растворителя данного вещества, а затем промывают спиртом и смазывают кремом.

При ушибах для уменьшения боли и предотвращения подкожного кровоизлияния накладывают давящую повязку, а поверх нее лед. При повреждении тканей, особенно при порезах осколками стеклянной лабораторной посуды, помощь необходимо оказать как можно быстрее. Для этого удаляют, насколько можно полно, осколки, останавливают кровотечение, очищают поверхность кожи вокруг раны от грязи и обрабатывают края раны антисептиком, не допуская попадания этих средств внутрь раны. При внезапном возобновлении кровотечения применяют 3%-ный раствор пероксида водорода, водный раствор хлорида железа (III), которые вносят непосредственно в рану. Затем накладывают стерильную салфетку или тампон и плотно прибинтовывают, после чего пострадавшего отправляют в медпункт.

При электротравмах до прихода врача пострадавшему обеспечивают полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников. Искусственное дыхание делается только в том случае, если человек дышит неритмично или не дышит совсем.

#### **Вопросы и упражнения**

1. По предложенной в тексте схеме составьте план работы получения бензолсульфоната натрия.

2. Реакционную смесь, содержащую легко воспламеняющуюся жидкость, нагревают в круглодонной стеклянной колбе на пламени горелки, закрытом асбестовой сеткой. К каким последствиям может привести такой «эксперимент»?

3. Что следует делать, если в лаборатории возник очаг пожара?

4. Необходимо перегнать вещество, которое является горючей жидкостью и при кипении разлагается. Каким методом следует воспользоваться? Какие меры предосторожности надо принять?

5. Имеется кусок гидроксида натрия массой около 500 г. Необходимо приготовить 200 г 40%-ного раствора этого вещества в воде. Опишите последовательность действий. Какими средствами индивидуальной защиты надо воспользоваться?

6. При фильтровании с использованием вакуума на воронке Бюхнера раствора, содержащего значительное количество сильной кислоты, произошел взрыв колбы Бунзена, в результате чего кислота попала на кожу лица и рук работающего. Кроме того, он был ранен осколками стекла. Каковы должны быть меры первой помощи пострадавшему? Как ликвидировать последствия взрыва на рабочем месте?

## Практическая работа №2

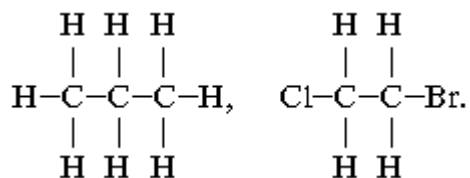
Написать формулы органические соединения, определит степен окисления элементов и уравнил реакцию

*Структурные формулы и названия предельных углеводородов*

Валентность углерода равна ... (цифра). Поэтому при записи структурных формул от углерода должно отходить четыре черточки, изображающие химические связи. Форму записи состава органической молекулы, в которой каждый атом С показан отдельно со связями, называют с..... ф..... . Химически связанные атомы углерода представляют *углеродный скелет* молекулы вещества.

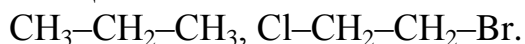
Три разновидности структурных формул

1. Самая полная форма записи формулы углеводорода – это когда каждый атом молекулы показан отдельно:

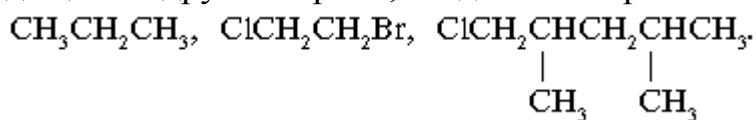


Такая запись громоздкая, занимает много места и используется редко.

2. Форма записи, в которой указывают общее число атомов водорода при каждом атоме С, а между соседними углеродами ставят черточки, означающие х..... с..... :



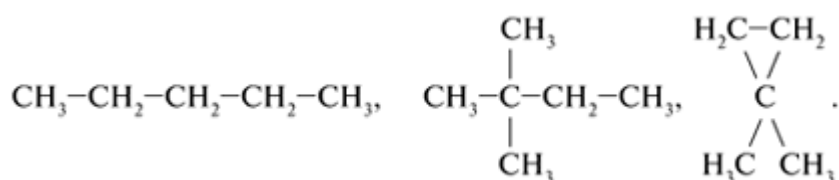
3. Структурная формула, в которой черточки между атомами, расположенными в записи на одной строке, не указывают, тогда как атомы, выходящие на другие строки, соединяют черточками с прямой цепью:



Иногда углеродные цепи изображают ломаными линиями, геометрическими фигурами (треугольник, квадрат, куб). При этом в каждом изломе цепи, а также в начале и в конце цепи подразумевают атом С. Например, изображениям



соответствуют структурные формулы



Ниже приведены некоторые свойства отдельных предельных углеводородов и формы их записи (табл. 1).

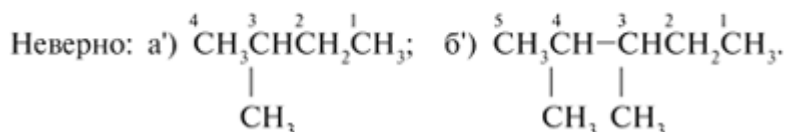
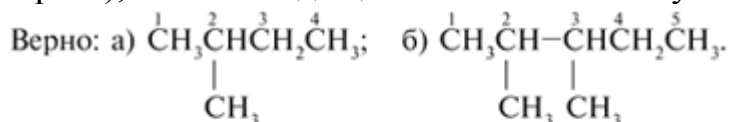
Таблица 1

Названия предельных углеводородов (алканов) линейного строения

Название алкана	Молекулярная формула	Структурная формула	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С
Метан	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Газ	–161,6
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Газ	–88,6
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Газ	–42,1
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	Газ	–0,5
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	36,1
Гексан	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	68,7
Гептан	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	98,5
Октан	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	125,6
Нонан	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	150,7
Декан	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	Жидкость	174,0

Составление названий разветвленных и замещенных алканов

1. Выбирают главную углеродную цепь и нумеруют ее таким образом (слева или справа), чтобы входящие заместители получили наименьшие номера.

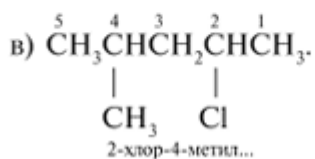
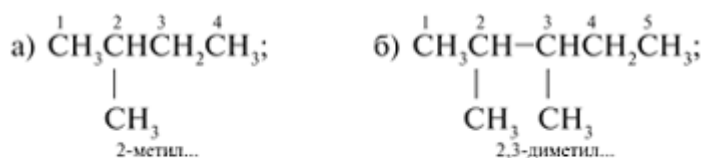


2. Название начинают с цифрового локанта – номера углерода, при котором находится заместитель. После цифры через черточку пишут название заместителя. Разные заместители указывают последовательно. Если одинаковые заместители повторяются два раза, то в названии после цифровых локантов, указывающих положение этих заместителей, пишут приставку «ди». Соответственно при трех одинаковых заместителях приставка «три», при четырех – «тетра», при пяти заместителях – «пента» и т. д.

Названия заместителей

CH <sub>3</sub> –	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> –	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \end{array}$	Cl–	F–	Br–	–NO <sub>2</sub>
метил	этил	пропил	изопропил	хлор	фтор	бром	нитро

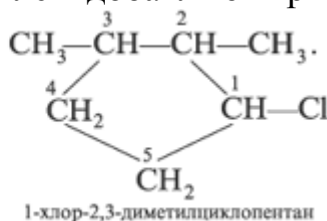
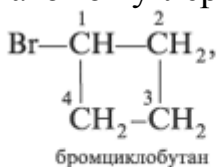
Примеры:



3. Слитно с приставкой и заместителем пишут название углеводорода, пронумерованного в качестве главной углеродной цепи:

а) 2-метилбутан; б) 2,3-диметилпентан; в) 2-хлор-4-метилпентан.

Названия циклоалканов составляют аналогично, только к названию углеводорода – по числу атомов углерода в цикле – добавляют приставку «цикло»:

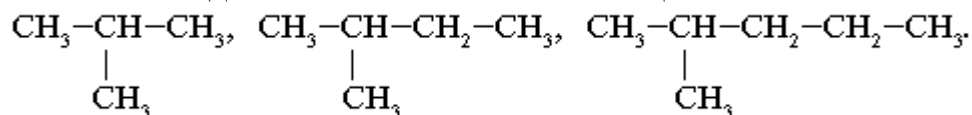


Вещества, сходные по строению, но различающиеся на одну или несколько групп  $-\text{CH}_2-$ , известны как Г.....

Примеры гомологов:



Элемент сходства – алканы с линейной цепью:



Сходство трех формул веществ последнего примера – в каждом случае при втором атоме С главной углеродной цепи находится одинаковый заместитель – группа  $\text{CH}_3$ .

Явление существования разных по строению и свойствам веществ, у которых одинаковый качественный и количественный состав, носит название и.

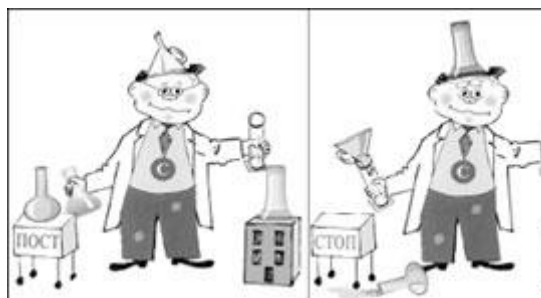
Вещества, у которых одинаковая м..... формула, но разные сформулы – это и (табл. 2).

Таблица 2

Примеры изомерных углеводородов

Молекулярная формула	Структурные формулы
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
$\text{C}_5\text{H}_{12}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3,$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3,$ $\text{C}(\text{CH}_3)_4$

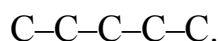
$C_6H_{14}$	$CH_3(CH_2)_4CH_3,$ $\begin{array}{c} CH_3CHCH_2CH_2CH_3, \\   \\ CH_3 \end{array}$ $CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ и др.
-------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------



*Найди девять отличий*

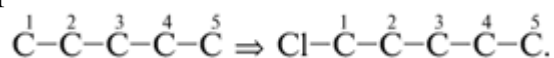
Правила составления изомеров на примере соединения  $C_5H_{11}Cl$ .

1. Записывают линейную углеродную цепь  $C_5$ :

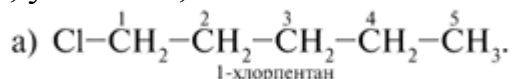


2. Определяют, к какому классу углеводородов принадлежит данное соединение. Определение производят с помощью общих формул для углеводородов разных классов ( $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  и т. п.). Вещество  $C_5H_{11}Cl$  – хлоралкан, т.е. является производным алкана вида  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 5$ ), в котором один атом H замещен на Cl. Значит, все связи в молекуле одинарные и нет циклов.

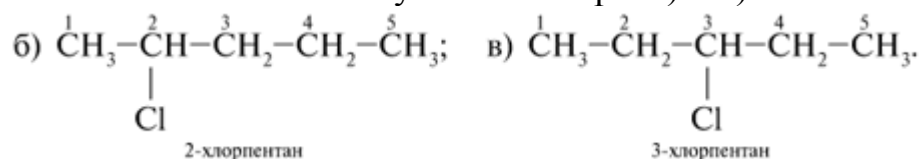
3. Нумеруют атомы C углеродной цепи (углеродного скелета) и при C-1 помещают гетероатом Cl:



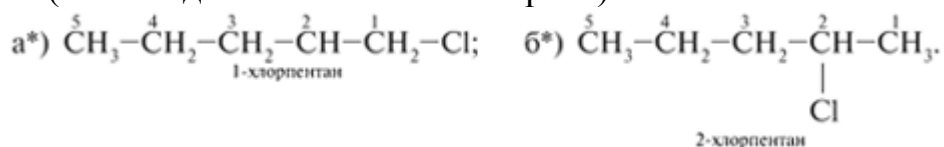
4. Записывают необходимое число атомов водорода при каждом углероде цепи, учитывая, что валентность C – IV. В результате получают изомер а):



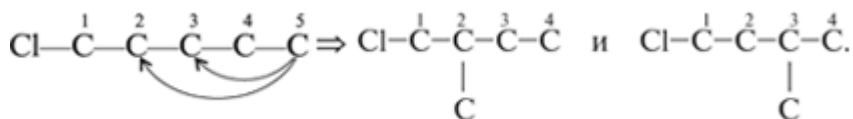
5. Перемещают атом хлора по главной цепи  $C_5$ , последовательно соединяя его с атомами C-2 и C-3. Так получают изомеры б) и в):



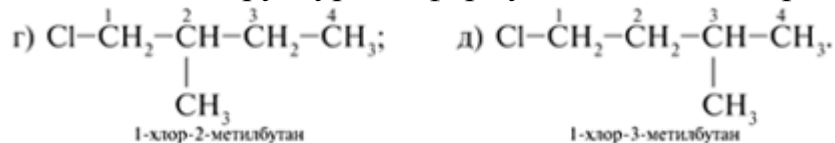
Дальнейшее смещение хлора вправо по цепи новых изомеров не дает. Так, изомер а\*) тождественен изомеру а), изомер б\*) идентичен изомеру б). Просто в изомерах а\*) и б\*) меняется направление нумерации атомов C, счет ведется справа налево (без звездочек было слева направо):



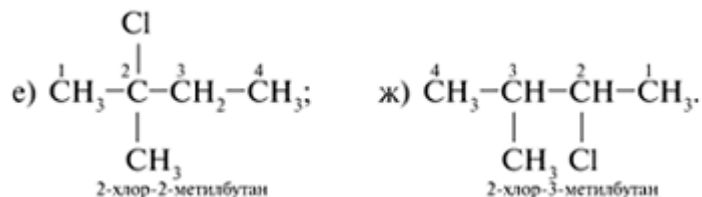
6. Исходя из углеродного скелета (см. пункт 3), крайний (пятый) атом C отрывают и помещают заместителем к внутреннему углероду цепи (сначала к C-2, потом к C-3). Получают главные цепи  $C_4$  углеродным заместителем при C-2 и C-3:



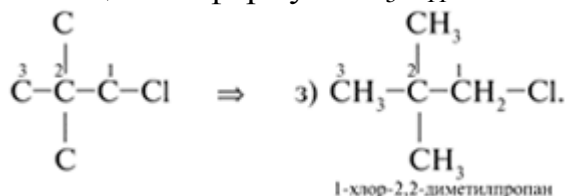
Записывают структурные формулы новых изомеров:



7. Помещая хлор при внутренних атомах С главной углеродной цепи С<sub>4</sub>, получают два дополнительных изомера:



8. Вещество формулы С<sub>5</sub>Н<sub>11</sub>Сl может иметь трехуглеродную главную цепь С<sub>3</sub>:



Таким образом, для вещества с молекулярной формулой С<sub>5</sub>Н<sub>11</sub>Сl можно составить восемь структурных формул изомеров а)–з), различающихся строением.

## Методы определения СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ АТОМА УГЛЕРОДА В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Валентность в органических соединениях измеряется числом ковалентных химических связей, в том числе возникших и по донорно-акцепторному механизму. Во многих органических соединениях степень окисления атома углерода не совпадает с числом образуемых им связей. В соответствии с теорией химического строения органических соединений валентность углерода всегда равна IV (образует четыре связи). В то же время степень окисления углерода в метане СН<sub>4</sub> равна -4, метаноле СН<sub>3</sub>ОН — -2, в формальдегиде СН<sub>2</sub>О — 0, в муравьиной кислоте НСООН — +2.

### Определение

**Степень окисления** — условный заряд атома в молекуле, который получает атом в результате полной отдачи (принятия) электронов, вычисленный из предположения, что все связи имеют ионный характер.

Для определения степени окисления (СО) атомов в молекулах органических веществ существует несколько способов:

- алгебраический метод, позволяющий вычислить усредненное значение степени окисления атомов;
- графический метод;
- условный (промежуточный) метод.

Они позволяют учитывать СО каждого атома углерода в цепочке связей, используются при решении окислительно-восстановительных уравнений (ОВР).

### Алгебраический метод

Этот метод наиболее применим в том случае, если все атомы углерода органического вещества по окончании реакции приобрели одинаковую степень окисления (реакции горения или полного окисления). Вычисления производятся по брутто-формулам, например, рассмотрим алгоритм определения степеней окисления атомов в молекуле метанола:

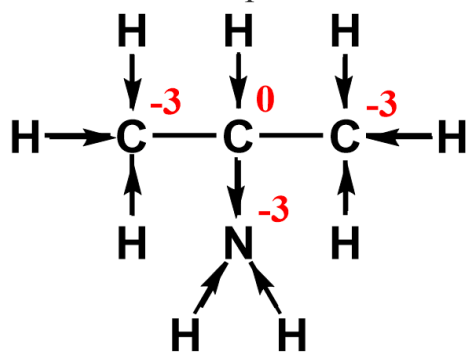
1. Формулу метанола  $\text{CH}_3\text{-OH}$  «сворачиваем» и записываем в виде  $\text{CH}_4\text{O}$ .
2. Проставляем степени окисления водорода и кислорода (они постоянные):  $\text{CH}_4\text{O}$ .
3. По разности суммарных зарядов получаем  $(+1) \cdot 4 + (-2) \cdot 1 = +2$ .

Поскольку в молекуле один атом углерода, следовательно, его заряд равен  $-2$ .

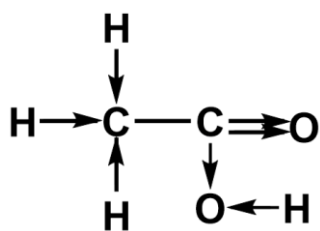
### Графический метод

1. Изображаем полную структурную формулу вещества.
2. Стрелкой показываем смещение электрона к наиболее электроотрицательному элементу вдоль каждой связи.
3. Считаем все связи  $\text{C-C}$  неполярными.
4. Анализируем.

Сколько стрелок направлено к атому — столько отрицательных зарядов «-», сколько стрелок направлено от атома — столько положительных зарядов «+». Сумма «-» и «+» определяет степень окисления атома.



Например, в молекуле этановой (уксусной) кислоты углерод карбоксильной группы смещает от себя 3 электрона, его степень окисления  $+3$ , углерод метильного радикала притягивает к себе 3 электрона от водорода, его степень окисления —  $3$ .



### Условный (промежуточный) метод

Условимся, что более электроотрицательный атом, смещая к себе одну электронную пару, приобретает заряд  $-1$ , две электронных пары — заряд  $-2$ . Связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления, следовательно, для атомов  $C-C$  степень окисления равна  $0$ . В ковалентной связи  $C-H$  углероду соответствует заряд  $-1$  (более электроотрицательный), а в связи  $C-O$  заряд углерода равен  $+1$  (менее электроотрицательный).

Степень окисления атома в молекуле подсчитывается как *алгебраическая сумма зарядов*, которые дают все связи данного атома.

Например, в молекуле хлорметана  $CH_3Cl$ , три связи  $C-H$  дают суммарный заряд на атоме  $C$ , равный  $-3$ , а связь  $C-Cl$  — заряд  $+1$ . Следовательно, степень окисления атома углерода в этом соединении равна:  $-3 + 1 = -2$ .

## Практическая работа №3

### Написать по конформации Фишера и Ньюмена бутанол-2

Пространственная изомерия, стереоизомерия

Цис-транс-изомерия

Оптическая изомерия

Оптическая, или зеркальная, изомерия

Био (1815)

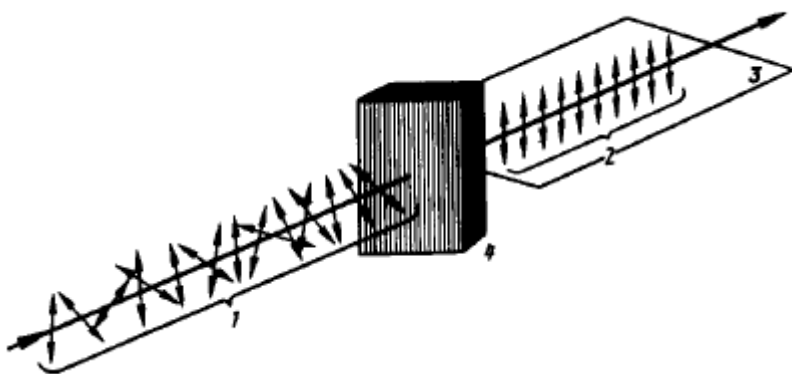


Рис. 12. Схематическое изображение электромагнитных колебаний в луче обыкновенного и поляризованного света; 1 – в обыкновенном свете; 2 – в поляризованном свете; 3 – плоскость поляризации; 4 - призма Николя

Антиподы или энантимеры (от греч. *enantio* — противоположный).



## Рацемическая смесь, или рацемат

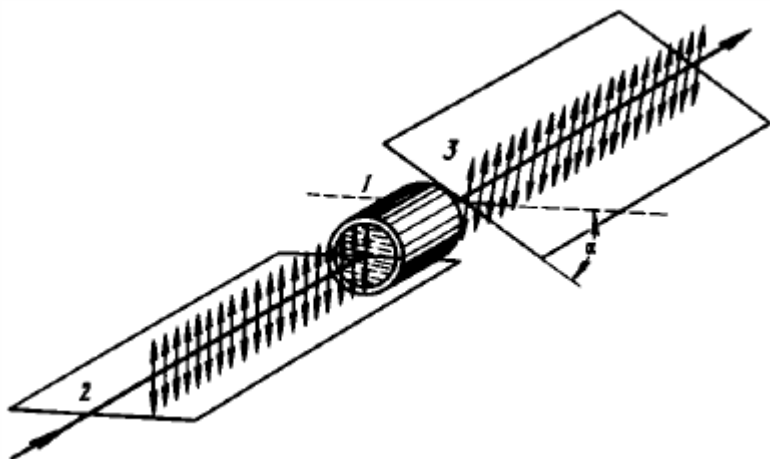


Рис. 13. Изменение плоскости поляризации при прохождении поляризованного света через оптически активные вещества: 1 – оптически активное вещество, 2 – первоначальная плоскость поляризации, повернутая на угол  $\alpha$  после прохождения света через оптически активное вещество.

Тетраэдрическая теория Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Беля (1874)

Асимметрический атом углерода

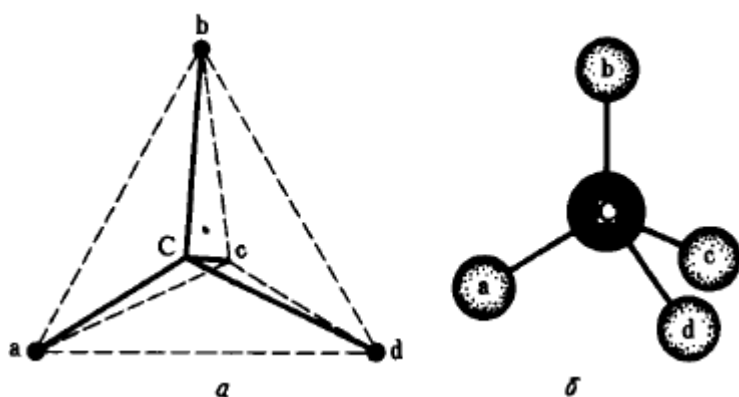
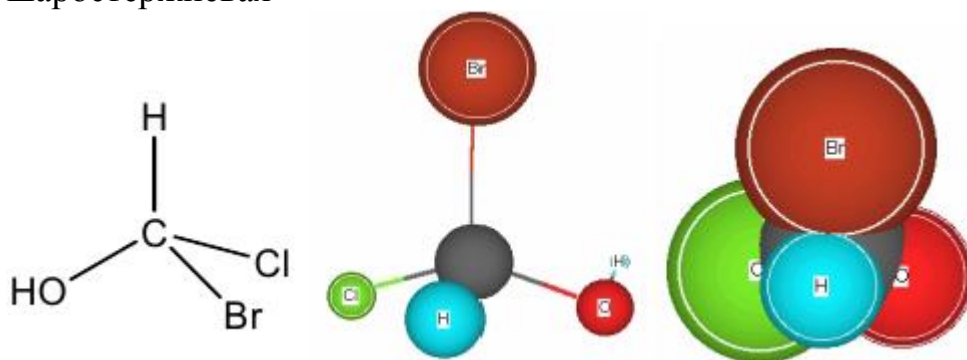


Рис. 14. Модели асимметрического атома углерода: а - тетраэдрическая; б - шаростержневая



бромхлорметанол

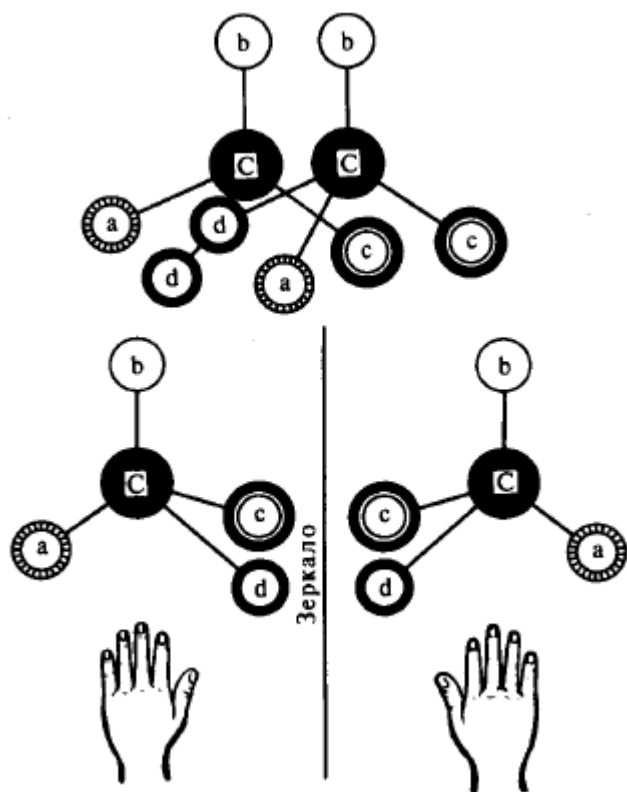
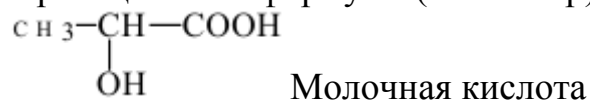


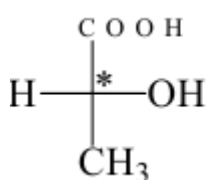
Рис. 15. Несовместимость оптических изомеров  
Хиральный (от греч. хейрос — рука, рукоподобие)

Оптическая изомерия — это явление, обусловленное хиральностью.

Проекционные формулы (Э. Фишер)

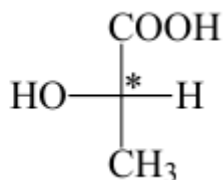


$\alpha$ -гидроксикоричная кислота

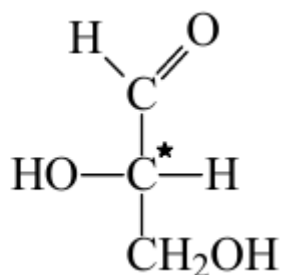
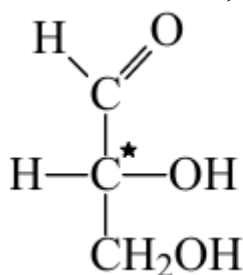


D(-)-молочная кислота

М.А. Розанов, 1906



L(+)-молочная кислота



D(+)-глицериновый альдегид L(-)-глицериновый альдегид  
Л. Пастер, 1848

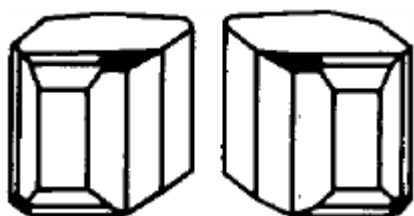
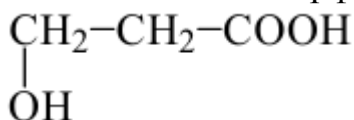
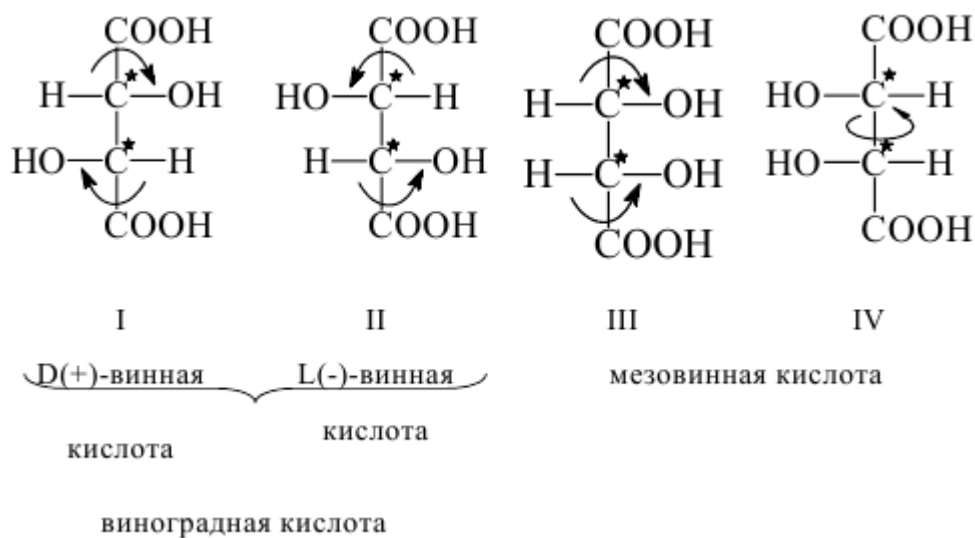


Рис. 16. Энантиоморфные формы кристаллов



$\beta$  гидроксипропионовая кислота

$$N = 2^n$$



Стереоизомеры, которые, не являются энантиомерами, называются диастереомерами.

**Относительная и абсолютная конфигурация.**

Определение абсолютной конфигурации по системе Кана — Ингольда — Прелога

R (от латинского *rectus* — правый)

S (от латинского *sinister* — левый)

Рацемическую модификацию обозначают R, S

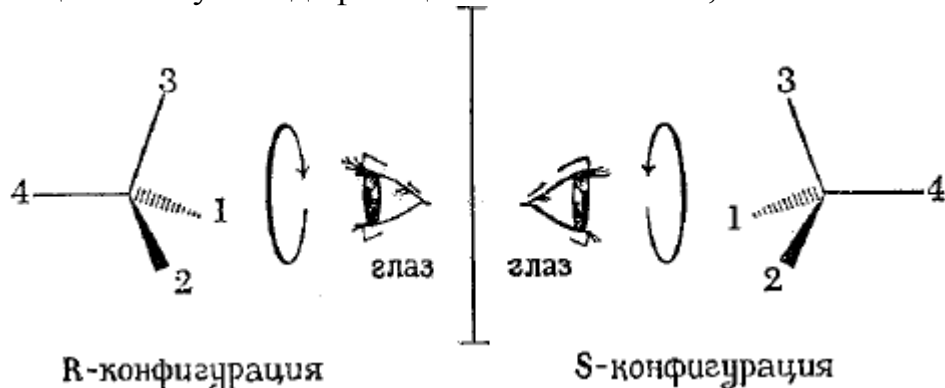


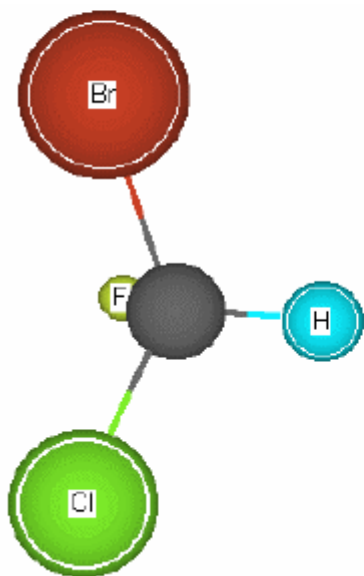
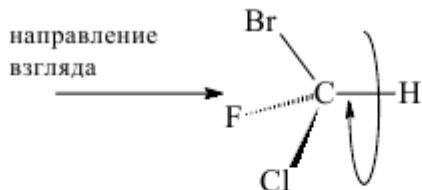
Рис. 17. Определение абсолютной конфигурации хирального центра после установления старшинства заместителей

Правила старшинства:

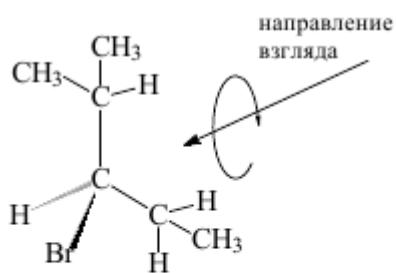
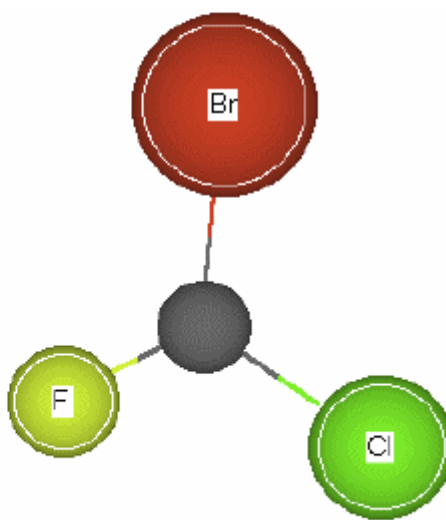
1. Атом с большим атомным номером является старшим (т.е. имеет относительное старшинство) относительно атома с меньшим атомным номером.

2. Большее массовое число имеет преимущество перед меньшим. Этот пункт относится к изотопам.

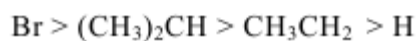
3. Несвязанные электроны уступают старшинство атомам и имеют более низкий порядок, чем, например, атом водорода.



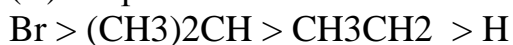
(R)-бромхлорфторметан



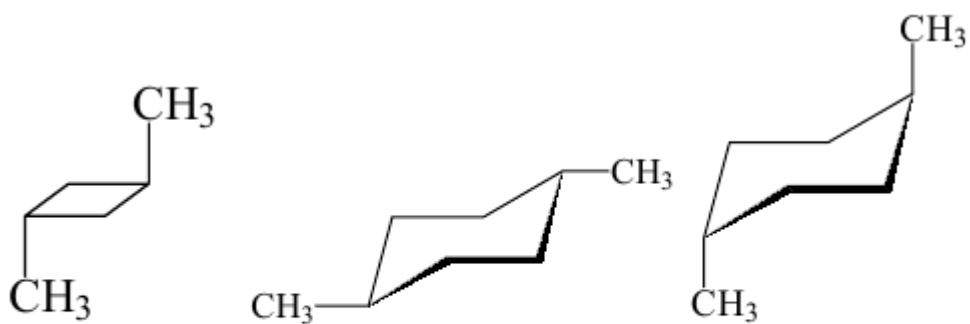
(R)-3-бром-2-метилпентан



(R)-3-бром-2-метилпентан

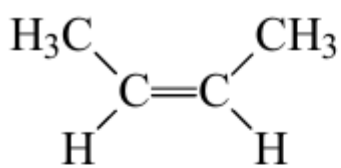


цис-транс- Изомерия в кольце

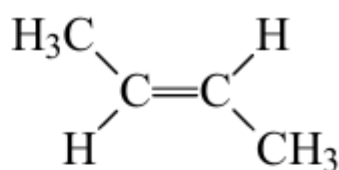


транс-1,3-диметилциклобутан  
 транс-1,4-диметилциклогексан  
 цис-1,4-диметилциклогексан

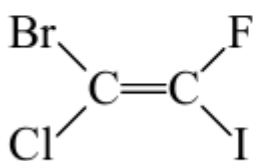
цис-транс-Изомеры относительно двойной связи (E/Z-изомерия)



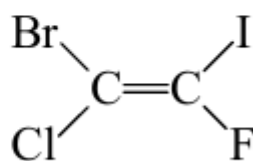
цис-бутен-2



транс-бутен-2



(Z)-1-бром-1-хлор-2-фтор-2-  
 иодэтен



(E)-1-бром-1-хлор-2-фтор-2-  
 иодэтен

E (от нем. entgegen—напротив)

Z (от нем. zusammen—вместе).

## Практическая работа №4

**Координационные и полу полярные ковалентные связи сходства и разница.**

### ТИПЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Характерные особенности координационных соединений – Примеры комплексных соединений

Характерные особенности координационных соединений

1. Важнейшей особенностью координационных соединений является то, что число ближайших «соседей» *центрального атома* превышает его собственную валентность (степень окисления). Вследствие этого образуются дополнительные координационные связи, зачастую имеющие донорно-акцепторный характер.

В общем случае (например, для комплексов Вернера) комплексное соединение представляет собой ядро – центральный атом металла комплексообразователя – и координированные *лиганды*, которые в случае вернеровских комплексов могут представлять собой заряженные ионы (кислотные остатки неорганических и простейших органических кислот) или нейтральные молекулы (вода, аммиак, амины и др.).

Число ближайших соседей определяется *координационным числом* металла-комплексообразователя.

В зависимости от координационного числа и пространственного расположения лигандов (точнее, их донорных атомов – для аммиака это атомы азота) различают различные пространственные структуры:

- *квадрат* (координационное число 4)
- *тетраэдр* (координационное число 4)
- *бипирамида* (координационное число 5, 6, 7 и т.д.)
- *тетрагональная пирамида* (координационное число 5)
- *октаэдр* (координационное число 6)

Существуют и другие способы геометрической организации структуры комплексного иона.

Совокупность иона металла-комплексообразователя и лигандов образую так называемую *внутреннюю координационную сферу*. Именно ее состав и строение определяют физико-химические свойства и реакционную способность комплекса. Поэтому именно последней уделяется особое внимание при изучении и обсуждении свойств комплексов.

2. Вторая особенность заключается в изменчивости свойств комплекса и самой координационной связи в зависимости от того, какие лиганды и типы связывания реализованы во внутренней координационной сфере. Данное свойство получило название *лабильности* комплексов (и координационной связи).

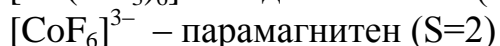
В органической химии для конкретных связей (например, C=O, C–H, C=N, C–C, C–O, C=C и др.) существует определенный набор характеристик: длина связи, ее дипольный момент, поляризуемость, валентный угол, образуемый данной связью по отношению к прочим связям в молекуле, рефракция. Для координационной связи между двух атомов такого набора не существует, поскольку каждая величина

зависит не только от того, какие именно атомы ее образуют, но и от того какие атомы и связи соседствуют с указанной парой атомов (частиц).

3. Поскольку комплексные соединения образуют чаще всего *d*- и *f*-элементы, то у комплексов есть ряд особенностей, обусловленных участием этих орбиталей в образовании координационной связи. Приведем некоторые из этих особенностей:

А) *Магнитные свойства комплексов.* Парамагнетизм – это свойство химических соединений взаимодействовать особым образом с внешним магнитным полем. Если в молекуле есть парамагнитный центр, то есть атом (или другая частица), содержащая неспаренные электроны, то такое соединение будет втягиваться в магнитное поле. Сила такого взаимодействия определяется так называемой удельной  $\chi_g$  (или молярной  $\chi_m$ ) магнитной восприимчивостью или эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}}$  соединения. Которые в свою очередь зависят прежде всего от количества неспаренных электронов. Такие соединения называют парамагнитными. Если парамагнитных центров нет, то соединение практически не взаимодействует с внешним магнитным полем (точнее, незначительно из него выталкивается).

Многие металлы при одной и той же степени окисления и постоянном координационном числе могут проявлять различные магнитные свойства, в зависимости от того, какие лиганды вошли во внутреннюю координационную сферу. Например:



Магнитные свойства комплексов являются основой для применения при их изучении таких физико-химических методов, как ЭПР, ЯМР, метод магнетохимической восприимчивости, способствующих установлению структуры координационного соединения.

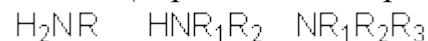
Б) *Интенсивная окраска координационных соединений.*

В) *Многообразие способов гибридизации и валентных состояний*, вызванные активностью *d*- и *f*- орбиталей.

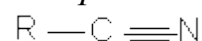
Из этого следует вывод о многообразии таких свойств центрального иона (и всего комплекса в целом), как окислительно-восстановительные потенциалы, реакционная способность, стереохимические особенности) и т.д.

4. Еще одной особенностью координационных соединений является разнообразие лигандов, образующих комплексы. Рассмотрим основные типы лигандов, дающие координационные соединения.

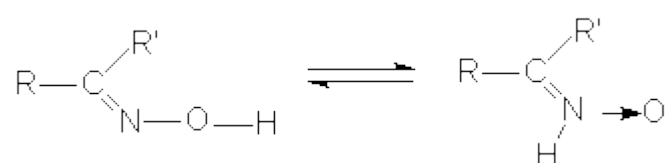
*Амины (первичные, вторичные, третичные)*



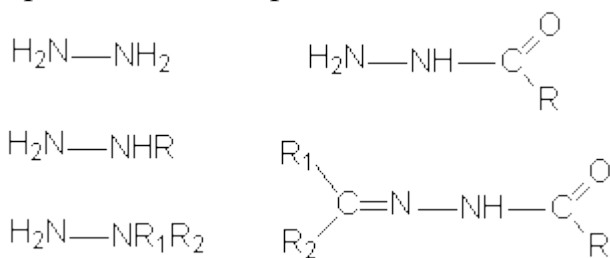
*Нитрилы.*



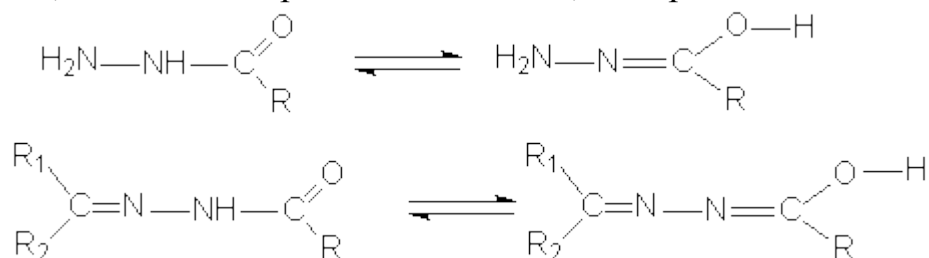
*Имины и оксимы*



### Производные гидразина

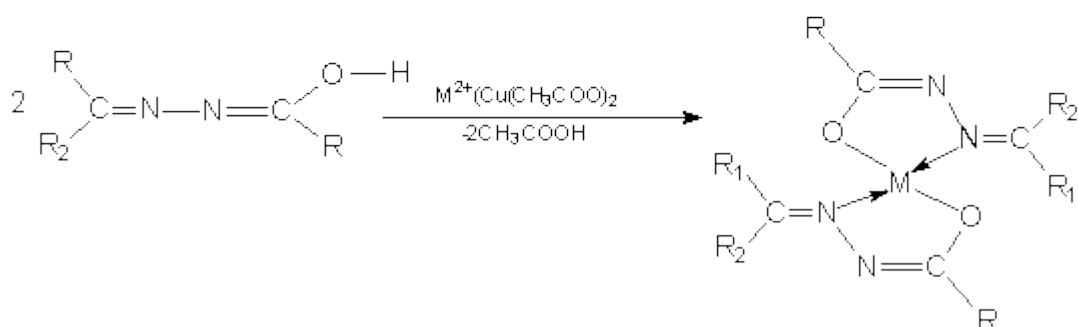
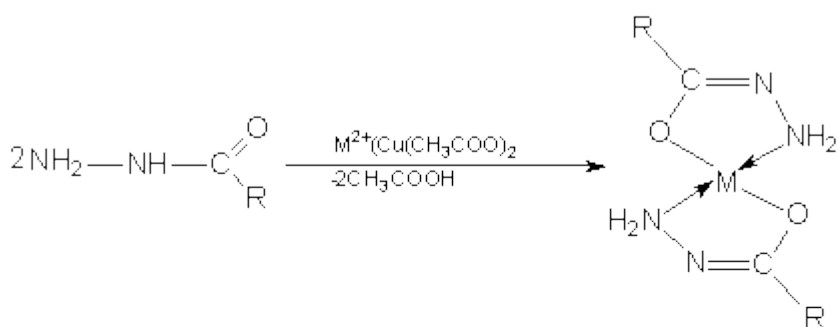


Следует отметить, что радикалы R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> не являются пассивными заместителями, а играют исключительную, подчас определяющую, роль при организации структуры комплекса и сообщении ему тех или иных свойств. Так простейшие производные гидразина (показанные слева), содержащие в качестве заместителей тривиальные ароматические или алифатические радикалы, дают с переходными металлами довольно простые координационные соединения, называемые молекулярными комплексами или аддуктами (от англ. *to add* – добавлять). Введение же в их молекулы карбонильной группы (C=O) дает так называемые гидразиды органических кислот (ацил- и ароилгидразины) и гидразоны (ацил- и ароилгидразоны карбонильных соединений), получаемые по реакции конденсации соответствующего карбонильного соединения – альдегида или кетона – с соответствующим гидразидом кислоты. При координации данных соединений атомом металла лиганд может координироваться в двух таутомерных формах, одна из которых кето-иминная, а вторая ен-иминная:



Такая трансформация лиганда способствует образованию комплексов особого типа, которые называются внутрикомплексными соединениями или металлохелатами:

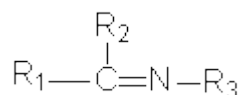




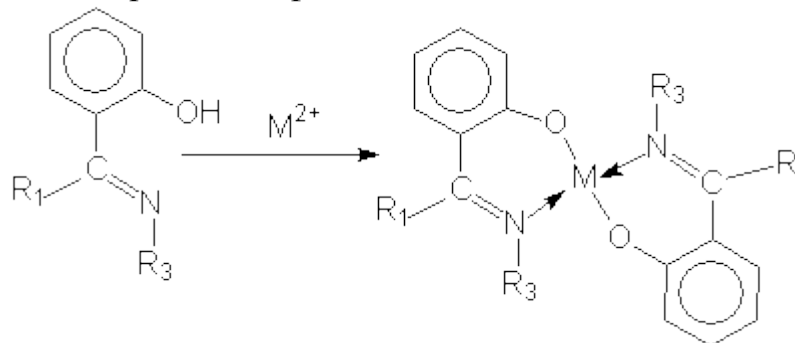
Такие соединения содержат атом металла, включенный в молекулу комплекса посредством двух типов связей – обычной химической связи и связи, образованной с помощью донорно-акцепторного механизма.

Радикалы, находящиеся в гидразоновой части молекулы могут влиять на пространственную изомерию (на рисунке показаны только *транс*-изомеры; *цис*-изомеры также возможны к образованию, что определяется также природой самого металла-комплексообразователя и другими факторами.

#### Азометины

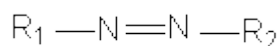


Здесь, как и в предыдущем случае, заместители играют определяющую роль при образовании структуры соединения и типа получаемого комплекса. Так известно большое количество комплексов хелатного типа с салицилальдимидами. Они получаются взаимодействием азометина, содержащего в качестве заместителя  $\text{R}_1$  (или  $\text{R}_2$ ) *орто*-оксибензил.



В этом случае также в зависимости от условий синтеза и типа металла комплексообразователя могут быть получены *цис*- и *транс*-изомеры, а также комплексы, в которых ион металла имеет тетраэдрическое окружение.

#### Азо-соединения.



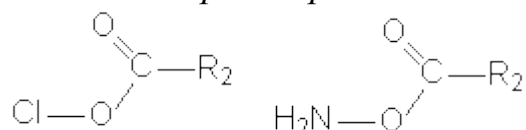
Все указанные Лиганды относятся к так называемым N-донорам, так как в них координационная связь образуется за счет подачи неподеленной электронной пары атома азота на свободные *d*-орбитали атома металла.

Если же в качестве донорного атома выступает атом кислорода, то можно выделить следующие основные типы O-доноров.

*Простые эфиры и сложные эфиры.*



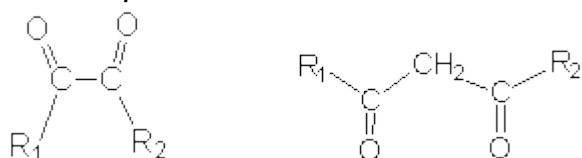
*Амиды и хлорангидриды кислот*



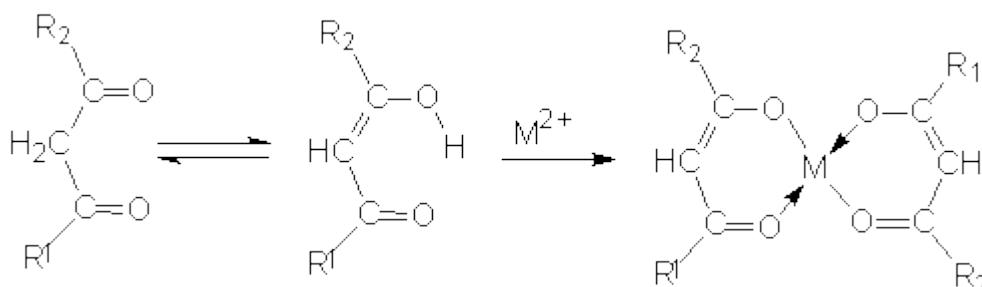
*Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны).*



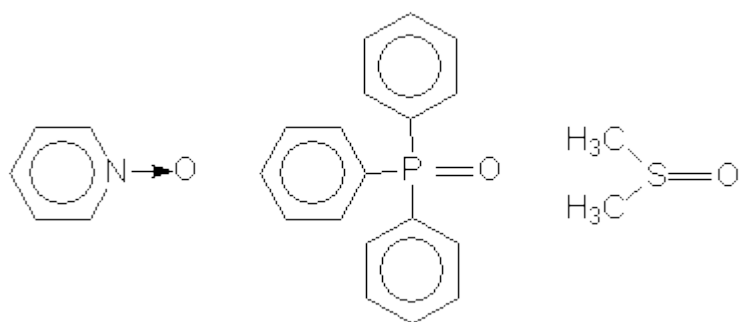
Следует отметить, что лиганда может содержать не один, а несколько донорных атомов. Такие лиганды называют *полидентантными*. Если рассматривать с этой позиции кетоны, то при введении в молекулу лиганда дополнительной кетоновой группировки получают бидентантные лиганды – α-дикетоны и β-дикетоны:



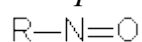
Для β-дикетонов получено большое количество разнообразных комплексов, имеющих хелатное строение, что связано с возможностью перехода кетонной группировки в енольную форму, дающую при комплексообразовании хелатные комплексы:



*Оксиды гетероэлементов.*



### Нитрозосоединения



Существуют и другие типы доноров (S-доноры, P-доноры), и прочие их виды, например, дифенилтеллурид, трифенилвисмут, в которых в качестве донорного атома выступает гетероэлемент – теллур, висмут.

Поскольку мы коснулись классификации лигандов по типу донорного атома, то следует привести еще одну, более общую классификацию (таблица 4).

Комбинируя в рамках одной молекулы различные типы лигандов можно получить огромное число координационных соединений, причем свойства их будут принципиально отличаться, так как такие комплексы могут относиться к совершенно разным типам. (Достаточно взглянуть на любой комплекс Вернера и любой карбонильный комплекс металлов, чтобы понять, что между этими соединениями мало общего).

Таблица 4. Классификация лигандов.

Л и г а н д ы					
Заряженные частицы	Нейтральные молекулы				Комплексы
	Простые	Сложные			
		Неполярные	Малополярные	Полярные	
I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и др.	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Kr, Xe, Ar, I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> , HC≡CH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C≡N, C≡O	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P, сложные органические соединения	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТ №3

## ТИПЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

[Характерные особенности координационных соединений](#) – [Примеры комплексных соединений](#)

Характерные особенности координационных соединений

1. Важнейшей особенностью координационных соединений является то, что число ближайших «соседей» *центрального атома* превышает его собственную валентность (степень окисления). Вследствие этого образуются дополнительные координационные связи, зачастую имеющие донорно-акцепторный характер.

В общем случае (например, для комплексов Вернера) комплексное соединение представляет собой ядро – центральный атом металла комплексообразователя – и координированные *лиганды*, которые в случае вернеровских комплексов могут представлять собой заряженные ионы (кислотные остатки неорганических и простейших органических кислот) или нейтральные молекулы (вода, аммиак, амины и др.).

Число ближайших соседей определяется *координационным числом* металла-комплексообразователя.

В зависимости от координационного числа и пространственного расположения лигандов (точнее, их донорных атомов – для аммиака это атомы азота) различают различные пространственные структуры:

- *квадрат* (координационное число 4)
- *тетраэдр* (координационное число 4)
- *бипирамида* (координационное число 5, 6, 7 и т.д.)
- *тетрагональная пирамида* (координационное число 5)
- *октаэдр* (координационное число 6)

Существуют и другие способы геометрической организации структуры комплексного иона.

Совокупность иона металла-комплексообразователя и лигандов образую так называемую *внутреннюю координационную сферу*. Именно ее состав и строение определяют физико-химические свойства и реакционную способность комплекса. Поэтому именно последней уделяется особое внимание при изучении и обсуждении свойств комплексов.

2. Вторая особенность заключается в изменчивости свойств комплекса и самой координационной связи в зависимости от того, какие лиганды и типы связывания реализованы во внутренней координационной сфере. Данное свойство получило название *лабильности* комплексов (и координационной связи).

В органической химии для конкретных связей (например, C=O, C–H, C=N, C–C, C–O, C=C и др.) существует определенный набор характеристик: длина связи, ее дипольный момент, поляризуемость, валентный угол, образуемый данной связью по отношению к прочим связям в молекуле, рефракция. Для координационной связи между двух атомов такого набора не существует, поскольку каждая величина зависит не только от того, какие именно атомы ее образуют, но и от того какие атомы и связи соседствуют с указанной парой атомов (частиц).

3. Поскольку комплексные соединения образуют чаще всего *d*- и *f*-элементы, то у комплексов есть ряд особенностей, обусловленных участием этих орбиталей в образовании координационной связи. Приведем некоторые из этих особенностей:

А) *Магнитные свойства комплексов.* Парамагнетизм – это свойство химических соединений взаимодействовать особым образом с внешним магнитным полем. Если в молекуле есть парамагнитный центр, то есть атом (или другая частица), содержащая неспаренные электроны, то такое соединение будет втягиваться в магнитное поле. Сила такого взаимодействия определяется так называемой удельной  $\chi_g$  (или молярной  $\chi_m$ ) магнитной восприимчивостью или эффективным магнитным моментом  $\mu_{\text{eff}}$  соединения. Которые в свою очередь зависят прежде всего от количества неспаренных электронов. Такие соединения называют парамагнитными. Если парамагнитных центров нет, то соединение практически не взаимодействует с внешним магнитным полем (точнее, незначительно из него выталкивается).

Многие металлы при одной и той же степени окисления и постоянном координационном числе могут проявлять различные магнитные свойства, в зависимости от того, какие лиганды вошли во внутреннюю координационную сферу. Например:



Магнитные свойства комплексов являются основой для применения при их изучении таких физико-химических методов, как ЭПР, ЯМР, метод магнетохимической восприимчивости, способствующих установлению структуры координационного соединения.

Б) *Интенсивная окраска координационных соединений.*

В) *Многообразие способов гибридизации и валентных состояний*, вызванные активностью *d*- и *f*- орбиталей.

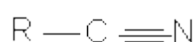
Из этого следует вывод о многообразии таких свойств центрального иона (и всего комплекса в целом), как окислительно-восстановительные потенциалы, реакционная способность, стереохимические особенности) и т.д.

4. Еще одной особенностью координационных соединений является разнообразие лигандов, образующих комплексы. Рассмотрим основные типы лигандов, дающие координационные соединения.

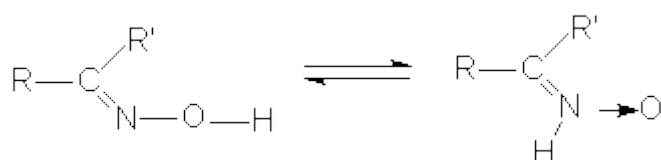
*Амины (первичные, вторичные, третичные)*



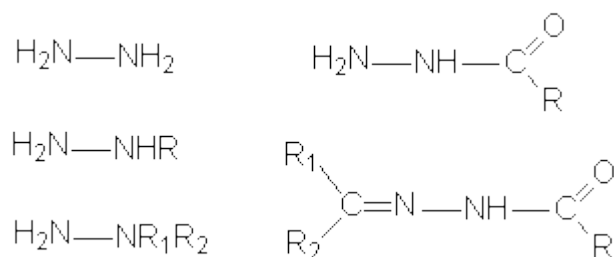
*Нитрилы.*



*Имины и оксимы*

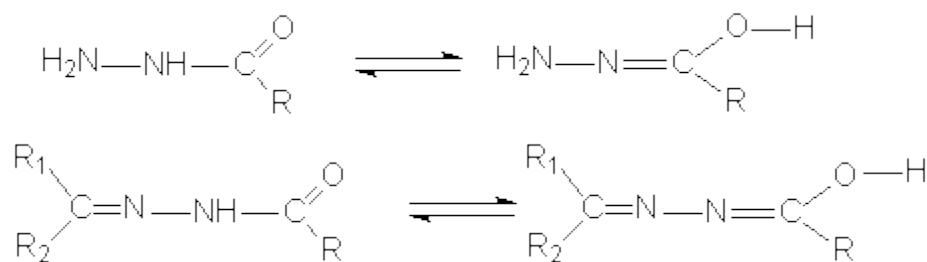


*Производные гидразина*

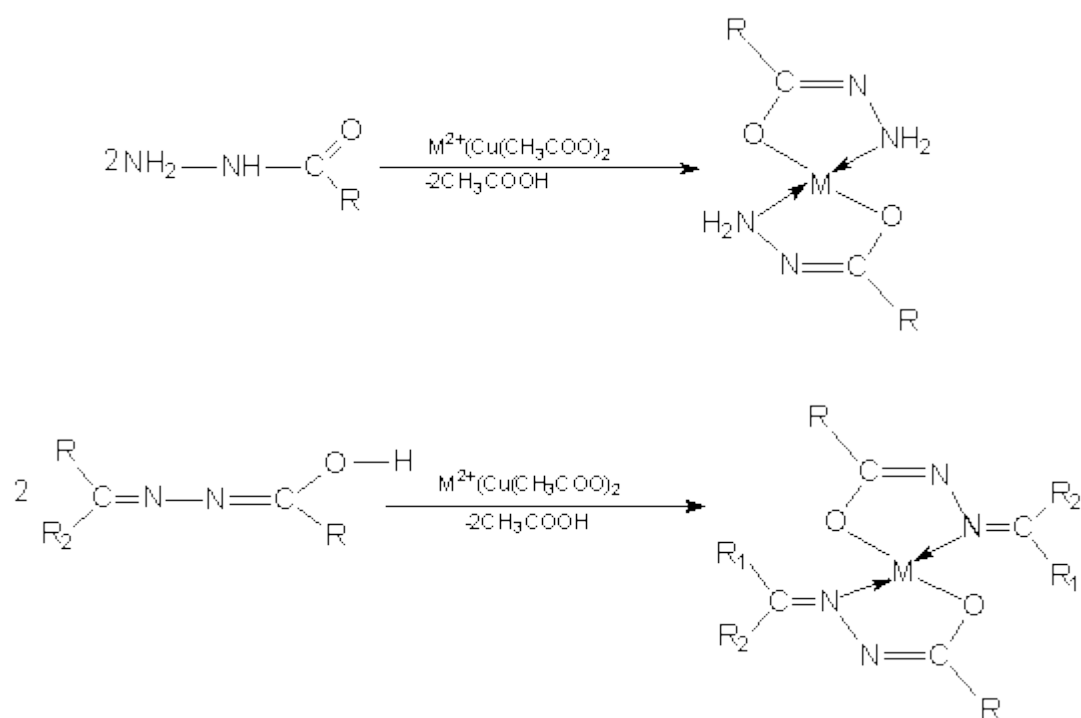


Следует отметить, что радикалы R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> не являются пассивными заместителями, а играют исключительную, подчас определяющую, роль при организации структуры комплекса и сообщении ему тех или иных свойств. Так простейшие производные гидразина (показанные слева), содержащие в качестве заместителей тривиальные ароматические или алифатические радикалы, дают с переходными металлами довольно простые координационные соединения, называемые молекулярными комплексами или аддуктами (от англ. *to add* – добавлять). Введение же в их молекулы карбонильной группы (C=O) дает так называемые гидразиды органических кислот (ацил- и ароилгидразины) и гидразоны (ацил- и ароилгидразоны карбонильных соединений), получаемые по реакции конденсации соответствующего карбонильного соединения – альдегида или кетона – с соответствующим гидразидом кислоты. При координации данных

соединений атомом металла лиганд может координироваться в двух таутомерных формах, одна из которых кето-иминная, а вторая ен-иминная:



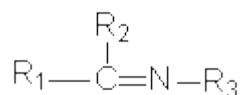
Такая трансформация лиганда способствует образованию комплексов особого типа, которые называются внутрикислотными соединениями или металлохелатами:



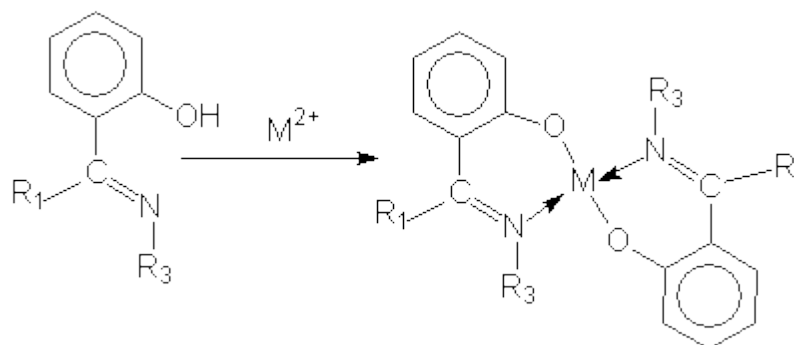
Такие соединения содержат атом металла, включенный в молекулу комплекса посредством двух типов связей – обычной химической связи и связи, образованной с помощью донорно-акцепторного механизма.

Радикалы, находящиеся в гидразоновой части молекулы могут влиять на пространственную изомерию (на рисунке показаны только *транс*-изомеры; *цис*-изомеры также возможны к образованию, что определяется также природой самого металла-комплексобразователя и другими факторами).

### Азометины

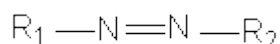


Здесь, как и в предыдущем случае, заместитель играют определяющую роль при образовании структуры соединения и типа получаемого комплекса. Так известно большое количество комплексов хелатного типа с салицилальдимидами. Они получают взаимодействием азометина, содержащего в качестве заместителя  $R_1$  (или  $R_2$ ) *орто*-оксифенил.



В этом случае также в зависимости от условий синтеза и типа металла комплексообразователя могут быть получены *цис*- и *транс*-изомеры, а также комплексы, в которых ион металла имеет тетраэдрическое окружение.

*Азо-соединения.*



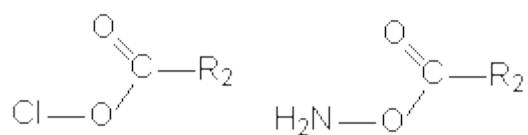
Все указанные Лиганды относятся к так называемым N-донорам, так как в них координационная связь образуется за счет подачи неподеленной электронной пары атома азота на свободные *d*-орбитали атома металла.

Если же в качестве донорного атома выступает атом кислорода, то можно выделить следующие основные типы O-доноров.

*Простые эфиры и сложные эфиры.*



*Амиды и хлорангидриды кислот*

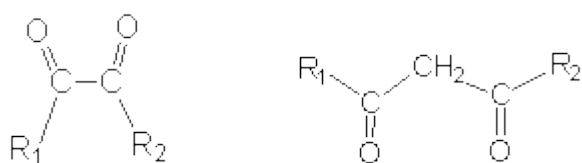


*Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны).*

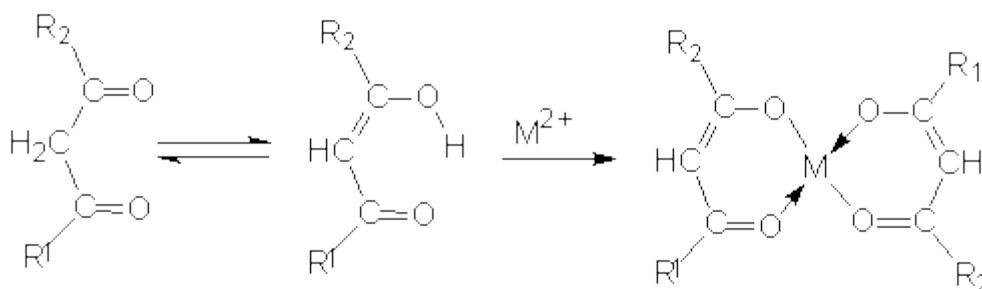




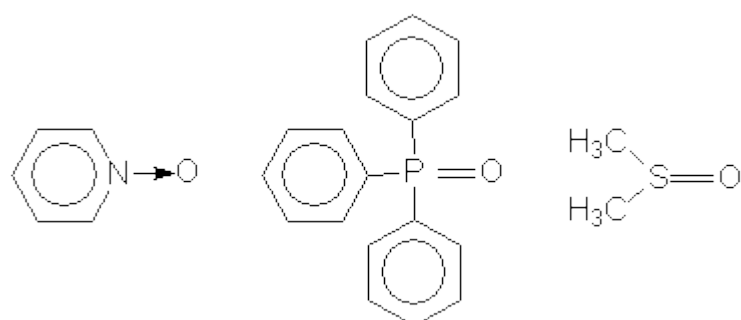
Следует отметить, что лиганда может содержать не один, а несколько донорных атомов. Такие лиганды называют *полидентантными*. Если рассматривать с этой позиции кетоны, то при введении в молекулу лиганда дополнительной кетоновой группировки получают бидентантные лиганды –  $\alpha$ -дикетоны и  $\beta$ -дикетоны:



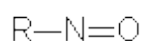
Для  $\beta$ -дикетонов получено большое количество разнообразных комплексов, имеющих хелатное строение, что связано с возможностью перехода кетоновой группировки в енольную форму, дающую при комплексообразовании хелатные комплексы:



*Оксиды гетероэлементов.*



*Нитрозосоединения*



Существуют и другие типы доноров (S-доноры, Р-доноры), и прочие их виды, например, дифенилтеллурид, трифенилвисмут, в которых в качестве донорного атома выступает гетероэлемент – теллур, висмут.

Поскольку мы коснулись классификации лигандов по типу донорного атома, то следует привести еще одну, более общую классификацию (таблица 4).

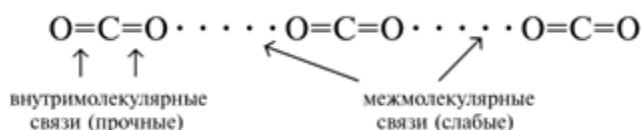
Комбинируя в рамках одной молекулы различные типы лигандов можно получить огромное число координационных соединений, причем свойства их будут принципиально отличаться, так как такие комплексы могут относиться к совершенно разным типам. (Достаточно взглянуть на любой комплекс Вернера и любой карбонильный комплекс металлов, чтобы понять, что между этими соединениями мало общего).

Таблица 4. Классификация лигандов.

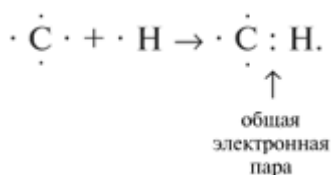
Л и г а н д ы					
Заряженные частицы	Нейтральные молекулы				Комплексы
	Простые	Сложные			
		Неполярные	Малополярные	Полярные	
Г, Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и др.	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , Kr, Xe, Ar, I <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> , HC≡CH, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C≡N, C=O	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P, сложные органические соединения	

### Ковалентные связи органических соединений

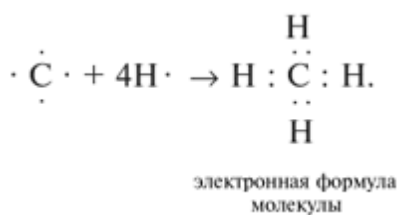
Органические соединения обладают молекулярным строением. Напомним, молекулы – устойчивые группы атомов (двух или более). Связи между атомами внутри молекул значительно сильнее, чем между атомами разных молекул. Например, внутримолекулярные и межмолекулярные связи в углекислом газе:



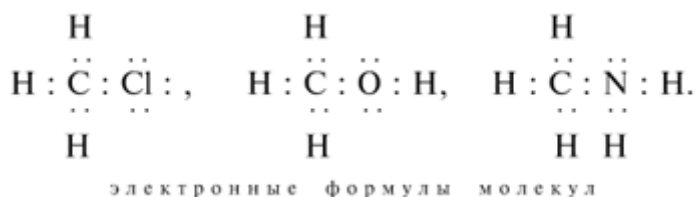
Для молекулярных соединений углерода характерна ковалентная связь. **Ковалентная связь** – химическая связь, возникающая между двумя атомами при спаривании (обобществлении) электронов, причем каждый из этих атомов отдает по одному электрону в общее пользование. Связывающие электронные пары принадлежат как одному, так и другому атому. Например:



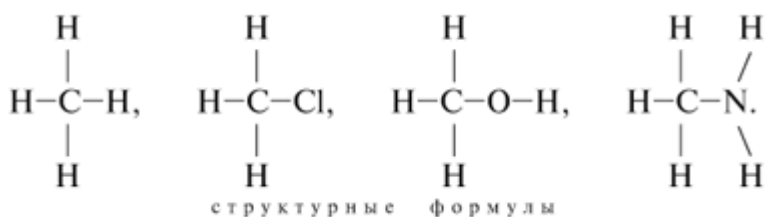
Здесь точками при атомах обозначены **валентные электроны**, т.е. электроны внешнего энергетического уровня элемента. Ковалентная связь обычно возникает между атомами неметаллов, имеющими близкие значения электроотрицательности (ЭО). Так, ЭО(C) = 2,5, ЭО(H) = 2,1, ЭО(O) = 3,5, ЭО(Cl) = 3,0, ЭО(Br) = 2,8, ЭО(N) = 3,0. Образование молекулы метана CH<sub>4</sub> из атомов C и H можно показать так:



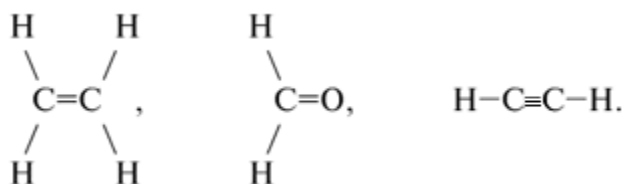
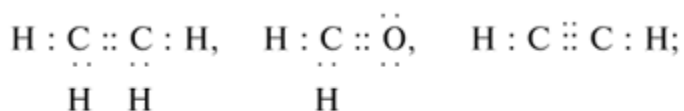
Запись химического состава молекулы, где каждый атом со своими валентными электронами указан отдельно, а общие электронные пары помещены между связываемыми атомами, называют **электронной формулой молекулы**.



Если общие электронные пары изображать в виде черточек, то получают **графические или структурные формулы**:

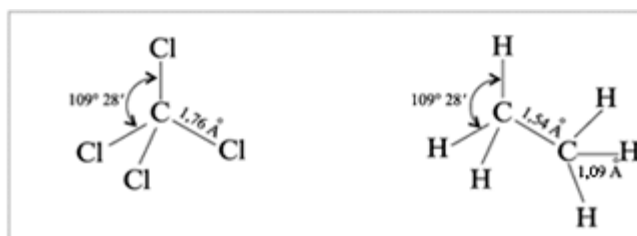


Помимо простых (одинарных) связей, в создании которых участвует пара электронов, в органических молекулах встречаются двойные и тройные связи. Такие связи образуют две или три пары электронов соответственно. Например:



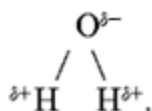
При образовании химических соединений атомы (C, N, O, F и др.) стремятся дополнить свои валентные оболочки до устойчивой восьмизлектронной конфигурации, характерной для атомов благородных газов (Ne, Ar, Kr). Такая особенность атомов называется **правило октета**. (Отметим, что при образовании ковалентной связи атом водорода приобретает устойчивую двухэлектронную конфигурацию, как в атоме благородного газа гелия He.) Каждая химическая связь имеет точную численную характеристику. В нее входят геометрические параметры – длина связи и валентный угол, энергия связи ( $E_{св}$ ), а также электронные параметры – полярность и поляризуемость. **Длина связи** – это расстояние между центрами связанных атомов. Длины связей лежат в пределах  $1-2 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA}$  (ангстрем) =  $10^{-10} \text{ м}$ ). **Валентный угол** – угол между направлениями двух химических связей при одном атоме.

Пространственное строение молекул  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  изображено ниже.



Длины связей и валентные углы  
в молекулах  $\text{CCl}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$

**Энергия связи** – это энергия, которую необходимо затратить на расщепление 1 моль молекул с этой связью (например,  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ). **Полярность связи** указывает на характер распределения электронной плотности между связанными атомами А–В. Более электроотрицательный элемент (В) оттягивает на себя электронную плотность связывающей электронной пары и приобретает частичный отрицательный заряд. Такой же по величине, но противоположный по знаку положительный заряд приобретает элемент А. Подобные частичные заряды обозначают знаками  $\delta^-$  и  $\delta^+$ . Например, для молекулы воды:



Полярность связи определяет реакционные возможности связанных атомов. Полярность дипольных систем  $A-B$  выражают в виде дипольного момента  $\mu$  (в дебаях,  $D$ ) – произведение величины заряда на расстояние между полюсами.

**Поляризуемость** – способность химической связи изменять (увеличивать) свою полярность под действием приближающейся в ходе реакции молекулы.

Таблица 3

#### Физико-химические характеристики ковалентных связей

Тип связи	Длина, $\text{Å}$ ( $10^{-10}$ м)	$E_{\text{св}}$ , кДж/моль	Дипольный момент, $D$	Поляризуемость
C–C	1,54	83	0	1,3
C=C	1,33	148	0	4,2
C≡C	1,20	194	0	6,2
H–C	1,09	99	0,4	1,7
H–O	0,96	111	1,5	1,7
C–O	1,43	82	0,7	1,5
C=O	1,21	169	2,4	3,3
C–Cl	1,76	79	1,5	6,5

## Практическая работа №5


### Определение мезомерное влияние атомов в органических соединениях

#### Мезомерный эффект

В отличие от несопряженных в которых электронное влияние заместителей передается по  $\sigma$ -связям (индуктивный эффект), в сопряженных системах в передаче электронного влияния основную роль играют  $\pi$ -электроны делокализованных ковалентных связей. Эффект, проявляющийся в смещении электронной плотности делокализованной (сопряженной)  $\pi$ -системы, называют эффектом сопряжения или мезомерным эффектом.

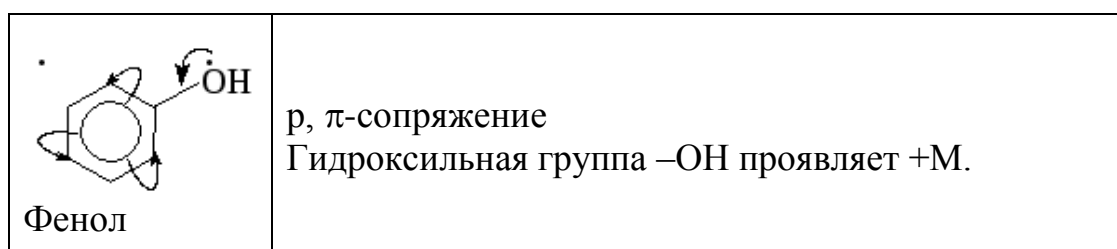
- *Мезомерный эффект (+M, -M)* – передача электронного влияния заместителя по сопряженной системе.

При этом заместитель становится частью сопряженной системы. Он может вносить в систему сопряжения  $\pi$ -связь (карбонильная, карбоксильная, нитро группа, сульфогруппа и др.), неподелённую пару электронов гетероатома (галогены, амино-, гидроксильную группы), вакантную или заполненную одним или двумя

электронами p-орбиталей. Обозначается буквой М и изогнутой стрелкой . Мезомерный эффект может быть «+» или «-».

- Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект. Они содержат атомы с неподеленной электронной парой или отрицательным зарядом и способны к передаче своих электронов в общую сопряженную систему, т. е. являются *электронодонерами (ЭД)*. Они направляют реакции  $S_E$  в положения 2,4,6 и называются ориентантами I рода

—ОН, —NH<sub>2</sub>, —Hal, —OR Примеры ЭД:



Заместитель, притягивающий электроны из сопряженной системы, проявляет —М и наз-ся *электроноакцептором (ЭА)*. Это заместители, имеющие двойную связь

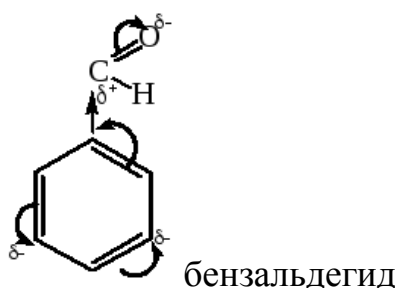
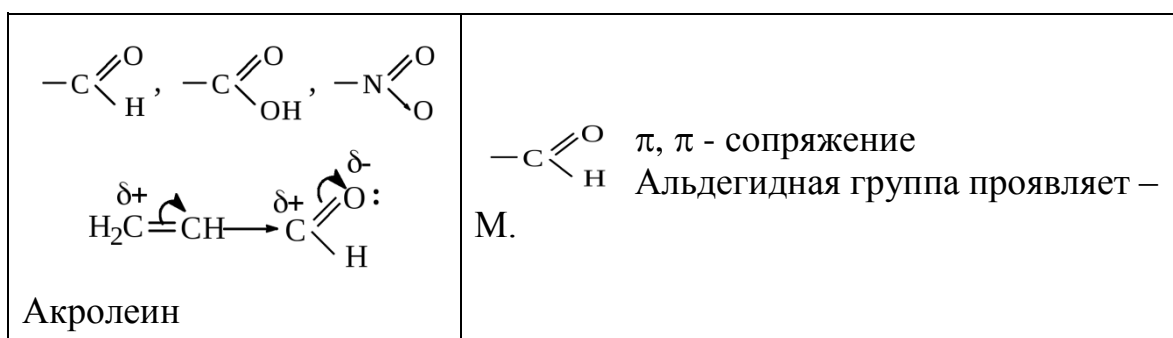


Таблица 1 Электронные эффекты заместителей

Заместители	Ориентанты в C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -R	I	M
-------------	-----------------------------------------------	---	---

$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \text{Alk (R-): CH}_3\text{-, C}_2\text{H}_5\text{-...}$		+	
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{N} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{H}_2, -\text{NHR}, -\text{NR}_2$	Ориентанты I рода: направляют ЭД заместители в орто- и пара- положения	-	+
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{O} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{H}, -\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{S} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{H}, -\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \text{O} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{R}$		-	+
$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ -\text{H} \\ \cdot\cdot \end{array} \text{a L}$		-	+
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{N} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{S} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array} \text{OH}$ ЭА	Ориентанты II рода: направляют заместители в мета- положения	-	-

### Индуктивный эффект

Молекула органического соединения представляет собой совокупность атомов, связанных в определённом порядке ковалентными связями. При этом связанные атомы могут различаться по величине электроотрицательности (Э.О.).

*Электроотрицательность* – способность атома притягивать электронную плотность другого атома для осуществления химической связи.

Чем больше величина Э.О. данного элемента, тем сильнее он притягивает электроны связи. Величины Э.О. были установлены американским химиком Л. Полингом и этот ряд называется шкалой Полинга.

Э. О. атома углерода зависит от состояния его гибридизации, т.к. атомы углерода, находящиеся в различных видах гибридизации отличаются друг от друга по Э. О. и это зависит от доли s-облака в данном виде гибридизации. Например, атом С в состоянии  $sp^3$ -гибридизации обладает наименьшей Э.О. так как на долю р-облака приходится меньше всего s-облака. Большей Э.О. обладает атом С в  $sp$ -гибридизации.

Все атомы, составляющие молекулу находятся во взаимной связи друг с другом и испытывают взаимное влияние. Это влияние передаётся по ковалентным связям с помощью электронных эффектов.

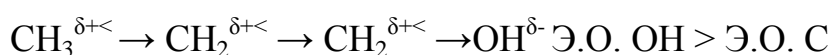
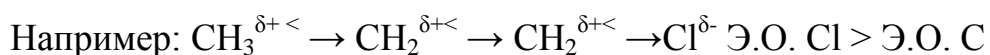
Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону атома с большей Э.О.

*Полярность* ковалентной связи – это неравномерное распределение электронной плотности между связанными атомами.

+Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону более Э.О. атома, т. е. происходит передача электронного эффекта.

Смещение электронной плотности по цепи  $\sigma$ -связей называется *индуктивным эффектом* и обозначается I.

Индуктивный эффект передаётся по цепи с затуханием, т. к. при образовании  $\sigma$ -связи выделяется большое количество энергии и она плохо поляризуется и поэтому индуктивный эффект проявляется в большей степени на одну две связи. Направление смещения электронной плотности всех  $\sigma$ -связей обозначают прямыми стрелками. →



Атом или группа атомов, смещающие электронную плотность  $\sigma$ -связи от атома углерода на себя называются *электроноакцепторными заместителями* и проявляют отрицательный индуктивный эффект (*-I-эффект*).

Ими являются галогены (Cl, Br, I), OH<sup>-</sup>, NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, COOH, CON, NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H и др.

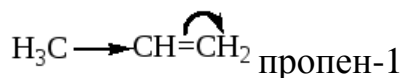
Атом или группа атомов, отдающие электронную плотность называются *электронодонорными заместителями* и проявляют положительный индуктивный эффект (*+I-эффект*).

+I-эффект проявляют алифатические углеводородные радикалы, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и др.

Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации. Например, в молекуле пропена группа CH<sub>3</sub> проявляет +I-эффект, так как атом углерода в ней находится в sp<sup>3</sup>-гибридном



состоянии, а атомы углерода при двойной связи в  $sp^2$ -гибридном состоянии и проявляют большую электроотрицательность, поэтому проявляют -I-эффект и являются электроноакцепторами.



### Рекомендуемая литература

#### Основная

1. Лузин А. П., Зурабян С. Э., Н. А. Тюкавкина, Органическая химия (учебник для учащихся средних фармацевтических и медицинских заведений), 2002 г. С.42-46, 124-128.

#### Дополнительная

1. Егоров А. С., Шацкая К. П. Химия. Пособие – репетитор для поступающих в вузы
2. Кузьменко Н. Е., Еремин В. В., Попков В. А. Начала химии М., 1998. С. 57-61.

### Практическая работа №6

#### Определение силы одно и двух основных кислот.

**Сила кислоты, сила основания, константа кислотности, константа основности, сопряженная кислота, сопряженное основание, степень протолиза, закон разбавления оствальда, сильная кислота, слабая кислота, сильное основание, слабое основание, щелочь, анионное основание, амфолиты, кислые соли**

- 1.Какая из кислот в большей степени склонна отдавать протон в водном растворе а) азотная или азотистая, б) серная или сернистая, в) серная или соляная, г) сероводородная или сернистая? Составьте уравнения реакций. В случае обратимых реакций запишите выражение для констант кислотности.
- 2.Сравните энергию атомизации молекул HF и HCl. Сопласуются ли эти данные с силой плавиковой и соляной кислот?
- 3.Какая частица является более сильной кислотой: а) молекула угольной кислоты или гидрокарбонат-ион, б) молекула фосфорной кислоты, дигидрофосфат-ион или гидрофосфат-ион, в) молекула сероводорода или гидросульфид-ион?
- 4.Почему в приложении 13 вы не найдете константы кислотности серной, соляной, азотной и некоторых других кислот?
- 5.Докажите справедливость соотношения, связывающего константу основности и константу кислотности сопряженных кислоты и основания.
- 6.Запишите уравнения реакций с водой а) бромоводорода и азотистой кислоты, б) серной и сернистой кислот, в) азотной кислоты и сероводорода. В чем отличия этих процессов?

7. Для следующих амфолитов:  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  – составьте уравнения реакций этих частиц с водой, запишите выражения для констант кислотности и основности, выпишите значения этих констант из приложений 13 и 14. Определите, какие свойства, кислотные или основные преобладают у этих частиц?

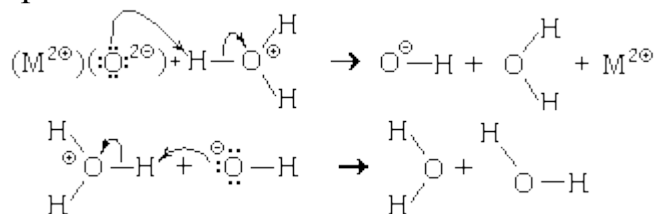
8. Какие процессы могут происходить при растворении в воде фосфорной кислоты? Сравнение реакционной способности сильных и слабых кислот.

### 12.5. Кислотно-основные реакции ионов оксония

И кислоты, и основания различаются по силе, по растворимости, по устойчивости и по некоторым другим характеристикам. Важнейшей из этих характеристик является сила. Наиболее характерно свойства кислот проявляются у сильных кислот. В растворах сильных кислот частицами-кислотами являются ионы оксония. Поэтому в этом параграфе мы рассмотрим реакции в растворах, протекающие при взаимодействии ионов оксония с различными веществами, содержащими частицы-основания. Начнем с самых сильных оснований.

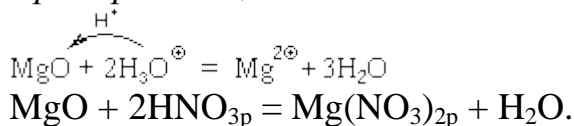
#### а) Реакции ионов оксония с оксид-ионами

Среди очень сильных оснований важнейшим является оксид-ион, входящий в состав основных оксидов, которые, как вы помните, представляют собой ионные вещества. Этот ион – одно из сильнейших оснований. Поэтому основные оксиды (например, состава  $\text{MO}$ ), даже не реагирующие с водой, легко реагируют с кислотами. Механизм реакции:



В этих реакциях оксид-ион не успевает перейти в раствор, а сразу реагирует с ионом оксония. Следовательно, реакция протекает на поверхности оксида. Такие реакции идут до конца, так как из сильной кислоты и сильного основания образуется очень слабый амфолит (вода).

*Пример.* Реакция азотной кислоты с оксидом магния:

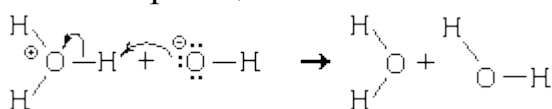


Так реагируют с сильными кислотами все основные и амфотерные оксиды, но если образуется нерастворимая соль, то реакция в некоторых случаях очень замедляется, так как слой нерастворимой соли препятствует проникновению кислоты к поверхности оксида (пример – реакция оксида бария с серной кислотой).

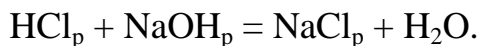
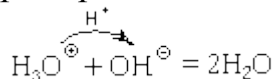
#### б) Реакции ионов оксония с гидроксид-ионами

Из всех частиц-оснований, существующих в водных растворах, гидроксид-ион является самым сильным основанием. Его константа основности (55,5) во много раз превышает константы основности остальных частиц-оснований. Гидроксид-

ионы входят в состав щелочей и при их растворении переходят в раствор. Механизм реакции ионов оксония с гидроксид-ионами:



*Пример 1.* Реакция соляной кислоты с раствором гидроксида натрия:



Как и реакции с основными оксидами, такие реакции идут до конца (необратимы) потому, что в результате передачи протона ионом оксония (сильной кислотой,  $K_K = 55,5$ ) гидроксид-иону (сильному основанию,  $K_O = 55,5$ ) образовались молекулы воды (очень слабого амфолита,  $K_K = K_O = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ). Вспомним, что реакции кислот с основаниями (в том числе и со щелочами) называются реакциями нейтрализации.

Вы уже знаете, что в чистой воде присутствуют ионы оксония и гидроксид-ионы (за счет автопротолиза воды), но их концентрации равны и крайне незначительны:  $c(\text{H}_3\text{O}^{\oplus}) = c(\text{OH}^{\ominus}) = 10^{-7}$  моль/л. Поэтому их присутствие в воде практически незаметно.

То же наблюдается и в растворах веществ, не являющихся ни кислотами, ни основаниями. Такие растворы называют *нейтральными*.

Нейтральный раствор - раствор, в котором концентрации ионов оксония и гидроксид-ионов равны (как в чистой воде).

Но если в воду добавить вещество-кислоту или вещество-основание, то в растворе появится избыток одного из этих ионов. Раствор станет *кислым* или *щелочным*.

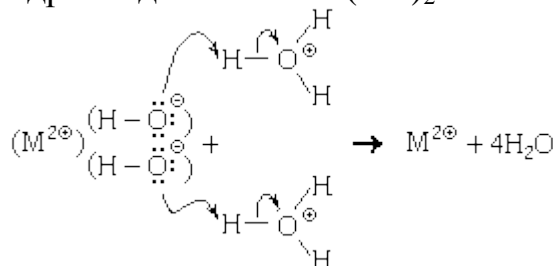
Кислый раствор - раствор, в котором присутствует избыток ионов оксония.

Щелочной раствор - раствор, в котором присутствует избыток гидроксид-ионов.

Реакции нейтрализации - реакции между кислотами и основаниями, в результате которых в растворе практически не остается избытка ионов оксония и гидроксид-ионов.

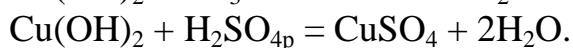
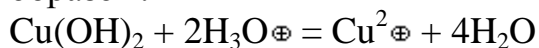
Гидроксид-ионы входят в состав не только щелочей, но и практически нерастворимых оснований, а также амфотерных гидроксидов (амфотерные гидроксиды в этом отношении можно рассматривать как ионные соединения). Со всеми этими веществами ионы оксония также реагируют, причем, как и в случае основных оксидов, реакция протекает на поверхности твердого вещества.

Механизм реакции для гидроксида состава  $\text{M}(\text{OH})_2$ :



*Пример 2.* Реакция раствора серной кислоты с гидроксидом меди. Так как гидросульфат-ион довольно сильная кислота ( $K_K \approx 0,01$ ), обратимостью его

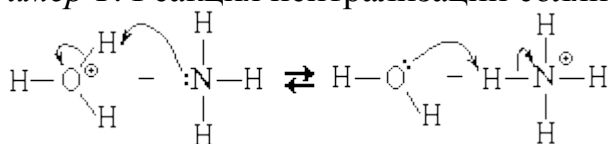
протолиза можно пренебречь и записать уравнения этой реакции следующим образом:



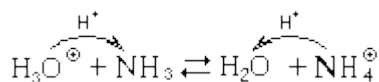
в) Реакции ионов оксония со слабыми основаниями

Как и в растворах щелочей, в растворах слабых оснований также присутствуют гидроксид-ионы, но их концентрация во много раз меньше, чем концентрация самих частиц-оснований (это отношение равно степени протолиза основания). Поэтому скорость реакции нейтрализации гидроксид-ионов во много раз меньше, чем скорость реакции нейтрализации самих частиц-оснований. Следовательно, преобладающей будет реакция между ионами оксония и частицами-основаниями.

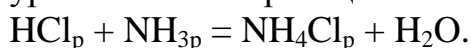
*Пример 1.* Реакция нейтрализации соляной кислоты раствором аммиака:



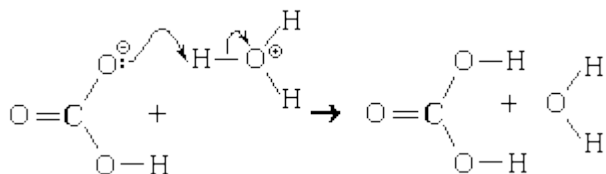
В результате реакции получаются ионы аммония (слабая кислота,  $K_{\text{K}} = 6 \cdot 10^{-10}$ ) и молекулы воды, но, так как один из исходных реагентов (аммиак) основание слабое ( $K_{\text{O}} = 2 \cdot 10^{-5}$ ), то реакция обратима



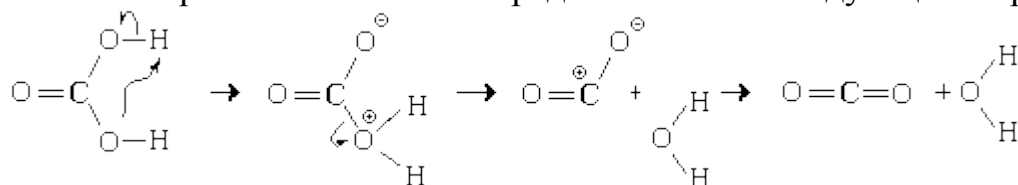
Но равновесие в ней очень сильно сдвинуто вправо (в сторону продуктов реакции), настолько сильно, что обратимостью часто пренебрегают, записывая молекулярное уравнение этой реакции со знаком равенства:



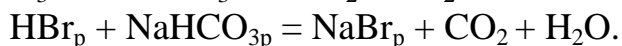
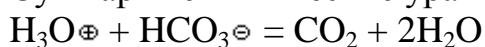
*Пример 2.* Реакция бромоводородной кислоты с раствором гидрокарбоната натрия. Будучи амфолитом, гидрокарбонат-ион в присутствии ионов оксония ведет себя как слабое основание:



Образующаяся угольная кислота может содержаться в водных растворах лишь в очень небольших концентрациях. При увеличении концентрации она разлагается. Механизм разложения можно представить себе следующим образом:

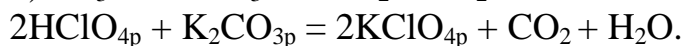
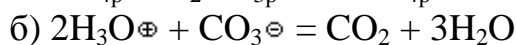
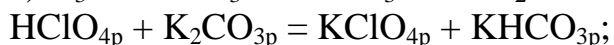
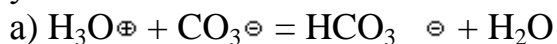


Суммарные химические уравнения:



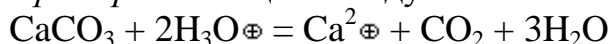
*Пример 3.* Реакции, протекающие при сливании растворов хлорной кислоты и карбоната калия. Карбонат-ион тоже слабое основание, хотя и более сильное, чем гидрокарбонат-ион. Реакции между этими ионами и ионом оксония полностью

аналогичны. В зависимости от условий проведения, реакция может остановиться на стадии образования гидрокарбонат-иона, а может привести и к образованию углекислого газа:



Аналогичные реакции протекают даже в том случае, когда соли, содержащие частицы-основания, нерастворимы в воде. Как и в случае основных оксидов или нерастворимых оснований, в этом случае реакция тоже протекает на поверхности нерастворимой соли.

*Пример 4.* Реакция между соляной кислотой и карбонатом кальция:



Препятствием к проведению таких реакций может послужить образование нерастворимой соли, слой которой будет затруднять проникновение ионов оксония к поверхности реагента (например, в случае взаимодействия карбоната кальция с серной кислотой).

## Практическая работа №7

### Ароматичность органических соединений. Правило Хюккеля.

Бензол и его производные. Строение бензола.

Ароматичность. Правило Хюккеля. Небензоидные ароматические соединения.

Номенклатура производных бензола. Конденсированные арены. Ароматические радикалы.

Получение производных бензола.

Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения. Правила ориентации электрофильного замещения.

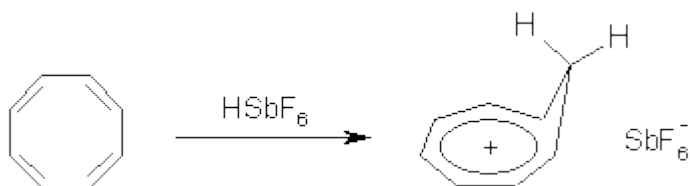
Примеры реакций электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование.

[Реакции боковых цепей аренов. Реакции присоединения к ароматическому кольцу.](#)

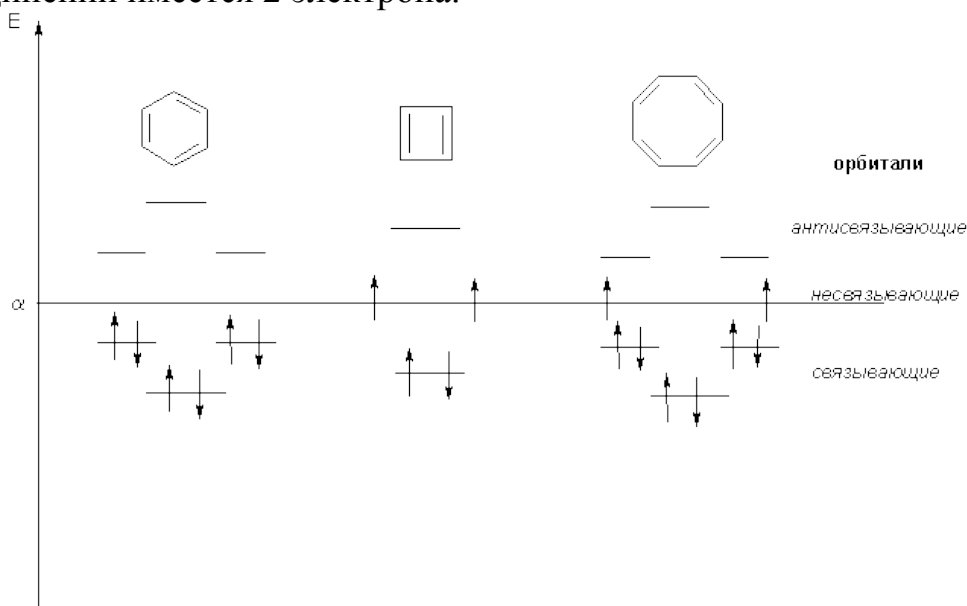
Ароматичность. Правило Хюккеля

Тип ароматических систем не ограничивается соединениями, в молекулах которых содержится бензольное кольцо. В 1931 году Хюккель на основании квантовой теории определил в качестве критерия ароматичности количество  $\pi$ -электронов в плоской циклической сопряженной системе. Согласно правилу Хюккеля, ароматическими являются те соединения, в молекулах которых число  $\pi$ -электронов соответствует формуле  $4n+2$ . Например, для бензола  $n = 1$  (6  $\pi$ -электронов), для нафталина 2 (10  $\pi$ -электронов), для фенантрена и антрацена – 3 (14  $\pi$ -электронов). Структуры, содержащие в цикле хотя бы один  $sp^3$ -гибридный атом, ароматическими не являются, т.к. циклическое сопряжение отсутствует (исключением являются так называемые гомоароматические катионы, в которых

два атома соединены формально только  $\pi$ -связью, а  $\sigma$ -связь между ними заменяется мостиком.



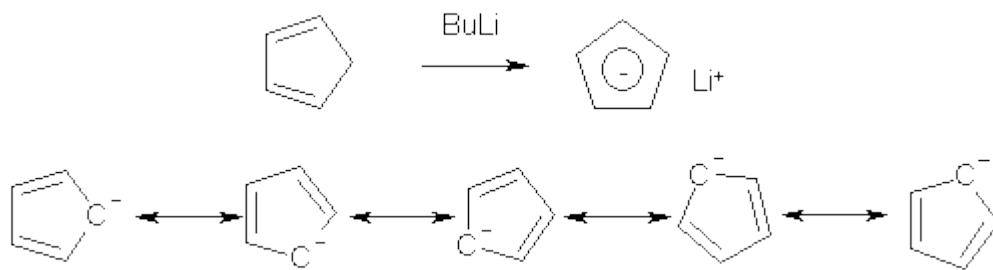
Если сопряженная циклическая система содержит количество  $\pi$ -электронов, подчиняющееся формуле  $4n$ , ее называют антиароматической. Отличительной особенностью антиароматических соединений является их относительная неустойчивость. Циклооктатетраен (8  $\pi$ -электронов) имеет неплоское строение (существует в конформациях ванны и кресла) и проявляет свойства полиена, т.е. циклическое сопряжение в его молекуле отсутствует. Циклобутадиен (4  $\pi$ -электрона) крайне неустойчив и существует лишь при температурах близких к абсолютному нулю. Доказано, что его молекула имеет строение прямоугольника, т.е. двойные связи стремятся к минимальной степени сопряжения. Эти факты являются следствием того, что на несвязывающей МО антихюккелевских соединений имеется 2 электрона.



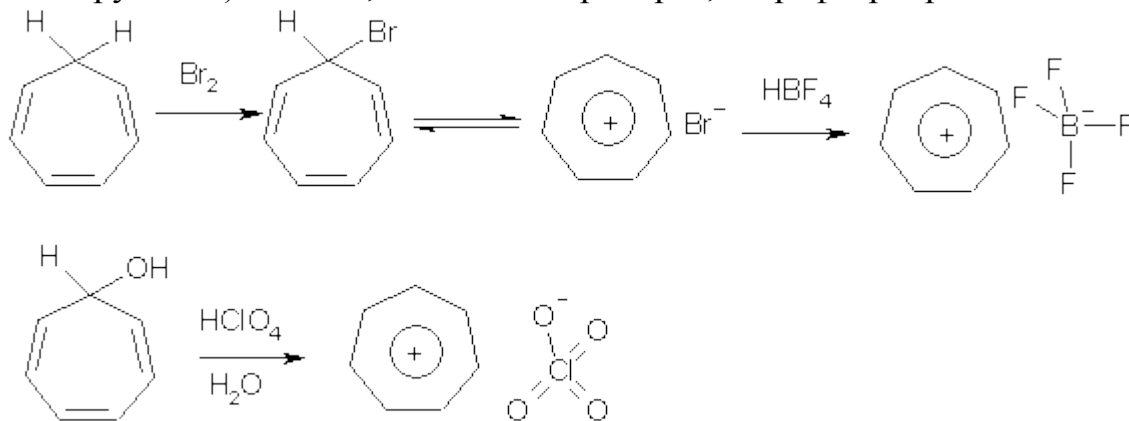
#### Небензоидные ароматические соединения

Существуют системы с циклом, отличным от шестичленника, но удовлетворяющие Правилу Хюккеля и имеющие ароматические свойства. Так, анион циклопентадиена и катион циклогептатриенилия (тропилия) имеют 6  $\pi$ -электронов ( $n = 1$ ), поэтому обладают повышенной устойчивостью по сравнению с другими углеродцентрированными ионами. Эти частицы, как и бензол, имеют плоское строение и выровненные длины связей. Заряд в равной степени распределен по всем атомам цикла.

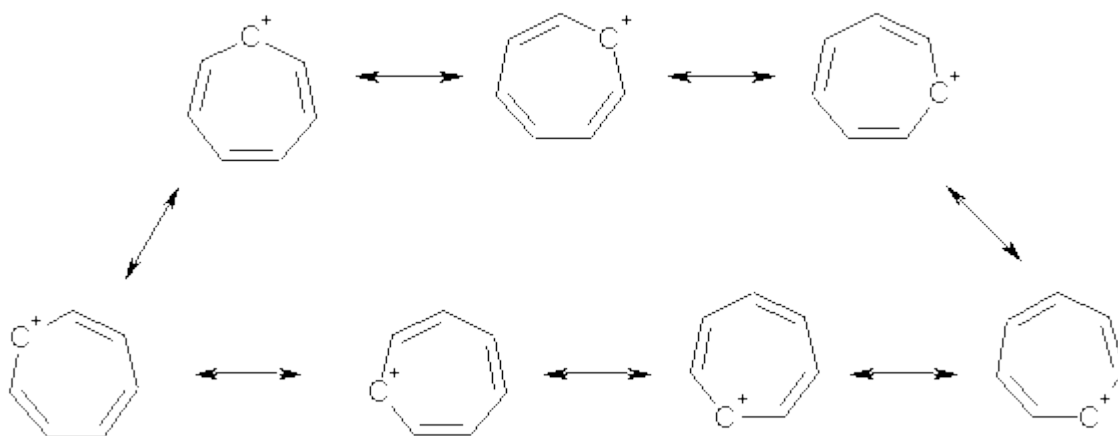
Циклопентадиенил-анион проявляет нуклеофильные свойства, он может быть генерирован обработкой циклопентадиена сильными основаниями, такими как *n*-бутиллитий.



Катион тропилия образуется из циклогептатриенилбромида или циклогептатриенола в присутствии сильных кислот, содержащих ненуклеофильные (стабилизирующие) анионы, такие как перхлорат, тетрафторборат и т.д.



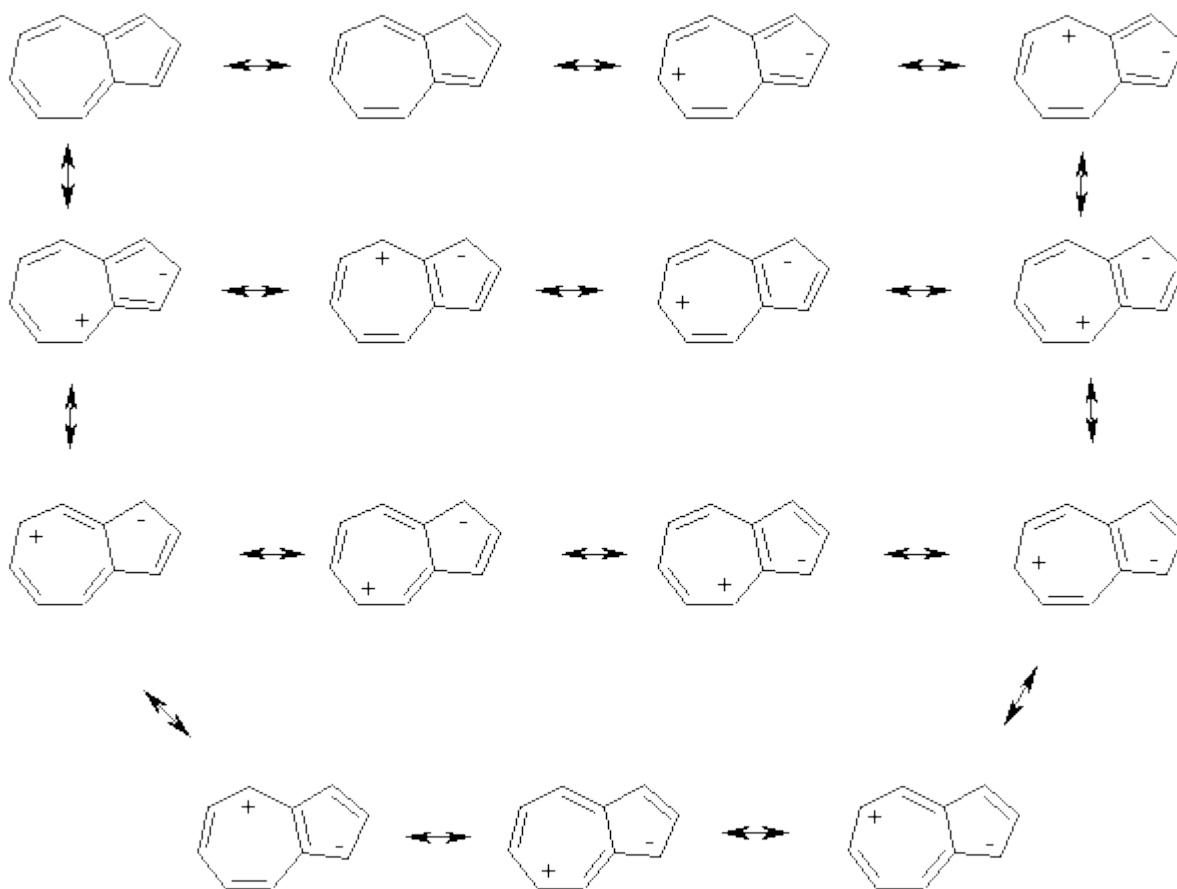
Равномерное распределение положительного заряда в кольце катиона тропилия описывается набором канонических структур.



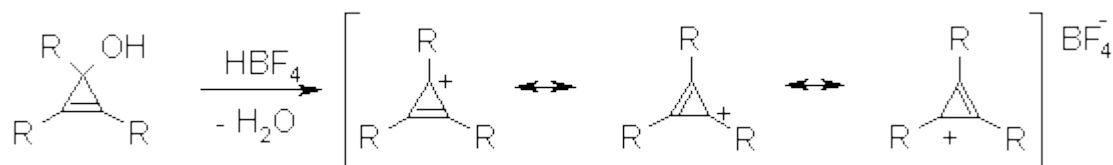
Некоторые нуклеофильные противоионы обратимо присоединяются к катиону тропилия, поэтому соответствующие соли (галогениды, роданиды и т.д.) существуют в равновесии с ковалентным аддуктом.

В качестве примера небензоидного конденсированного арена можно привести азулен, в  $\pi$ -системе которого имеется 10 электронов (как и в нафталине). Это соединение проявляет ярко выраженные ароматические свойства. В молекуле азулена имеет место ощутимое смещение  $\pi$ -электронной плотности из семичленного в пятичленное ядро, что приводит к появлению значительного дипольного момента и голубой окраски. Можно сказать, что пятичленное ядро азулена является  $\pi$ -избыточным, а семичленное –  $\pi$ -дефицитным. Максимум электронной плотности сосредоточен в положениях 1 и 3, которые склонны к реакциям электрофильного замещения. Указанные особенности связаны с тем, что

оба аннелированных цикла стремятся к ароматическому шестиэлектронному состоянию.

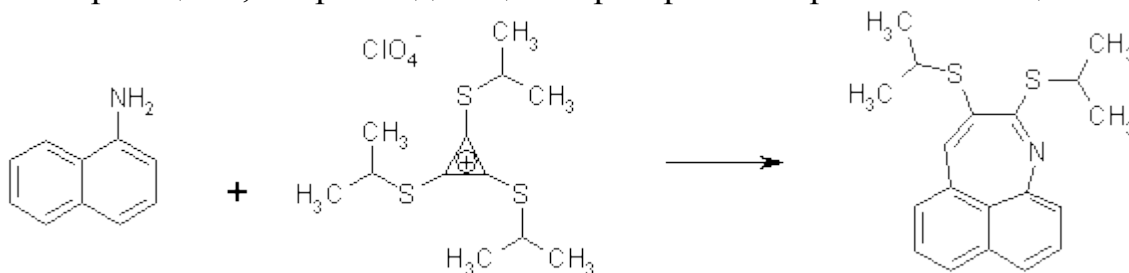


Катион циклопропенилия отвечает правилу Хюккеля с  $n = 0$  и числом  $\pi$ -электронов 2, т.е. является самой маленькой ароматической системой. Разумеется, он менее устойчив, чем тропиий-катион: дестабилизирующими факторами являются как напряжение валентных углов, так и повышенная плотность заряда.



Поэтому к существованию в твердом виде способны лишь те соли циклопропенилия, катионы которых стабилизированы донорными заместителями (см. [электронные эффекты](#) – М-доноры), например, продажным реактивом является *трис*-изопропилтиоциклопропенилия тетрафторборат.

Соли циклопропенилия проявляют свойства сильных С-электрофилов и склонны к реакциям, сопровождающимся раскрытием трехчленного цикла.





К особенностям химических свойств ароматических соединений следует отнести следующие:

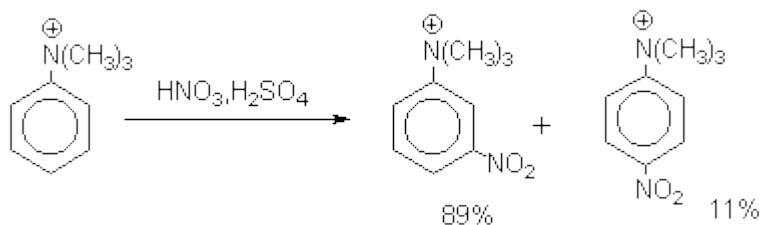
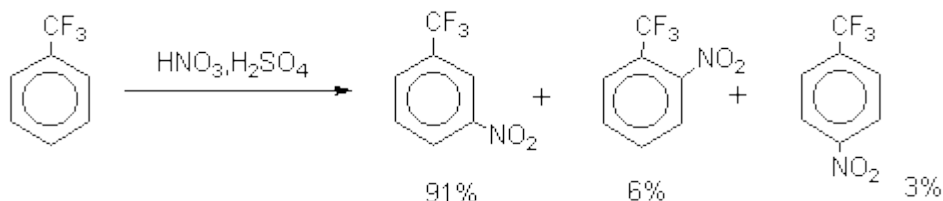
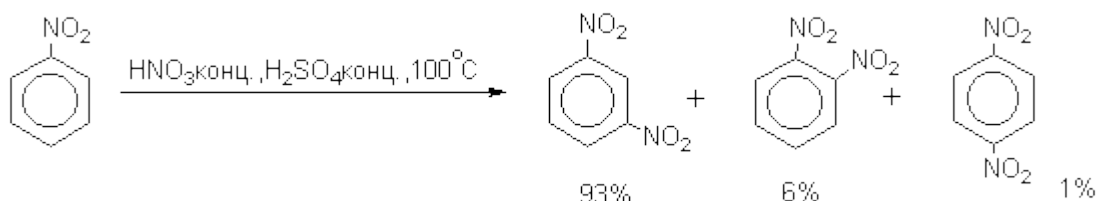
1. Формальная ненасыщенность (формула  $C_6H_6$ ,  $C_7H_8$  и т.д.).
2. Высокая устойчивость к действию окислителей ( $KMnO_4$ ,  $CrO_3$ ).
3. Скрытый непредельный характер (реакции присоединения требуют жестких условий).
4. Предпочтительность участия в реакциях замещения при действии электрофильных агентов.

## Практическая работа №8

### Реакция за счет предельных углеводородов условия и механизмы;

#### 3.1.3. Методы синтеза ароматических нитросоединений

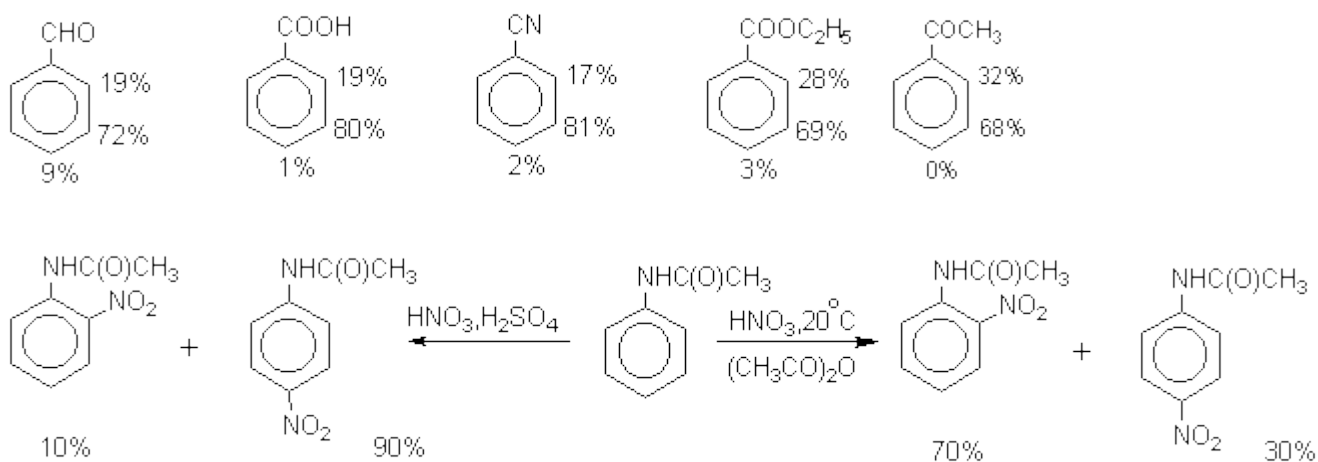
Для нитрования бензола, толуола, ксилолов и ароматических соединений, содержащих электроноакцепторные заместители, применяют нитрующую смесь, например:



1,3,5-Тринитробензол можно получить нитрованием 1,3-динитробензола в течение многих часов концентрированной азотной кислотой в олеуме, однако выход продукта невелик. Гораздо удобнее получать 1,3,5-тринитробензол из 2,4,6-тринитротолуола (взрывчатое соединение тротил), которое в свою очередь получают нитрованием толуола при  $70^\circ C$  нитрующей смесью.

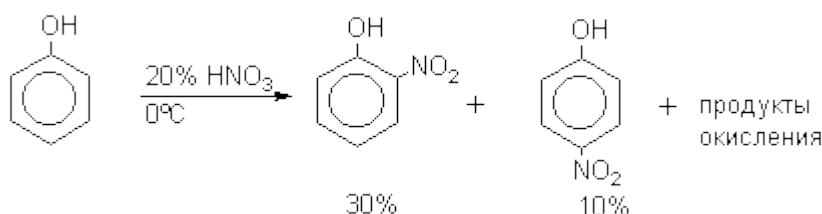


Следует заметить, что соединения с акцепторными группами, такими как CHO, COOH, COOR, CN, при нитровании нитрующей смесью наряду с обычным мета-изомером дают значительные количества орто-изомера; пара-изомер при этом образуется в малых количествах

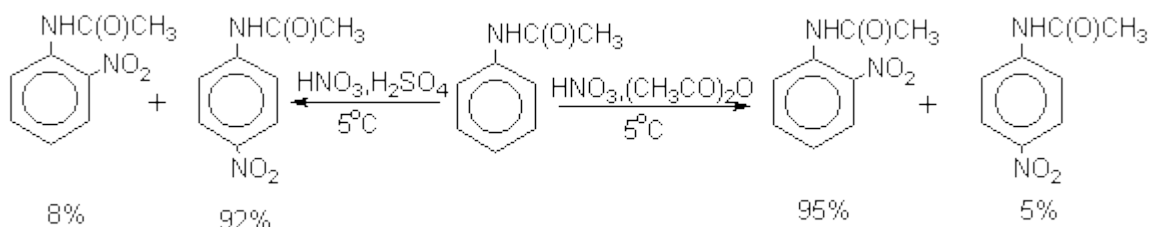
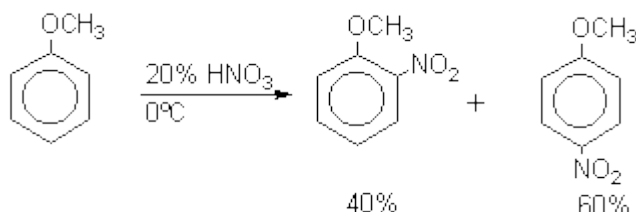


Хлорбензол при 50-70°C дает смесь орто- и пара-нитробензола (33-35 и 65-67% соответственно)

Нитрующая смесь является довольно сильным окислителем, поэтому ее нельзя использовать для прямого нитрования фенола и анилина, а также их производных с донорными заместителями. HO-Группу в фенолах можно защитить алкилированием (снимается защита действием конц.НI), а NH<sub>2</sub>-группу в анилинах - ацилированием (снимается защита щелочным или кислотным гидролизом). При этом мы по-прежнему имеем сильные ориентанты I-го рода (более сильные, чем алкильные группы), а склонность ароматической системы к окислению резко уменьшается. Соединения ряда бензола, содержащие сильные электронодонорные заместители, можно нитровать азотной кислотой разной концентрации (фенолы и их простые эфиры), азотной кислотой в уксусной кислоте (фенолы), ацетилнитратом (простые эфиры фенолов, ацетанилид). Ацетилнитрат, образующийся при растворении HNO<sub>3</sub> в уксусном ангидриде, взрывоопасен, поэтому его обычно не выделяют в индивидуальном виде, а используют его растворы в уксусном ангидриде. Варьируя условия реакций (температуру, нитрующие агенты), можно проводить нитрование региоселективно.



Орто-нитрофенол отгоняют с водяным паром из реакционной смеси.



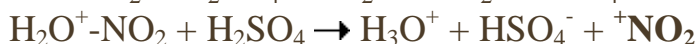
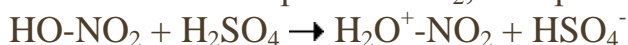
После снятия ацетильной защиты получают свободные орто- и пара-анилины. Мета-нитроанилин получают парциальным восстановлением мета-динитробензола сероводородом в водном или спиртовом аммиаке.

## Практическая работа №9

### Конкурентные реакции и определение через них реакционную способность

#### Нитрование

Реакция нитрования является одной из наиболее изученных реакций ароматического замещения. Для препаративных целей нитрование, как правило, проводят смесью концентрированных азотной и серной кислот, так называемой *нитрующей смесью*. На первой стадии реакции происходит образование иона нитрония  $^+\text{NO}_2$ , который и является электрофильным агентом:



Наличие иона нитрония в этом растворе подтверждено спектроскопически. Азотная кислота в концентрированной серной кислоте практически нацело превращается в нитроний-катион. Незначительная эффективность самой азотной кислоты в реакции нитрования бензола объясняется низким содержанием иона  $^+\text{NO}_2$ .

В качестве нитрующих агентов используются также другие системы, в которых генерируется либо катион  ${}^+\text{NO}_2$ , либо соединение общей формулы  $\text{NO}_2\text{-Y}$  где Y - хорошая уходящая группа. Некоторые из таких систем, нашедшие наибольшее применение, представлены в таблице 1 в порядке увеличения их активности.

**Таблица 1. Нитрующие реагенты.**

Нитрующий реагент	Метод генерации	Арены, подвергающиеся нитрованию
Азотная кислота $\text{HO-NO}_2$		Фенолы, эфиры фенолов, бифенил
Ацетилнитрат $\text{CH}_3\text{C(O)-O-NO}_2$	$\text{CH}_3\text{COOH} +$ $\text{HNO}_3 (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} +$ $\text{HNO}_3$	Бензол, алкилбензолы
Диоксид азота $\text{N}_2\text{O}_4 (\text{O=N-O-NO}_2)$		Бензол, алкилбензолы
Нитрующая смесь	$\text{H}_2\text{SO}_4$ конц + $\text{HNO}_3$	Бензол, алкилбензолы, галогенбензолы, бензойная кислота, нитробензол, нафталин
Хлорид нитрония $\text{Cl-NO}_2$		Бензол, алкилбензолы, нитробензол,
Тетрафторборат нитрония $\text{BF}_4^-\text{NO}_2^+$	$\text{HF} \cdot 2\text{BF}_3 + \text{HNO}_3$	Динитробензол

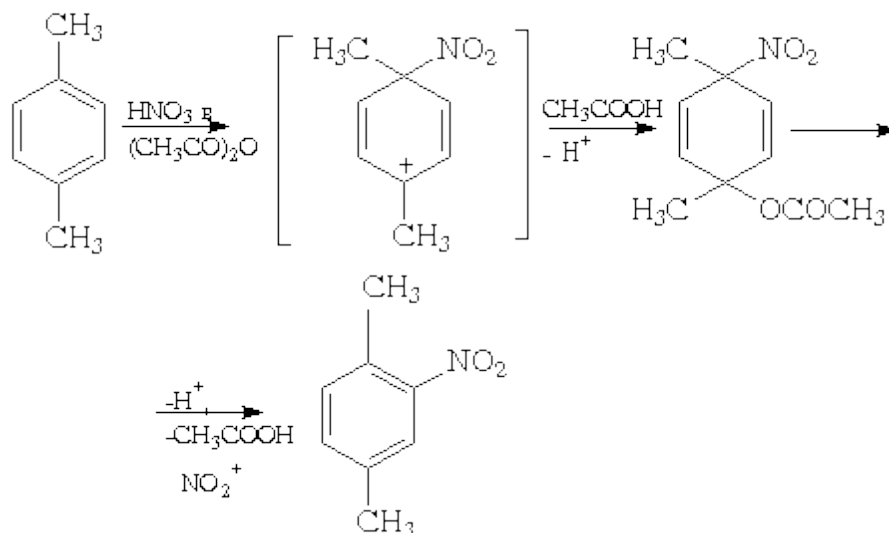
На примере реакции нитрования алкилбензолов отчетливо прослеживается влияние пространственных факторов на направление электрофильного замещения. Так, при нитровании толуола (метилбензола) *орто*-изомер образуется в качестве основного продукта, а при переходе к этил-, *изо*-пропил- и особенно к *трет*-бутилбензолу его выход существенно уменьшается (см. табл. 2).

**Таблица 2. Влияние пространственных факторов на соотношение орто-, пара-изомеров в реакции нитрования ( $\text{NO}_2^+$ )**

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$	Замещение в положения, %		
	<i>орто</i> -	<i>мета</i> -	<i>пара</i> -
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	57	40	3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_2\text{H}_5$	45	48	7

$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	30	62	8
$C_6H_5-C(CH_3)_3$	12	79	9

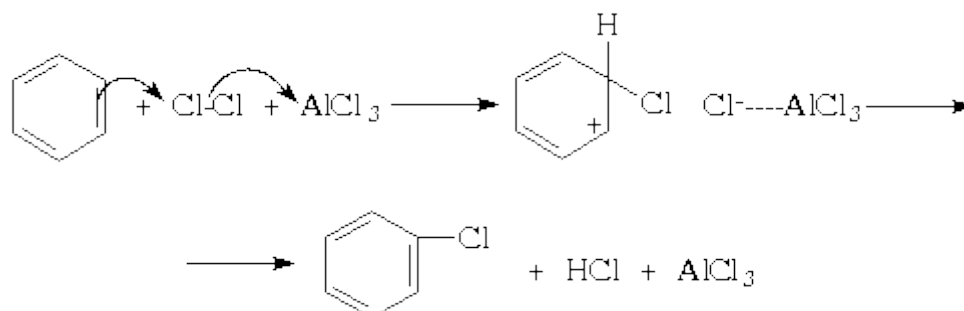
При изучении нитрования алкилбензолов было обнаружено так называемое *ипсо-замещение*, когда электрофильная атака протекает по тому атому углерода бензольного кольца, которое уже содержит заместитель, например:



*Ипсо*-атака обычно имеет место при несогласованной ориентации заместителей первого рода (особенно, находящихся в *пара*-положении). Она имеет место для практически всех алкилбензолов, а также галоген- и алкоксиалкилбензолов с подобным расположением заместителей.

### Галогенирование

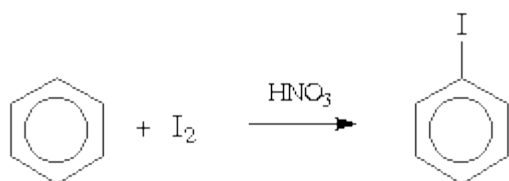
В отличие от нитрования, при галогенировании атака ароматического субстрата может осуществляться различными электрофилами. Свободные галогены, например,  $Cl_2$  и  $Br_2$ , ([прим.35](#)) могут легко атаковать активированное ароматическое ядро (например, фенола), но не способны реагировать с бензолами и алкилбензолами (фотохимическая активация может, однако, в последнем случае привести к протеканию радикального замещения в боковую цепь; см. раздел IV.3). Для поляризации атакующей молекулы галогена необходим *катализ кислотами Льюиса*, такими как  $AlCl_3$ ,  $FeBr_3$ , и т.п.; при этом в молекуле галогена появляется так называемый "электрофильный конец" (энергия же, требующаяся для образования катиона  $Hal^+$  существенно выше). Тем самым электрофильное замещение существенно облегчается:



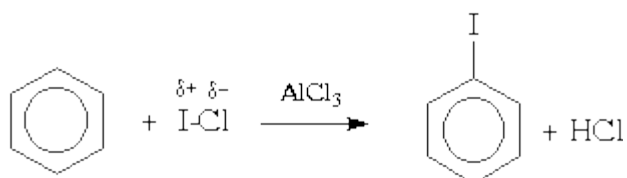
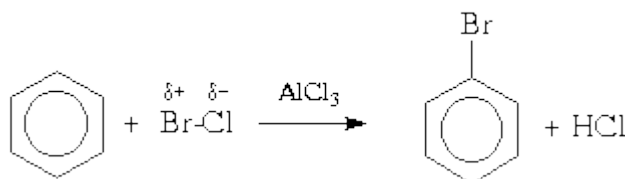
Галогенирование протекает очень энергично, если использовать реагенты, в которых галоген в результате поляризации имеет сильный положительный заряд или даже существует как катион. Так, очень инертный *мета*-динитробензол можно пробромировать бромом в концентрированной серной кислоте в присутствии сульфата серебра. Предполагают, что в этом случае промежуточно образуется бром-катион:



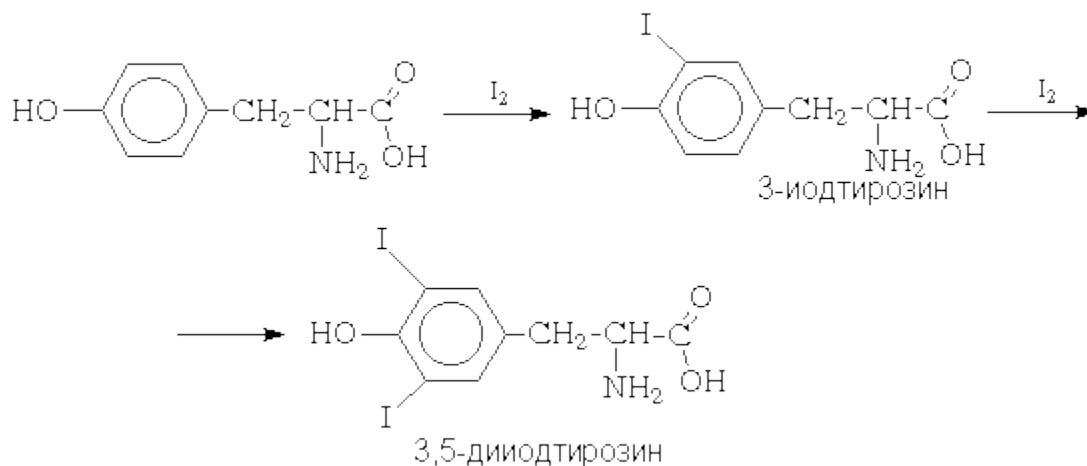
Реакционная способность элементарного иода в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре незначительна, так что прямое иодирование возможно только в случае фенола и ароматических аминов. Иодирование других ароматических соединений проводят в присутствии окислителя (обычно, азотной кислоты). Считается, что в этих условиях роль электрофильного агента играет ион  $\text{I}^+\text{OH}_2$ .



Для галогенирования аренов можно применять также **смешанные галогены**, например, монохлорид брома ( $\text{BrCl}$ ) или иода ( $\text{ICl}$ ):



*Галогенирование in vivo.* В качестве примера электрофильного ароматического галогенирования, протекающего в живых организмах, можно привести реакцию иодирования  $\alpha$ -аминокислоты - тирозина в ходе биосинтеза иодсодержащих гормонов щитовидной железы до 3-иодтирозина и далее до 3,5-диодтирозина:

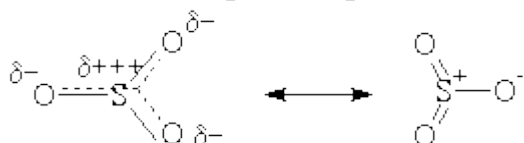


## Сульфирование

Детали механизма сульфирования исследованы менее подробно по сравнению с нитрованием и галогенированием. Сам бензол сульфировается довольно медленно горячей концентрированной серной кислотой, но быстро - олеумом,  $\text{SO}_3$  в инертных растворителях или комплексом  $\text{SO}_3$  с пиридином. Природа электрофильной частицы зависит от условий реакции, но, вероятно, это всегда  $\text{SO}_3$ , или в свободном состоянии, или связанный с "носителем", например, в виде  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$  ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) в серной кислоте. Небольшие количества  $\text{SO}_3$  образуются в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



Атаку ароматического субстрата осуществляет атом серы поскольку он сильно положительно поляризован, то есть электронодефицитен:



Сульфирование является **обратимым** процессом. Это имеет практическое значение: при обработке сульфокислот водяным паром происходит замещение группы  $\text{SO}_3\text{H}$  на водород. Таким образом, можно ввести группу  $\text{SO}_3\text{H}$  как заместитель, ориентирующий требуемым образом последующие реакции (см. раздел IV.1.Б), а затем ее отщепить. Некоторые интересные особенности имеет сульфирование нафталина (см. раздел IV.1.Г).

## Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

Подобно галогенам, алкилгалогениды могут быть так сильно поляризованы кислотами Льюиса (хлоридами алюминия и цинка, трифторидом бора и др.), что они становятся способными к электрофильному замещению в ароматическом ядре:



Кроме алкилгалогенидов, источниками карбокатионов для галогенирования ароматических соединений могут быть алкены или спирты. При этом необходимо присутствие протонной кислоты, чтобы протонировать алкен или спирт. В случае спиртов требуется добавка **не менее чем эквимольного** количества кислоты (так как вода, выделяющаяся в ходе реакции, дезактивирует эквимольное количество катализатора), тогда как в реакциях с участием алкилгалогенидов и алкенов достаточно добавлять незначительное количество катализатора.

В лаборатории алкилирование по Фриделю-Крафтсу имеет ограниченное применение, так как обычно при этой реакции образуются смеси продуктов, что обусловлено рядом причин:

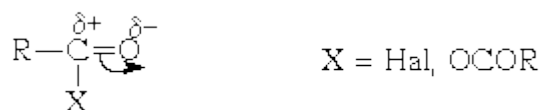
1) Образующийся продукт алкилирования легче вступает в реакции электрофильного ароматического замещения, чем исходное соединение (Alk - электронодонорная группа), поэтому дальше преимущественно алкилируется продукт. Если хотят получить продукты моноалкилирования, то необходимо брать большой избыток ароматического соединения.

2) Как и сульфирование, реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу **обратима** (см. также раздел IV.1.Г).

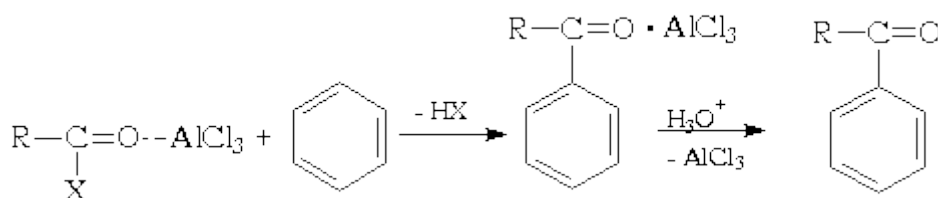
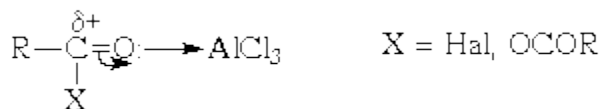
3) Даже в мягких условиях первичные и вторичные алкилгалогениды дают преимущественно вторичные или третичные алкиларены соответственно, поскольку алкилирование происходит в условиях, приближающихся к  $S_N1$  реакции. ([прим.37](#)) Перегруппировки можно избежать, если работать при низких температурах.

### Ацилирование по Фриделю-Крафтсу

Ацилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу является важнейшим методом синтеза жирноароматических кетонов. Производные карбоновых кислот, такие как ацилгалогениды и ангидриды, имеют полярную карбонильную группу и в принципе способны к электрофильному замещению в ароматических системах:



Электрофильная активность этих соединений, однако, невелика, и должна быть повышена действием кислот Льюиса. При этом кислотный катализатор, как правило, **атакует атом кислорода** карбонильного соединения и, смещая электронную плотность, повышает положительный заряд соседнего атома углерода. В результате образуется поляризованный комплекс (а в пределе - ацилкатон), действующий как электрофил:



Важное отличие реакции ацилирования ацилгалогенидами от реакции алкилирования алкилгалогенидами состоит в том, что в первой из этих реакций **требуется более 1 моль кислоты Льюиса**, тогда как во второй необходимо только каталитическое количество. Это обусловлено тем, что кислота Льюиса образует комплекс как с ацилирующим производным карбоновой кислоты, так и с кетоном - продуктом реакции. При взаимодействии с ангидридами получающаяся кислота связывает еще моль моль катализатора, так что в целом его необходимо по крайней мере два моля. В каждом случае по окончании реакции образовавшийся комплекс кетона с хлоридом алюминия (или другой кислотой Льюиса) должен быть гидролитически разрушен (соляной кислотой со льдом).

**Полиацилирования не наблюдается**, поскольку образующийся кетон значительно менее реакционноспособен, чем исходное соединение (см. раздел IV.1.Б). Поэтому алкилбензолы часто предпочитают получать не прямым алкилированием, а ацилированием по Фриделю-Крафтсу с последующим



восстановлением. Ароматические соединения с сильнодезактивирующими заместителями, например, нитро- или циано- группами, также не ацилируются по Фриделю-Крафтсу.

### **Контрольные задачи**

2. Изобразите диаграмму потенциальной энергии для реакции электрофильного ароматического замещения, в которой медленной стадией является образование  $\pi$ -комплекса (например, нитрование бензола борфторидом нитрония; см. раздел IV.1.A).

3. Какой продукт преимущественно образуется при бромировании: а) *пара*-нитротолуола; б) *мета*-нитробензолсульфокислоты; в) *орто*-нитрофенола.

4. Адреналин (1-(3',4'-дигидроксифенил)-2-метиламиноэтанол)- первый гормон, выделенный из мозгового вещества надпочечников, в настоящее время синтезируют в три стадии из пирокатехина. Напишите уравнение первой стадии этого синтеза - реакции ацилирования пирокатехина (1,2-дигидроксибензола) хлорангидридом хлоруксусной кислоты и объясните механизм).

5. Одной из качественных реакций на белки является ксантопротеиновая реакция, указывающая на присутствие ароматических  $\alpha$ -аминокислот. Она заключается в обработке белка азотной кислотой при нагревании. Напишите уравнение ксантопротеиновой реакции с тирозином (см. раздел I), образовавшимся в результате гидролиза белка.

## **Практическая работа №10**

### **Окислительная свойства углеводов**

#### **Реакции окисления и восстановления**

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) - химические процессы, в ходе которых меняется степень окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ - окислителя и восстановителя. Изменение степени окисления атомов происходит при полном или частичном переходе электронов от вещества-восстановителя к веществу-окислителю.

Для органических реакции этого типа применимы те же законы, что и для неорганических ОВР. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются прежде всего *по отношению к органическому веществу* и связываются с изменением степени окисления *атома углерода (N, S и тп.)* являющегося реакционным центром: молекулы. Эти реакции могут проходить *по* типу реакций присоединения, отщепления, замещения и т.п.

Если **атом** в органической молекуле окисляется (отдает электроны электроотрицательному атому реагента-окислителя), **то** этот процесс относят к реакциям окисления, поскольку продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, реакцией восстановления считают процесс восстановления органического вещества, приобретающего электроны от реагента-восстановителя.

Важнейшие Окислители-восстановители органических соединений.

Часто в органической химии рассмотрением реакций окисления **и** **восстановления** как реакций, связанных с потерей **и** приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы Н и (или) приобретает атомы О. Кислородсодержащий окислитель **часто** обозначают символом [O] **если** не требуется его полная формула.

Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы Н и (или) теряет атомы О. Восстановитель обозначают символом [H] (в краткой форме записи).

В качестве примера можно привести окислительно-восстановительный ряд последовательного окисления метана до диоксида углерода и обратных реакций восстановления (цифрами обозначены степени окисления атомов углерода):



В природных условиях CO<sub>2</sub> восстанавливается с участием метана образуя их бактерий (метаногенов), которые образуют метан как побочный продукт метаболизма в бескислородной среде. Реакционным центром в молекулах органических соединений при окислении и восстановлении может быть не только атом углерода, но и другие атомы — *азот, сера* и т.п.

- Примеры реакции N-с одержат их соединения

*Органические ОВР в природе*, Окислительно-восстановительные реакции органических соединений играют важную роль в биохимических процессах

(клеточное дыхание, обмен веществ в живых организмах, расщепление белков, жиров и углеводов с выделением энергии, фотосинтез и др.).

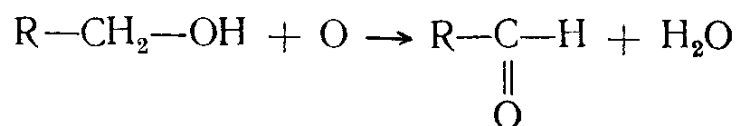
### Фотосинтез и метаболизм углеводов

**Органические ОВР в промышленности.** В нефтехимическом синтезе исходным сырьём служат природные углеводороды, в которых атомы углерода находятся в наиболее восстановленной форме (степень окисления от +4 до 0). Поэтому многие процессы получения практически важных органических соединений, содержащих галогены, кислород, азот и другие атомы (более электроотрицательные, чем водород), основаны на *реакциях, окисления углеводородов*. Предельное окисление (горение) углеводородов до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и ряда других органических веществ сопровождающееся выделением тепла, лежит в основе применения различных видов топлива. *Реакции восстановления* проводятся в основном для производных углеводородов при производстве красителей, фармацевтических препаратов, для получения аминов из нитро соединений, при гидрогенизации жиров, в синтезе металлоорганических соединений и др.

### Практическая работа №11

#### Свойства оксосоединения. Получение альдегидов

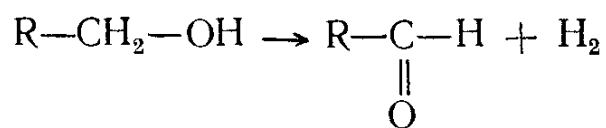
Общей и одной из наиболее часто используемых для получения альдегидов реакцией является окисление первичных спиртов



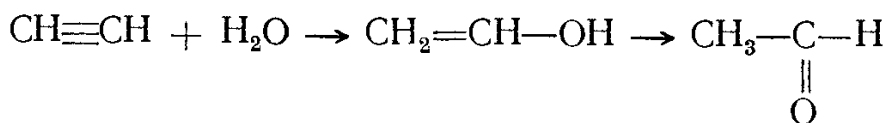
В качестве окислителя обычно применяют хромовую кислоту, образующуюся при взаимодействии двуххромовокислого калия или натрия с серной кислотой.

При получении формальдегида из метилового спирта пользуются в качестве окислителя кислородом воздуха в присутствии катализатора—металлической меди. Действие меди как катализатора этого процесса впервые наблюдалось И. А. Каблуковым.

Альдегиды получают также путем отщепления водорода от первичных спиртов при пропускании их паров над нагретыми до  $600^\circ$  латунными или цинковыми стружками, играющими роль катализатора

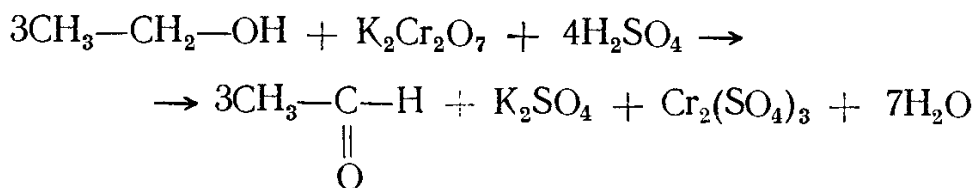


Чрезвычайно важное техническое значение для получения альдегидов имеет также реакция М. Г. Кучерова—присоединение воды к ацетилену и его гомологам в присутствии солей ртути (играющих роль катализатора)



## 22. Уксусный альдегид

Уксусный альдегид, или ацетальдегид, получается при окислении этилового спирта хромовой смесью



Образующийся альдегид легко окисляется дальше в уксусную кислоту; поэтому для реакции должны быть созданы такие условия, чтобы полученный альдегид возможно быстрее удалялся из реакционной смеси. Этому достигают, во-первых, постепенным приливанием окислителя и, во-вторых, пропусканием через реакционную смесь тока углекислого газа. Легколетучий ацетальдегид по мере своего образования увлекается струей углекислого газа вместе с некоторым количеством паров спирта, воды и ацетала. Большая часть этих примесей успевает сконденсироваться в обратном холодильнике, а прошедшие через холодильник пары альдегида поглощаются эфиром, охлаждаемым смесью льда и соли. Так как отделить альдегид от растворителя перегонкой невозможно, то переводят альдегид в хорошо кристаллизующийся альдегидаммиак; чистый альдегид получают, разлагая альдегидаммиак серной кислотой.

### Реактивы

Спирт 95%-ный . . . . .	30 мл (около 0,5 моля)
Двуххромовокислый натрий (или калий) . . . . .	48 г (0,16 моля)
Серная кислота; эфир; углекислый газ (из баллона); аммиак (из баллона)	

Полулитровую круглодонную колбу закрывают резиновой пробкой с тремя отверстиями (рис. 35). В одно из этих отверстий вставляют изогнутую насадку, соединенную с обратным холодильником, в другое—капельную воронку и в третье—доходящую почти до дна колбы трубку для пропускания углекислого газа.

Холодильник через небольшую U-образную трубку, наполненную прокаленным хлористым кальцием, соединяют с промывной склянкой, содержащей 100 мл эфира. Промывную склянку охлаждают до 10—15° в смеси толченого льда и соли.

В колбу вливают спирт и смесь из 10 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды и нагревают до кипения; нагревание колбы следует вести на электрическом колбонагревателе с закрытой спиралью. Затем готовят смесь из 85 мл воды и 25 мл

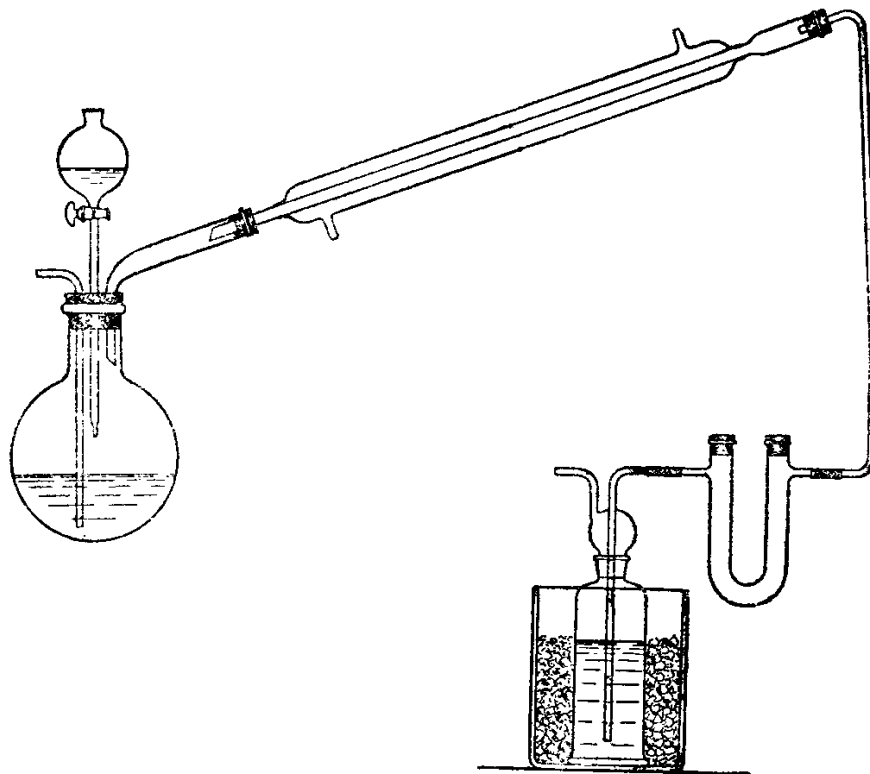


Рис. 35. Прибор для получения уксусного альдегида.

концентрированной серной кислоты, растворяют в этой смеси двуххромовокислый натрий и еще теплый раствор вливают в капельную воронку, следя за тем, чтобы вся трубка воронки была наполнена жидкостью. Постепенно приливают хромовую смесь к кипящему спирту, одновременно пропуская через жидкость струю углекислого газа (с такой скоростью, чтобы можно было считать проходящие пузырьки газа).

Так как реакция идет с выделением тепла, то смесь продолжает кипеть без подогревания извне. Примерно через 20 мин. приливание хромовой смеси заканчивают. После этого, поддерживая слабое кипение реакционной смеси, продолжают пропускать углекислый газ еще около 10 мин., чтобы полностью удалить альдегид из колбы.

Для выделения полученного альдегида из раствора в эфире (находящегося в промывной склянке) его переводят в альдегидаммиак. С этой целью в эфирный раствор альдегида, охлаждаемый смесью льда и соли, через широкую трубку (узкая трубка быстро забивается кристаллами) пропускают сухой аммиак до тех пор, пока раствор не станет сильно пахнуть им. Во время пропускания аммиака часть эфира испаряется, поэтому работа должна производиться вдали от зажженных горелок.

Эфирный раствор альдегида, насыщенный аммиаком, оставляют стоять в охлаждающей смеси в течение 1 часа; выделившиеся за это время кристаллы альдегидаммиака соскабливают со стенок сосуда, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством эфира. Их высушивают сначала на фильтровальной бумаге на воздухе, а затем в эксикаторе над серной кислотой без вакуума.

Выход 10—12 г.

Полученный препарат можно хранить в хорошо закупоренной склянке в течение нескольких дней.

Выход может быть увеличен до 15—17 г, если при получении альдегида пропускать более сильную струю углекислого газа, пропускать через обратный холодильник воду с температурой не выше 10° и применять для поглощения паров альдегида две промывные склянки с эфиром, охлажденным до —15°.

Для разложения альдегидаммиака 10 г его растворяют в 10 мл воды и прибавляют хорошо охлажденную смесь 7 мл концентрированной серной кислоты и 20 мл воды. Из раствора альдегид отгоняют на водяной бане. В качестве приемника берут небольшую перегонную колбу; ее присоединяют к холодильнику при помощи резиновых пробок и изогнутой насадки так, чтобы конец насадки входил в баллон колбы. Приемник охлаждают смесью льда и соли.

Темп. кип. альдегида 21°; уд. вес  $d_{16}^{16}$  0,7876.

**Получение газообразного аммиака.** Если в лаборатории нет баллона с аммиаком, то сухой аммиак получают кипячением концентрированного раствора аммиака в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. Выделяющийся аммиак для высушивания пропускают через колонку, наполненную твердым едким кали и натронной известью (рис. 36).

Альдегиды легко окисляются и поэтому являются хорошими восстановителями. Это свойство их может быть использовано для восстановления солей серебра до металла; при соблюдении определенных условий серебро может выделяться на стенках пробирки, образуя зеркало. Эта реакция является одной из характерных для альдегидов.

В тщательно вымытую раствором щелочи и сполоснутую дистиллированной водой пробирку берут 3 мл 5%-ного раствора азотнокислого серебра и прибавляют по каплям разбавленный раствор аммиака (1 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 10 мл воды) до растворения первоначально появившегося осадка. К полученному аммиачному раствору окиси серебра прибавляют одну каплю альдегида (или несколько капель водного раствора альде-

гидаммиака), перемешивают и оставляют стоять. Если выделение серебра идет слишком медленно, пробирку осторожно подогревают в стакане с водой.

Окисление альдегида аммиачным раствором окиси серебра значительно ускоряется в присутствии щелочи. Для приготовления быстро действующего реактива к полученному описанным выше образом аммиачному раствору окиси серебра прибавляют 1 каплю 10% -ного раствора едкого натра и в случае выпадения осадка растворяют его добавлением аммиака. Этим реактивом формальдегид и ацетальдегид быстро окисляются при комнатной температуре.

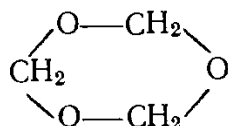
Характерной качественной реакцией на альдегиды является взаимодействие с фуксиносернистой кислотой (фуксин, обесцвеченный сернистой кислотой). Фуксин с сернистой кислотой дает бесцветные соединения. Последние при прибавлении альдегида частично переходят в краситель хиноидного типа (окрашенный в красный цвет).

Небольшое количество фуксина растворяют в таком количестве горячей воды, чтобы получился приблизительно 0,2% -ный раствор. К охлажденному раствору прибавляют насыщенный водный раствор сернистой кислоты до полного обесцвечивания. Несколько миллилитров полученного реактива наливают в пробирку и прибавляют несколько капель водного раствора альдегида. При этом получается красное окрашивание.

Если альдегид трудно растворим в воде, как, например, бензойный альдегид, то к реактиву добавляют немного свободного от альдегидов спирта.

Для уксусного альдегида весьма характерна также его конденсация в альдоль, открытая А. П. Бородиным.

Развитию наших знаний о природе альдегидов много способствовали работы А. М. Бутлерова. Полимеризацией формальдегида он в 1859 г. впервые получил триоксиметилен, представляющий собой кристаллическое вещество, перегоняющееся без разложения и не обладающее восстановительными свойствами; молекулярный вес триоксиметилена отвечает формуле  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . В соответствии с этим ему приписывают циклическое строение



А. М. Бутлеров в 1861 г., исследуя реакцию конденсации формальдегида в присутствии известковой или баритовой воды, впервые получил вещество, названное им метилентаном, относящееся к классу углеводов (сахаров).

Позднее Э. Фишер из этого продукта выделил гексозу, названную им акрозой. Акроза представляет собой рацемическую смесь *d*- и *l*-фруктозы.

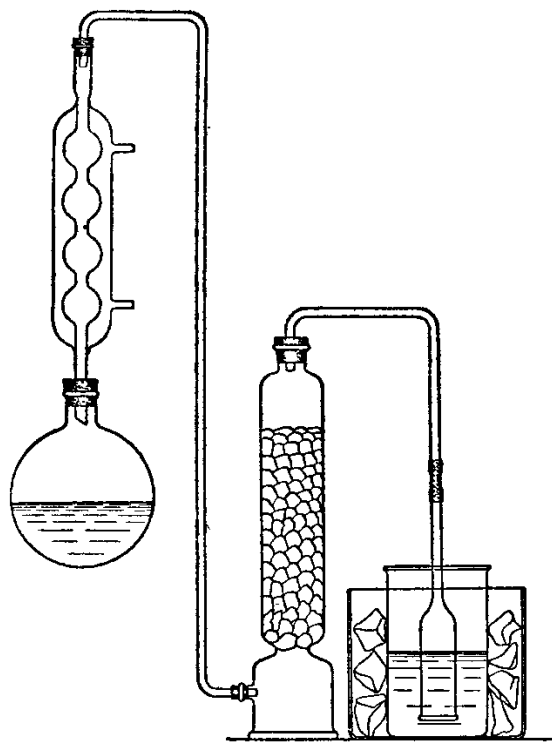


Рис. 36. Прибор для насыщения аммиаком эфирного раствора ацетальдегида.

## Практическая работа №12

### Силы органические кислоты. Получения карбоновых кислот

При окислении первичного спирта (или альдегида) получается карбоновая кислота с тем же числом атомов углерода. При окислении кетона (или вторичного спирта) нельзя получить кислоту с тем же числом атомов углерода: связь между карбонильной группой и одним из алкильных остатков разрывается и образуется кислота, содержащая меньшее число атомов углерода, чем подвергнутый окислению кетон (правило окисления кетонов А. Н. Попова).

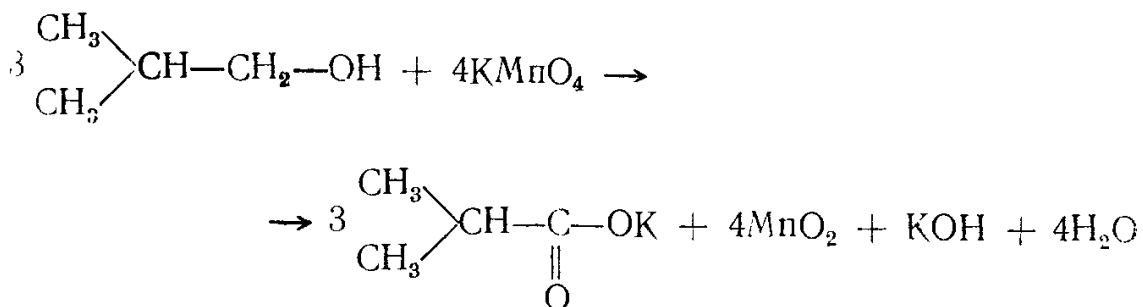
При получении кислот путем окисления соединений, содержащих первичную спиртовую, альдегидную или метильную группу, в качестве окислителей в большинстве случаев приме-

няют марганцевокислый калий в щелочной среде, хромовую смесь или азотную кислоту. Обычно наиболее гладко образование соответствующих кислот идет при окислении марганцевокислым калием. К недостаткам этого способа следует отнести большой расход сравнительно дорогого марганцевокислого калия и в некоторых случаях слишком энергичное действие этого окислителя, в результате чего основной продукт реакции подвергается дальнейшему окислению.

При окислении первичных спиртов смесью хромовой и серной кислот наблюдается образование значительного количества побочных продуктов—альдегидов, сложных эфиров, ацеталей. При более жестких условиях окисления перечисленные побочные продукты получают в меньших количествах, но зато образующаяся кислота частично подвергается более глубокому окислению. В некоторых случаях хорошие результаты получаются при применении азотной кислоты.

#### 24. Изомасляная кислота

Окисление изобутилового спирта в изомасляную кислоту может быть осуществлено как обработкой щелочным раствором марганцевокислого калия на холоду





так и путем нагревания с хромовой смесью. Первый способ дает значительно лучший выход кислоты.

#### Реактивы

Изобутиловый спирт . . . . . 14,8 г (0,2 моля)  
 Марганцевокислый калий . . . . . 42 г (0,27 моля)  
 Углекислый натрий; серная кислота; эфир; сернокислый натрий

В литровой колбе смешивают изобутиловый спирт с 45 мл воды и прибавляют 12 г кристаллического углекислого натрия. Смесь охлаждают в ледяной воде и при непрерывном перемешивании и охлаждении водой постепенно приливают охлажденный раствор марганцевокислого калия в 800 мл воды; температура при этом не должна подниматься выше 5°.

Реакционную смесь оставляют стоять в течение 12 час. при комнатной температуре, после чего отфильтровывают выпавшую двуокись марганца, промывают ее водой (присоединяя промывные воды к фильтрату) и упаривают фильтрат на водяной бане до объема 40—50 мл.

По охлаждении раствор переливают в делительную воронку, прибавляют 10%-ную серную кислоту до кислой реакции (конго красный), вводят еще небольшой избыток ее и затем добавляют 20 мл эфира. Смесь встряхивают, отделяют водный слой и обрабатывают его еще два раза эфиром (по 10 мл). Соединенные эфирные вытяжки сушат безводным сернокислым натрием.

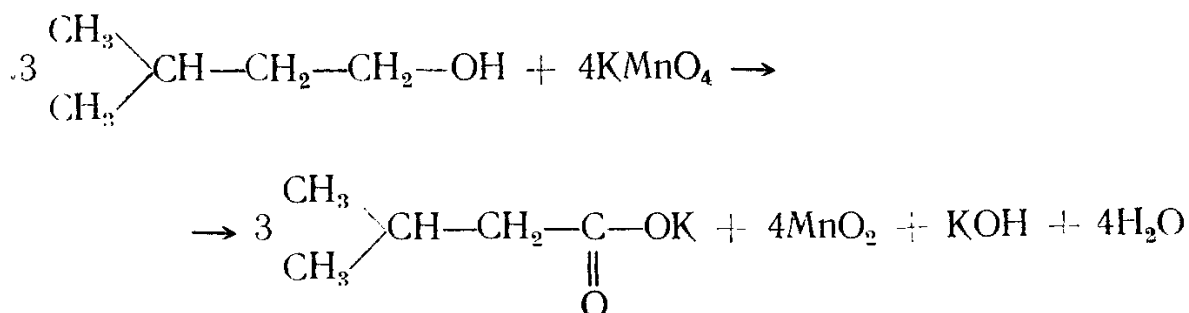
После достаточного стояния над сернокислым натрием эфирный раствор отфильтровывают, промывают осадок небольшим количеством сухого эфира и переливают раствор в перегонную колбу. Эфир отгоняют на водяной бане, затем заменяют водяной холодильник воздушным и, нагревая колбу небольшим пламенем горелки, перегоняют изомасляную кислоту.

Выход около 14 г.

Темп. кип. 154,4°.

### 25. Изовалериановая кислота

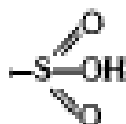
Реакция окисления изоамилового спирта, приводящая к образованию изовалериановой кислоты, протекает согласно уравнению



## Практическая работа №13

### 5. СУЛЬФИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сульфированием называется реакция замещения атома водорода сульфогруппой



с образованием сульфокислоты.

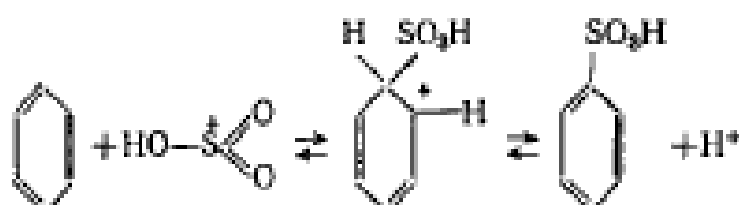
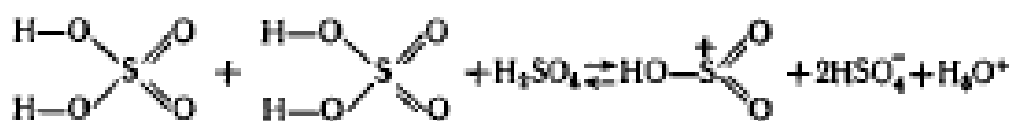
В качестве сульфорирующих агентов используются концентрированная серная кислота, моногидрат, олеум. Для каждой реакции сульфирования имеется определенный предел концентрации серной кислоты, ниже которого сульфирование не идет.

Сульфокислоты могут подвергаться десульфированию, причем, чем легче образуется сульфокислота, тем она легче десульфировается. Поэтому процесс сульфирования является обратимым и протекает по уравнению



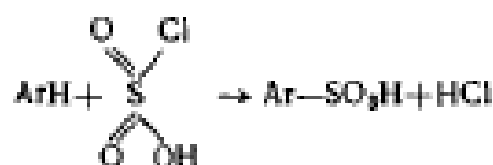
Реакция сульфирования является одним из примеров электрофильного замещения. Концентрированные растворы серной кислоты и олеума представляют собой сложные смеси, в которых наряду с незаряженными частицами  $H_2SO_4$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S_2O_7$  содержатся и различные катионы, например  $HSO_3^+$ ,  $H_3SO_4^+$ , возникающие в результате автопротолиза серной кислоты или иных кислотно-основных превращений.

Сульфорирующими агентами могут быть как нейтральные частицы, так и положительно заряженные. Так, например, механизм взаимодействия бензола с серной кислотой можно представить следующим образом:



Из реакционной массы сульфокислоты обычно выделяются в виде натриевых, кальциевых или бариевых солей.

Процесс сульфирования может быть осуществлен также при помощи хлорсульфоновой кислоты:



Если брать избыток хлорсульфоновой кислоты, то основным продуктом реакции является хлорангидрид сульфокислоты:

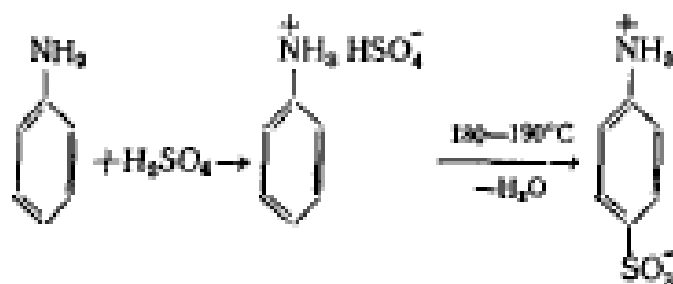


В целом ряде случаев сульфирование проводят в присутствии органических растворителей.

**Меры предосторожности.** Сульфирование, сульфохлорирование, разбавление реакционной массы водой, высаливание сульфокислот поваренной солью следует проводить только в вытяжном шкафу. При взвешивании олеума и хлорсульфоновой кислоты необходимо надевать защитные очки или защитную маску, а также резиновые перчатки. Совершенно недопустимо смешивать олеум или хлорсульфоновую кислоту с водой — хлорсульфоновая кислота реагирует с водой со взрывом. Разбавлять олеум можно только серной кислотой. Посуду, в которой был олеум или хлорсульфоновая кислота, споласкивают вначале моногидратом или концентрированной серной кислотой, а затем уже моют водой.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### Сульфаниловая кислота



Сульфаниловую кислоту получают по методу запекания или в присутствии избытка серной кислоты.

### Метод запекания

Анилин 9,3 г (9,1 мл)  
Серная кислота ( $d=1,84$ ) 10,3 г  
(5,6 мл)

Фарфоровая ступка  
Фарфоровая чашка  
Воронка Бюхнера  
Колба Бунзена

В фарфоровую ступку попеременно добавляют небольшими порциями и тщательно растирают 5,6 мл концентрированной серной кислоты и 9,3 г свежеперегнанного анилина. Растирание проводят в вытяжном шкафу (надеть защитную маску или очки). Полученную соль переносят в фарфоровую чашку и в течение 4—5 ч нагревают в сушильном шкафу при 180—190° С. О конце запекания судят по тому, что при разложении пробы сульфомассы раствором щелочи не происходит выделения анилина.

Еще горячую реакционную массу измельчают в ступке и растворяют в 40 мл 10%-ного раствора NaOH. Окрашенный в темный цвет раствор кипятят 5 мин с активированным углем, фильтруют и подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго. Выделившуюся сульфаниловую кислоту отфильтровывают, а затем перекристаллизовывают из воды.

Выход 11—12 г.

### Сульфирование в присутствии избытка серной кислоты

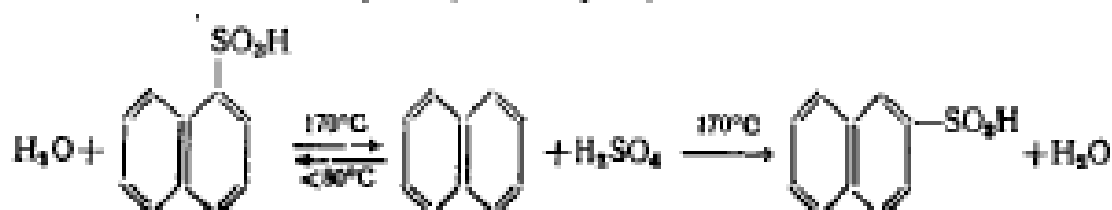
Анилин 9,3 г (9,1 мл)                                      Круглодонная колба на 100 мл  
Серная кислота ( $d=1,84$ ) 30 г (16,3 мл)            Стакан на 250 мл

В круглодонную колбу наливают 9,3 г анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании добавляют 16,3 мл серной кислоты (наблюдается сильное разогревание). Полученную массу нагревают на масляной бане при 180—190° С (температура бани) в течение 4—5 ч. Чтобы установить конец сульфирования, несколько капель реакционной массы растворяют в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуют раствором едкого натра. Если при этом не выделяется анилин, реакция считается законченной.

Несколько охлажденную реакционную массу выливают при помешивании в холодную воду, отфильтровывают выпавшую сульфаниловую кислоту, промывают ее небольшим количеством воды и кристаллизуют из воды. При кристаллизации для удаления окрашенных примесей используют активированный уголь.

Выход 10—12 г.

### β-Нафталинсульфокислота



**ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРИДИНА**

**1. Коллидин<sup>1</sup>**

**а) Этиловый эфир дигидроколлидиндикарбоновой кислоты**

Смесь 33 г ацетоуксусного эфира и 10 г ацетальдегидаммиака нагревают (на сетке) при перемешивании в маленьком стакане в течение 3 мин. до 100—110°. К теплой, реакционной смеси прибавляют двойной объем 2,0 н. соляной кислоты и без дальнейшего нагревания энергично перемешивают ее до тех пор, пока жидкая вначале масса не начнет застывать. Полученную массу тонко измельчают в ступке, отсасывают, промывают водой и сушат на пористой глиняной тарелке. Для дальнейшей обработки можно употреблять неочищенный продукт.

Небольшую пробу можно перекристаллизовать из малого количества спирта; продукт выпадает в виде бесцветных пластинок с голубоватой флуоресценцией.

Температура плавления чистого эфира 131°.

**б) Этиловый эфир коллидиндикарбоновой кислоты**

Смешивают 20 г полученного эфира дигидроколлидиндикарбоновой кислоты с 20 г спирта. Смесь охлаждают водой и до тех пор пропускают через нее окислы азота<sup>2</sup>, пока эфир не перейдет в раствор и взятая проба реакционной смеси не будет нацело растворяться в разбавленной соляной кислоте.

В делительную воронку (емкостью 0,5—0,75 л) загружают 100 г измельченного льда и выливают на него реакционную смесь, споласкивая колбу водой. Раствор нейтрализуют, медленно добавляя тонкоизмельченную соду, и выделившийся в виде масла продукт извлекают эфиром. При извлечении делительную во-

<sup>1</sup> Синтез Ганча.

<sup>2</sup> Окислы азота можно получать следующим образом. К 50 г измельченного (осторожно) мышьяковистого ангидрида медленно по каплям приливают смесь 75 мл концентрированной азотной кислоты (плотн. 1,4) и 30 мл воды; круглодонную колбу, в которой ведут реакцию, закрывают пробкой с двумя отверстиями; в одном укрепляют капельную воронку, в другом газоотводную трубку; последнюю (включая по пути пустую сухую промывную склянку) присоединяют к реакционному сосуду. Смесь мышьяковистого ангидрида и азотной кислоты слабо нагревают на сетке.

ронку можно закрывать пробкой только тогда, когда прекратится выделение углекислоты. Извлечение эфиром повторяют несколько раз. Соединенные эфирные вытяжки промывают один раз водой (чтобы освободиться от основной массы спирта), сушат непродолжительное время прокаленным поташом, отгоняют эфир и перегоняют остаток в вакууме.

Температура кипения чистого этилового эфира коллидиндикарбоновой кислоты  $175-178^{\circ}$  (при 12 мм). Выход 15 г.

### в) Коллидиндикарбонвокислый калий

Растворяют (при длительном кипячении с обратным холодильником) 30 г очищенного едкого кали в 100 мл абсолютного спирта в круглодонной колбе емкостью 250 мл. Постепенно прибавляют 15 г полученного эфира коллидиндикарбоновой кислоты и кипятят 3—4 часа на сильно кипящей водяной бане. Из раствора постепенно выпадает коллидиндикарбонвокислый калий, труднорастворимый в спирте.

По окончании омыления раствор охлаждают и отсасывают выделившуюся соль. Ее промывают сначала 2 раза спиртом, а затем эфиром.

Выход 12—14 г.

### г) Коллидин

Отщепление карбоксильной группы производят нагреванием калиевой соли с гашеной известью.

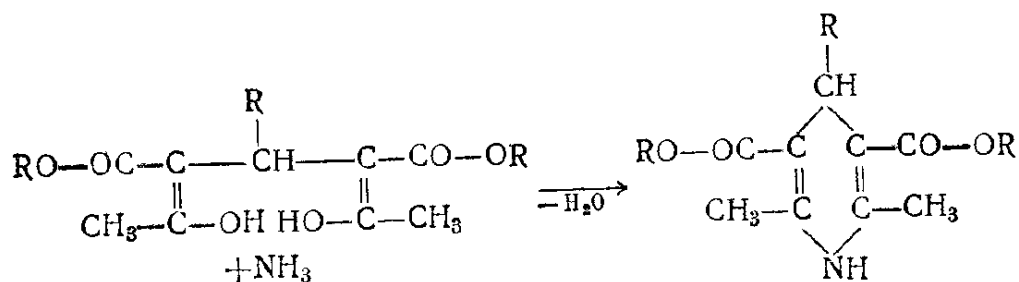
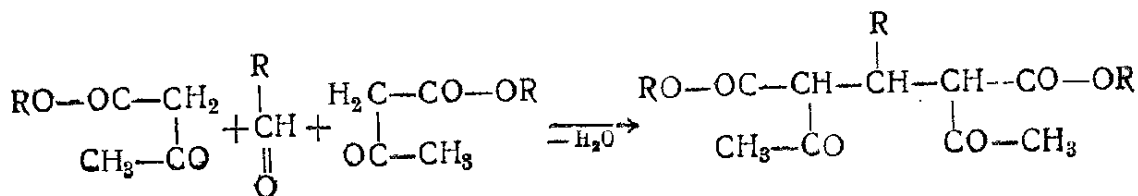
Тщательно смешивают в ступке полученную соль с двойным весовым количеством гашеной извести и этой смесью наполняют трубку для сожжения. Для этого на расстоянии около 10 см от одного конца трубки вставляют в нее плотную асбестовую пробку, а самый конец закрывают хорошей корковой пробкой. Наполнение трубки ведут со стороны открытого ее конца, укрепив трубку в вертикальном положении на штативе. Наполнив трубку, прикрывают сверху слой соли неплотной асбестовой пробкой и присоединяют открытый конец к приемнику (алонж!). Трубку кладут в короткую, наклонно поставленную печь для сожжения (закрытым концом кверху) и сначала обогревают маленьким пламенем, предварительно образовав (постукиванием по трубке) не слишком узкий канал над смесью. Затем нагревание постепенно усиливают, начиная с более высокой части трубки; к концу реакции нагревают трубку (при закрытых кафелях) до светлокрасного каления.

Собранный в приемнике коллидин растворяют в эфире, сушат небольшим количеством едкого кали и затем перегоняют.

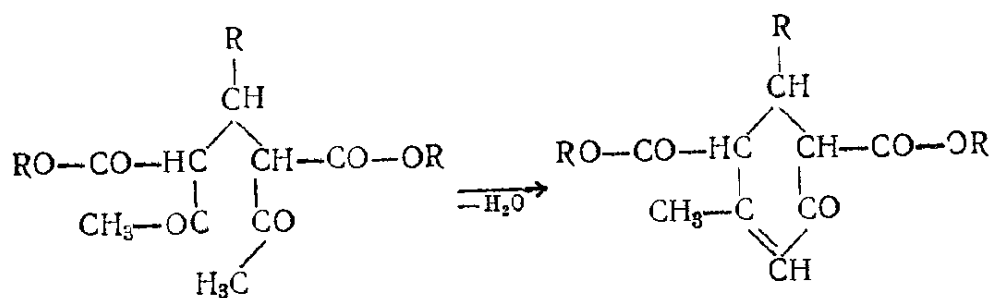
Температура кипения чистого коллидина  $172^{\circ}$ . Выход 3—4 г.

Если в лаборатории имеется баллон с азотом, то прокаливание лучше проводить при медленном пропускании тока азота через трубку.

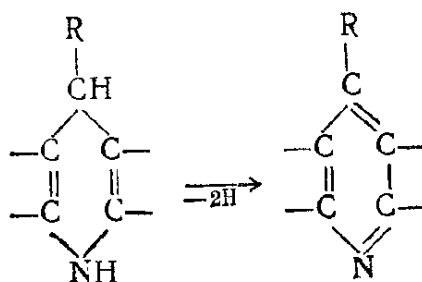
Чрезвычайно гладко протекающий синтез описанного пиридинового производного (пиридинового кольца) из ацетоуксусного эфира, альдегида и аммиака идет следующим образом. В первой фазе взаимодействие альдегида с ацетоуксусным эфиром приводит к образованию алкилден-бис-ацетоуксусного эфира. Полученное 1,5-дикетопроизводное конденсируется (в энольной форме) с аммиаком; при этом происходит отщепление двух молекул воды и замыкание кольца:



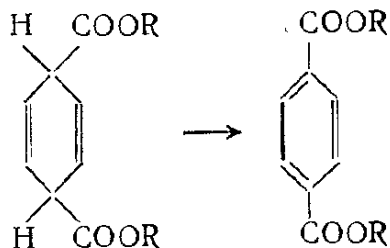
Если вести конденсацию в отсутствие аммиака, то промежуточный продукт (изображенный выше в диэнольной форме) образует с отщеплением воды шестичленное кольцо; последняя реакция идет в присутствии таких катализаторов, как диэтиламин, пиперидин и т. п.



Продукт конденсации, полученный при синтезе Ганча, является производным дигидропиридина; переход его в производное пиридина происходит в результате окисления (дегидрирования). Отнятие двух атомов водорода, стоящих в положении 1,4, приводит к образованию гетероциклического кольца, аналогичного кольцу бензола.

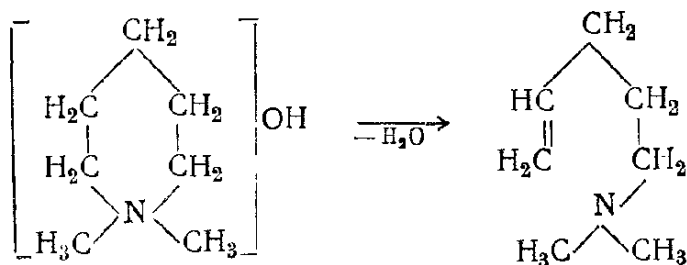


Эта реакция вполне аналогична легко протекающему превращению эфира Δ2,5-дигидротерефталевой кислоты в эфир терефталевой кислоты:

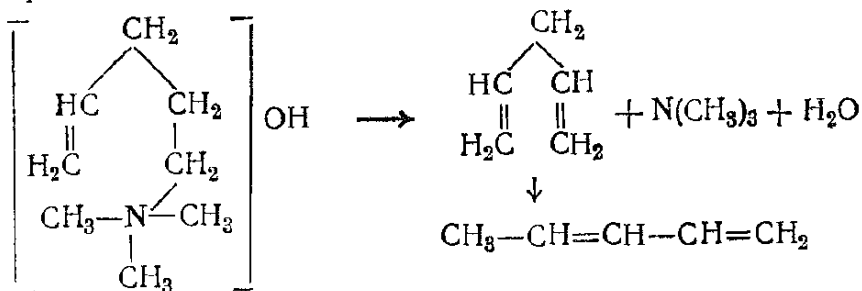


Основной характер производных пиридина является более резко выраженным по сравнению с соответствующими дигидропроизводными; это зависит от того, что у последних группа NH связана с двумя углеродами, имеющими двойные связи. Впрочем, сам пиридин и его производные являются лишь слабыми основаниями.

Химический характер пиридина (и хинолина), во многих отношениях сходного с бензолом, коренным образом изменяется при гидрировании; получающийся при этом пиперидин обладает характером вторичного алифатического амина. Для полностью гидрированных гетероциклических оснований очень характерной является реакция разрыва кольца; эта реакция имеет чрезвычайно важное значение при исследовании строения алкалоидов. Разберем на примере пиперидина метод разрыва кольца при помощи так называемого исчерпывающего метилирования (по Гофману). При термическом разложении четырехзамещенного основания разрывается связь между атомами углерода и азота, причем одновременно отщепляется вода:



Ненасыщенный третичный амин с открытой цепью вновь может быть прометилирован; его четырехзамещенное основание расщепляется аналогичным образом:



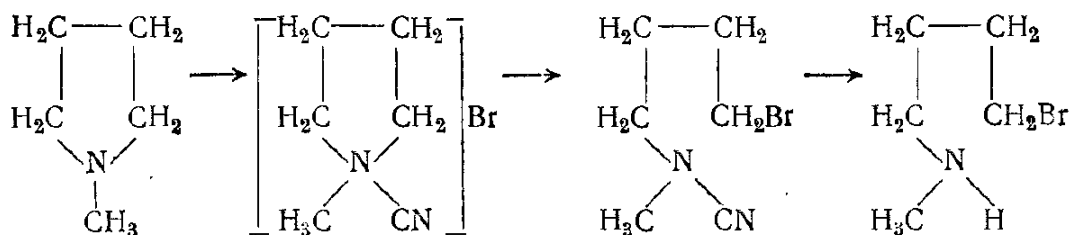
Этим путем пиперидин превращается в углеводород «пиперилен» (α-метилбутадиен). Перемещение двойной связи вызывается теми же причинами, которые обуславливают переход эвгенола в изоэвгенол и β-дигидромуконовой кислоты в ее α-изомер (напишите уравнение этой реакции распада для β-метилпирролидина).

Другой метод разрыва кольца состоит в присоединении к циклическим третичным основаниям бромистого циана.<sup>1</sup> Образующийся нестойкий про-

<sup>1</sup> В. 40, 3914 (1907); 42, 2219 (1909); 44, 1252 (1911).

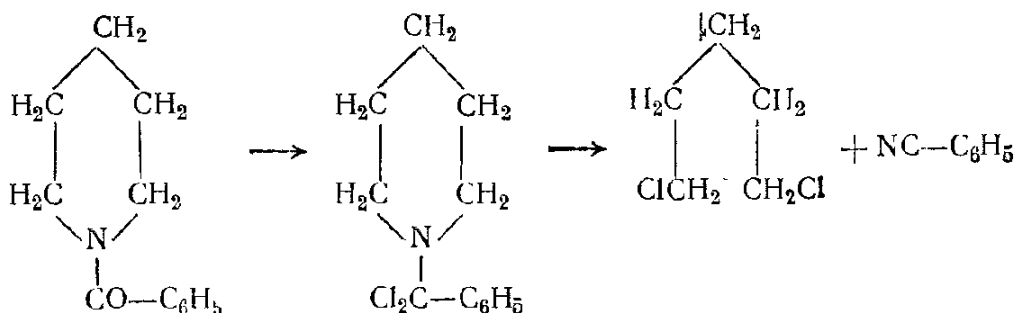


друк присоединения расщепляется по месту связи углерода и азота: атом брома присоединяется при этом к атому углерода. Таким путем получается бромированное производное цианамиды, которое в результате гидролиза переходит во вторичный амин. Последний может быть расщеплен далее вышеуказанным способом:

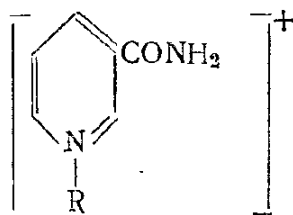


Наряду с этим образуются вторичные деметилированные циклические основания.

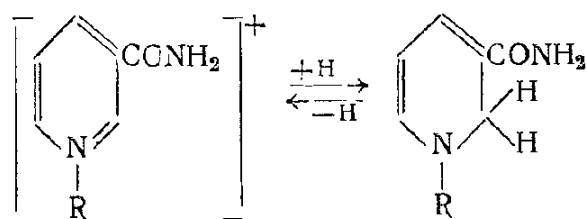
Рассмотрим на примере пиперидина еще один метод разрыва кольца. Основание бензоилируют и подвергают действию пятихлористого фосфора; полученный нестойкий продукт расщепляется с образованием бензонитрила и 1,5-дихлорпентана:



Одно из простых производных пиридина — амид его  $\beta$ -карбоновой кислоты (никотиновой) играет важную роль в клеточном обмене веществ. Этот амид в виде четырехзамещенного основания может образовывать соли. Одна из них, в которой к азоту кольца присоединена пентоза, этерифицированная фосфорной кислотой (R), называется кодегидразой:



Кодегидраза является переносчиком водорода при ферментативном окислении, а также при спиртовом брожении:



Производным пиридина является также витамин  $B_6$  — адермин.

## 2. Самостоятельной работе студентов

### Содержание письменной домашней работы

**Введение в органическую химию.** Основные этапы развития органической химии. Роль русских учёных в развитии органической химии. Теория химического строения Бутлерова. Катализ.

**Номенклатура органических соединений.** Основные правила Льежской, Женевской номенклатуры (схема построения названия органического соединения ациклического ряда). Понятие о тривиальной номенклатуре; её роль и значение. Важнейшие приставки (префиксы) и окончания (суффиксы) органических соединений.

**Алканы.** Гомологический ряд алканов. Закономерности изменения физических свойств алканов. Промышленные (гидрирование каменного угля, газификация углекислого газа, алкилирование алкенов) и лабораторные (восстановление алкенов, галогеналканов, взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием, электролиз и щелочное плавление солей карбоновых кислот, через магниорганические соединения) методы синтеза алканов. Крекинг (термический, каталитический). Нефть. Ароматизация нефтепродуктов. Важнейшие нефтепродукты: бензин, дизельное и реактивное топливо, керосин, смазочные масла, смазки, битум. Антидетонаторы. Природный газ. Значение предельных углеводородов.

**Алкены.** Гомологический ряд и физические свойства алкенов. Основные методы получения алкенов (дегидрирование алканов, дегидратация спиртов – правило Зайцева, термическое расщепление четвертичных аммониевых оснований – реакция Гофмана, замещение карбонильного атома кислорода на метиленовую группу при помощи фосфинметилена – реакция Виттига). Алкены – сырьё в промышленной органической химии и важные объекты в тонком органическом синтезе (синтез акрилонитрила и хлористого винила).

**Алкадиены.** Гомологический ряд и физические свойства алкадиенов. Способы получения сопряжённых диенов (дегидрирование алкенов – реакция Баландина, Богданова; дегидратация; димеризация уксусного альдегида – реакция Лебедева; из ацетиленов и ацетона – реакция Фаворского). Природный и синтетический каучук. Гуттаперча. Полиеновые системы в природе.

**Алкины.** Гомологический ряд и физические свойства алкинов. Получение ацетиленов в промышленном масштабе (карбидный метод, электрокрекинг, из водорода и углекислого газа) и его производных (элиминирование дигалогеналканов). Реакции изомеризации (Фаворского) и винилирования. Значение ацетиленовых углеводородов.

**Алкины.** Гомологический ряд. Электронное строение. Изомерия, номенклатура. Химические свойства. Реакции  $\text{AEC} \text{C} \square \text{C}$  связи алкинов: гидрирование, галогенирование, гидратация (реакция Кучерова, правило Эльтекова-Эрленмейера). Реакции замещения (СН-кислотность, металлизирование, реакции Фаворского, Реппе). Окислительные превращения.

**Алициклы.** Методы синтеза малых (циклизация дигалогеналканов), средних (гидролиз кальциевых солей дикарбоновых кислот, внутримолекулярная слож-

ноэфирная конденсация эфиров дикарбоновых кислот, гидрирование ароматических углеводородов, циклизация непредельных соединений, диеновый синтез) и макроциклов. Значение природных циклических соединений ( $\alpha$ -пинен, камфора, борнеол, витамины группы А и D, стероиды и стероидные алкалоиды, желчные кислоты).

**Бензол.** Методы синтеза бензола (промышленные методы: риформинг нефти, переработка коксового газа и каменноугольной смолы; лабораторные методы синтеза: реакция Вюрца-Фиттига, декарбоксилирование бензойной кислоты, восстановление кетонов - реакция Кижнера-Вольфа, реакция Клеменсена. Особенности физических свойств бензола и меры безопасности при работе с ним. Бензольное кольцо как составная часть природных соединений (витамины группы К, красители, аминокислоты, ферменты и др).

**Алкилбензолы.** Методы синтеза алкилбензолов (построение бензольного кольца: ароматизация парафинов по Зелинскому, кротоновая циклическая конденсация; на основе готового бензольного кольца: алкилирование бензола гало-геналканами, алкенами, алифатическими спиртами, из галогенаренов, восстановление ароматических кетонов по Клеменсену) и их физические свойства. Фенилацетилен, стирол. Использование бензола и алкилбензолов.

**Арены с конденсированными ядрами.** Представители конденсированных ароматических систем фенантрен, триптицених свойства и значение. Представление о методах синтеза нафталина, антрацена, фенантрена. Представители природных соединений, содержащих систему конденсированных ароматических колец (9,10-антрахиноны, нафтахиноны, стероидные алкалоиды, углеводороды Дильсаи Джекобса).

**Арены с неконденсированными ядрами.** Методы синтеза дифенила (сшивание бензольных ядер, построение одного из бензольных колец), ди- и трифенилметанов (конденсацией бензола с алифатическими и ароматическими карбонильными соединениями, производными бензила, дихлорэтаном, хлороформом). Стильбен. Толан. Красители трифенилметанового ряда (малахитовый зелёный, фиолетовый кристаллический, эозин, аурин).

**Галогенпроизводные углеводородов.** Общие методы синтеза моногалогенпроизводных алканов (галогенирование алканов и их производных), алкенов, алкинов, полигалогенпроизводных алканов (галоформная реакция, взаимодействие карбонильных соединений с пентахлоридом фосфора и тетрафторидом серы, галогенирование непредельных углеводородов) и алкенов. Значение галогеналканов, -алкенов, -алкинов. Методы синтеза различных галогенаренов. Полихлорпроизводные бензола, дифенила и нафталина. Значение галогенаренов.

**Металлорганические соединения.** Магнийорганические соединения: физические свойства, способы получения - взаимодействие магния с галогеналканами (реактив Гриньяра, уравнение Шленка, эфиры); с галогеналкенами (реакция Нормана), с галогеналкинами (Реактив Йоцыча). Литийорганические соединения: физические свойства, получение. Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих соединений для синтеза предельных углеводородов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях присоединения к  $\square\square\square$ -ненасыщенным карбонильным соединениям.

**Спирты.** Одноатомные спирты: физические свойства и способы образования спиртовой ОН-группы (гидратация и гидроборирование алкенов, гидролиз связи C–Hal, восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтеза с использованием металлоорганических соединений). Многоатомные спирты: а) гликоли, б) глицерин. Ненасыщенные спирты: а) виниловый спирт; б) аллиловый спирт. Значение спиртов. Циклические эфиры: диоксан, тетрагидрофуран. Краун-эфиры (получение и применение в синтетической практике). Основные пути применения алкиловых, циклических и краун-эфиров (в лабораторной практике, медицине, органическом синтезе, в качестве добавок к топливу).

**Фенолы.** Лабораторные и промышленные синтезы фенолов (из ароматических сульфо- и карбоновых кислот, из галоген- и аминоаренов, кумольный способ). Качественные реакции на фенолы. Хиноны. Основные пути использования фенолов. Ароматические спирты.

**Альдегиды и кетоны.** Методы синтеза карбонильных соединений (окисление алканов, озонлиз и каталитическое окисление олефинов, реакция Кучерова, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, из карбоновых кислот и их производных - реакция Розенмунда-Зайцева, промышленное получение формальдегида, ацетальдегида и высших альдегидов - гидроформилирование). Сравнительная характеристика физических и химических свойств альдегидов и кетонов. Значение альдегидов и кетонов.

**Непредельные альдегиды и кетоны.** Классификация. Электронное строение и его взаимосвязь с реакционной способностью  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений. Винилология. Методы синтеза: кротоновая конденсация, дегидратация глицерина, окисление пропилена. Химические свойства: реакции 1,2- и 1,4-присоединения (с галогенводородами, спиртами, водой, синильной кислотой, магниорганическими соединениями, аммиаком, бисульфитом натрия), участие в реакциях диенового синтеза, полимеризация и окисление акролеина, селективное окисление и восстановление. Представление о кетенах и их значение.

**Ароматические альдегиды и кетоны.** Строение и номенклатура. Методы синтеза. Химические свойства: реакции окисления, восстановления, замещения в ароматическое кольцо. Взаимодействие альдегидов с аминами, спиртами (ацетали, диоксоланы как защитные группы), реакции Канницаро, Перкина, конденсации с фенолами, бензолом и его гомологами, бензоиновая конденсация. Коричный альдегид. Бензофенон. Дибензоил, бензиловая перегруппировка. Значение ароматических альдегидов и кетонов.

**Карбоновые кислоты и их производные.** Методы синтеза карбоновых кислот (окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов, алкенов, алкинов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе магниорганических соединений, синтезы на основе малонового и ацетоуксусного эфиров, промышленные способы получения муравьиной и уксусной кислот). Значение карбоновых кислот. Нитрилы. Соли карбоновых кислот и их значение

**Непредельные монокарбоновые кислоты** Основные представители: акриловая, метилакриловая, метакриловая, олеиновая. Химические свойства: присоединение по C=C связи (воды, соляной кислоты, аммиака), реакция Михаэля,

реакции полимеризации (полиакрилонитрил, полиметилакрилат), миграция C=C связи. Высшие жирные непредельные кислоты (линолевая, линоленовая, арахидоновая). Липиды, жиры и масла. Понятие о «высыхающих» эфирных и жирных маслах. Жиры и входящие в их состав кислоты. Гидрогенизация и омыление жиров.

**Ароматические сульфокислоты.** Методы синтеза (сульфирование бензола, алкилбензолов, фенола, анилина, бензосульфокислоты, нафталина, антрацена). Обратимость и селективность сульфирования аренов. Соли арилсульфокислот в реакциях замещения с помощью электрофильных и нуклеофильных реагентов. Химические свойства: реакции сульфокислот с электрофильными реагентами (пикриновая, метаниловая, ортаниловая и сульфаниловая кислоты), реакции сульфокислот с нуклеофильными реагентами (синтез фенола, о-и п-крезола,  $\alpha$ -и  $\beta$ -нафтола,  $\beta$ -нафтилцианида). Производные сульфокислот: хлорангидриды (получение алкиловых эфиров и амидов), амиды (натриевые соли, сульфамид-ные препараты – белый стрептоцид, альбуцид, сульфидин, сахарин, хлорами-ны). Тиофенолы. Значение сульфокислот и их производных.

**Нитросоединения.** Методы синтеза (по Мейеру, по Коновалову, окислением аминов, замещением галогена на нитрогруппу в алкилгалогенидах). Синтез моно- и полинитроаренов. Тротил. Реакционная способность соединений ароматического ряда в реакциях нитрования. Особенности реакций нитрования бензола и его производных, аренов с заместителями II рода, нафталина, антрацена. Полинитросоединения: восстановление и нуклеофильное замещение нитрогрупп, образование комплексов с переносом зарядов (КПЗ). Значение нитроаренов.

**Алифатические амины.** Методы синтеза (алкилирование аммиака по Гоф-ману, фталимида калия - реакция Габриэля; восстановление нитросоединений, нитрилов, изоцианидов, производных карбоновых кислот). Диамины: путресцин, кадаверин, гексаметилендиамин. Значение диаминов. Соль АГ. Найлон.

**Амины ароматического ряда.** Методы синтеза (первичных, вторичных и третичных аминов; получение ариламинов из нитро- и хлорбензола - реакция Зинина, Энгельгарта, алкилированием и арилированием ароматических аминов). Бензидин.

**Азо -и diaзосоединения.** Методы синтеза солей диазония: (диазотирование первичных ароматических аминов). Классификация азокрасителей.

**Стереохимия.** Асимметрический синтез (Фишер, Морквальд, Маккенз). Хиральные и прохиральные молекулы. Частично и абсолютно асимметрический синтез и его значение.

**Оксикислоты.** Методы синтеза -  $\alpha$ -оксикислот (циангидриновый синтез, восстановление карбонильных соединений, гидролиз производных карбоновых кислот),  $\beta$ - (окисление альдолей, восстановление карбонильных соединений, гидратация карбоновых кислот, реакция Реформатского),  $\gamma$ - (гидратация лактонов). Угольная кислота и её производные: получение и основные свойства. Фосген, мочевины и её производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты.

**Оксокислоты.**  $\alpha$ -Оксокислоты: глиоксиловая и пировиноградная. Методы синтеза и их специфические свойства (окислительно-восстановительные превращения, отношение к нагреванию). Значение оксокислот.

**Аминокислоты.** Основные представители. Пептиды. Представление о строении белков. Значение аминокислот.

**Пятичленные гетероциклы.** Важнейшие методы синтеза: общие способы получения (промышленный, цикл Юрьева). Специфические методы синтеза (синтез пирролов по Кнорру, реакция Чичибабина, из 1,4-дикарбонильных соединений и диолов, из бутана и серы). Индол, его синтез по Фишеру из фенилгидразина и кетонов. Оксопроизводные индола, лактам-лактимная таутомерия. Роль соединений индола в природе. Индиго, его синтез. Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Синтез и свойства пиразола и имидазола. Понятие о триазолах и тетразолах. Гистидин.

**Шестичленные гетероциклы.** Пиридин. Физические свойства и нахождение в природе. Никотиновая кислота, её производные и их значение. Пиперидин. Хинолин и изохинолин. Использование хинолина (лекарственные препараты, красители). Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидины и пурины, их роль в природе. Урацил, тимин, цитозин – компоненты нуклеиновых кислот. Понятие о нуклеиновых кислотах (РНК, ДНК). Нуклеозиды и нуклеотиды.

**Углеводы.** Роль углеводов в природе. Способы получения моносахаридов: гидролиз ди- и полисахаридов, циангидриновый синтез. Качественные реакции на углеводы.

## Глоссарий

**Антиподы (энантимеры)** – оптические (зеркальные) изомеры, обладающие одинаковыми физическими и химическими свойствами, но отличающиеся знаком вращения (противоположные по значению + или –) плоскости поляризованного света.

**Аномерный эффект** – аномальное преобладание циклической  $\alpha$ -формы гексоз.

**Ароматические соединения** – органические соединения, подчиняющиеся правилам ароматичности.

**Атропизомерия** – пространственная изомерия, вызванная отсутствием свободного вращения вокруг одинарной связи.

**Водородная связь** – связь между атомом водорода и другими электроотрицательными атомами (кислород, азот, галоген).

**Гетеролиз** – неравномерный разрыв ковалентной связи (характерен для ионных реакций).

**Гибридизация** – выравнивание электронных облаков по форме и энергии. Гибридизация определяет геометрию молекулы.

**Гомолиз** – равномерный разрыв ковалентной связи (характерен для радикальных реакций).

**Гомологи** – соединения сходные по химическим свойствам и отличающиеся друг от друга на  $\text{CH}_2$  группу (гомологическую разность). Гомологи, расположенные в

порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют гомологические ряды. Состав членов гомологического ряда может быть выражен общей формулой и наличием функциональной группы.

**Диастереомеры** – устойчивые, изолируемые в индивидуальном состоянии пространственные изомеры, различающиеся физическими (а в какой-то мере и химическими) свойствами.

**Изомеры** – соединения имеющие одинаковый состав молекулярную массу, но различное строение, а следовательно различные физические и химические свойства. Изомерия может быть обусловлена изменением структуры углеродного скелета (структурная) или пространственным строением (стерео-изомерия).

**Индуктивный эффект** – смещение электронной плотности к наиболее электроотрицательному атому вдоль сигма связи.

**Инверсия цикла (конверсия)** – переход конформации кресла I циклогексанового кольца через ряд последовательных стадий в конформацию кресла II, при этом все аксиальные заместители становятся экваториальными и наоборот. Процесс инверсии осуществляется при 25°C с частотой 100 000 превращений в секунду.

**Инверсный сахар** – изменение значения и знака угла вращения плоскости поляризованного света сахарозы после её гидролиза.

**Интермедият** (промежуточное соединение) – соединение, образующееся на промежуточной стадии (в определённых условиях оно может быть выделено в индивидуальном виде).

**Ионная связь** (электровалентная, гетерополярная) – обусловлена образованием общих электронных пар за счёт перехода валентных электронов от одного атома к другому.

**Ковалентная связь** (гомополярная) – обусловлена обобщением неспаренных валентных электронов с противоположными спинами.

**Контроль за ходом реакции** – зависимость соотношения альтернирующих (конкурирующих) продуктов от кинетических (кинетический контроль) или термодинамических (термодинамический контроль) факторов. кинетический контроль соотношение альтернирующих продуктов определяется скоростью их образования, термодинамический контроль – соотношение альтернирующих продуктов определяется их термодинамической устойчивостью.

**Крекинг** – высокотемпературный разрыв C-C связи в молекулах алканов с длинными цепями и образование менее крупных молекул углеводородов.

**Кинетический контроль** – см. контроль за ходом реакции.

**Конфигурация** – закреплённое (кратная связь, цикл) расположение атомов в пространстве без учёта различий, возникающих вследствие вращения вокруг одинарных связей. Как правило, конфигурации имеют большую энергию активации и не могут самопроизвольно (при нормальных условиях) переходить друг в друга. Поэтому конфигурационные изомеры можно выделить в индивидуальном виде, например, цис- и транс-изомеры малеиновой кислоты.

**Конформация** – одна из многочисленных пространственных (геометрических) форм, которую молекула может принимать в результате вращения вокруг простых (одинарных) связей и других внутримолекулярных движений, проходящих без нарушения целостности молекулы, т.е. без разрыва химических связей.

Как правило, конформации имеют небольшую энергию активации и самопроизвольно (при нормальных условиях) переходят друг в друга. По этой причине конформация не может быть выделена в индивидуальном состоянии. Конформации молекулы называют поворотными изомерами.

**Механизм реакции** – способ нарушения ковалентной связи как совокупность последовательно осуществляющихся стадий, через которые проходит система «реагент-субстрат», превращаясь в продукты реакции.

**Мезомерный эффект** – передача электронного влияния заместителя (X) по сопряжённой системе  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{X}$ . При этом заместитель (X) является участником сопряжённой системы.

**Механизм образования ковалентной связи** – способ образования химической связи (общей пары электронов); различают донорно-акцепторный и обменный механизмы.

**Донорно-акцепторный механизм** – для образования химической связи один из взаимодействующих атомов предоставляет пару электронов (донор), а другой – свободную орбиталь (акцептор).

**Обменный механизм** – для образования химической связи каждый из взаимодействующих атомов предоставляет по одному электрону.

**Мутаратация** – взаимное превращение циклических  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм углеводов через раскрытие цикла.

**Напряжение цикла** – термодинамическая характеристика устойчивости цикла; возникает в результате отклонения от стандартных характеристик ковалентной связи и приводит к его меньшей устойчивости. Различают несколько видов напряжения в цикле:

**Байеровское (угловое)** – возникает из-за отклонения от стандартного валентного угла ( $109^\circ 28'$ ); характерно для малых циклов, **Питчеровское (торсионное)** – возникает вследствие энергетически невыгодной заслонённой конформации двух связанных друг с другом атомов (например, в молекуле циклопропана, в конформации ванна циклогексанового кольца); наиболее характерно для объёмных заместителей, **Прелоговское (трансаннулярное)** – возникает при взаимодействии в прост-ранстве двух и более атомов водорода при атомах углерода на противоположных

концах средних циклов ( $\text{C}_8-\text{C}_{11}$ ); является причиной трансаннулярных реакций.

**Насыщенные (предельные) углеводороды** – см. углеводороды.

**Ненасыщенные (непредельные) углеводороды** – см. углеводороды.

**Нуклеофильные реагенты (Nu)** – реагенты, которые отдают свою пару электронов (доноры) для образования новой  $\sigma$ -связи; они могут быть нейтральными молекулами, содержащими свободную пару электронов (вода, спирт, аммиак, амины, сероводород, меркаптаны и др.) или отрицательно заряженными частицами ( $\text{H}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$  и др.)

**Переходное состояние** – состояние через которое может проходить система «реагент-субстрат» превращаясь в продукт реакции; его образование является гипотетическим, т.к. до настоящего времени оно не выделено в индивидуальном виде.



**Реагирующие органические частицы** – химически активные частицы, образующиеся в ходе реакции; они могут быть нейтральными (радикалы, би-радикалы, карбены, нитрены, илиды, диазены, диазосоединения и др.) и заряженными (карбокатионы, катионы оксигена, иммония, имения, диазония, катион-радикалы; карбанионы, оксанионы, амиданионы, иминанионы, енамин-анионы, диазоанионы, анионрадикалы, дианионы).

**Стереоселективность** – преимущественное образование одного из нескольких возможных продуктов реакции.

**Стереои́зомерия (пространственная изомерия)** – вид изомерии, обусловленный различиями в пространственном расположении отдельных групп и атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой.

**Стереои́зомеры (пространственные изомеры)** – соединения, молекулы которых при одинаковом составе и одинаковом порядке химической связи атомов (одинаковом строении) имеют различное пространственное строение, проявляющееся в различии физических и химических свойств. Различают геометрические (цис- и транс-) и оптические (зеркальные) изомеры.

**Стереохимия** – наука о пространственном строении молекул. Особенности пространственного строения обнаруживаются в появлении стереоизомеров; эти особенности влияют на скорость и направление химических превращений, на физические свойства веществ, на характер их физиологического действия.

**Термодинамический контроль** – см. контроль за ходом реакции. Типы реакций: 1) по способу разрыва связи подразделяются на ионные и радикальные; 2) по характеру субстрата – замещения (S), присоединения (Ad), элиминирования (E) и перегруппировки; 3) по характеру действующего реагента – электрофильные и нуклеофильные, 4) по количеству участвующих частиц на скоростьопределяющей (лимитирующей) стадии – моно- и бимолекулярные. 5) по характеру вновь вводимого атома или группы атомов в молекулу исходного соединения:

**алкилирование** – введение алкильной группы (Alk),

**ацилирование** – введение ацильной группы (Ac),

**галогенирование** – введение атома галогена (Hal),

**нитрование** – введение нитрогруппы (NO<sub>2</sub>),

**сульфирование** – введение сульфогруппы (SO<sub>3</sub>H),

**Углеводороды** – органические соединения, состоящие только из атомов углерода и водорода. Различают насыщенные, ненасыщенные, алициклические и ароматические углеводороды:

**насыщенные (предельные)** – молекулы органических соединений, в которых атомы углерода затрачивают все свои валентности на соединение с другими атомами или группами атомов, ненасыщенные (непредельные) – молекулы органических соединений, в которых имеются кратные связи, **алициклические** – молекулы органических соединений, в основе которых лежат карбоцикл,

**ароматические** – молекулы органических соединений, подчиняющиеся правилам ароматичности.

**Уравнение реакции** – показывает химический процесс и характеризуется изображением исходных соединений (в левой части уравнения) и продуктов реакции (в правой части уравнения).

**Химическая активность (реакционная способность)** – способность вступать в химические реакции. Она определяется строением соединения (наличием кратных связей, функциональных групп).

**Химическая связь** – перекрывание электронных облаков между реагирующими атомами, сопровождающееся выигрышем энергии.

**Химическое строение** – определённая последовательность атомов в молекуле (порядок связи) в соответствии с их валентностью.

**Электронные эффекты** – взаимное влияние заместителей друг на друга. К ним относятся индуктивный, мезомерный и эффектрезонанса и поля.

**Электрофильные реагенты (E)** – реагенты, которые не дают пары электронов для образования новой связи; они отнимают (акцепторы) эти электроны от атома углерода. В качестве электрофилов могут выступать нейтральные молекулы ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{JCl}$ ,  $\text{O}_3$  и др.) или положительно заряженные частицы ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{PhN}_2^+$ ,  $\text{R}_3\text{C}^+$ ,  $\text{SO}_3^+$  и др.).

**Экзотермическая реакция** – реакция, протекающая с выделением энергии (тепловой эффект реакции отрицательный).

**Энанτιомеры** – см. антиподы

**Эндотермическая реакция** – реакция, сопровождающаяся поглощением энергии (тепловой эффект реакции положительный).

**Энергетический профиль реакции** – энергетическая диаграмма, позволяющая показать энергетические затраты (эндо-и экзотермичность реакции) и путь (с образованием переходного состояния или промежуточных соединений) исследуемой реакции.

**Эпимеры** – стереоизомеры, отличающиеся друг от друга различным расположением заместителей у одного из асимметрических атомов углерода, как правило, у второго (например глюкоза и манноза).

**Эффект поля** – передача электронного влияния удалённых друг от друга заместителей через пространство.

## 4. ИЛОВА

### 4.1.

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И ИННОВАЦИЙ**

**РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**НАМАНГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**



## **УЧЕБНАЯ ПРОГРАММА**

**ПО ПРЕДМЕТУ**

## **ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

4-курс для очная обучения

Область знаний:	100000 -Гуманитарные науки
Область образования:	140000-Естественные науки
Бакалавриат:	5140500-Химия (очная)

**Наманган-2023**

<b>Код предмета/модуля</b> OBTN404		<b>Учебный год</b> 2023-2024	<b>Семестр</b> 7	<b>ECTS-Кредиты</b> 4
<b>Тип предмета/модуля</b> по выбору		<b>Язык обучения</b> русский		<b>Часы уроков в неделю</b> 2
<b>1</b>	<b>Название предмета</b>	<b>Аудиторные занятия (часы)</b>	<b>Самостоятельное обучение (часы)</b>	<b>Общая нагрузка</b>
	Теория строения органических соединений»	60	60	120

## I. СОДЕРЖАНИЕ ПРЕДМЕТА

**Цель обучения предмета** – объяснение студентам суть законов теория строения органических соединений, обучение сфер применения этих законов и правильное объяснение практических возможностей данных законов для решения конкретных химических задач. По этой причине, при изучении основ теория строения органических соединений, является формирование знаний, навыков и опыт из понятий взаимосвязи всех разделов данного предмета.

**Задачи предмета** – развитие способностей использования теоретических законов химии для решения различных задач, точный расчет продуктов химической реакции. Продуктивное использование сведений при различных расчетах. Нахождение приблизительного значения термодинамических величин. Обучение правильному использованию различных диаграмм состояний, определения кинетических величин химических процессов, нахождение расчетов кинетических уравнений для данных механизмов химических процессов.

## II. ОСНОВНАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ (ЛЕКЦИОННЫЕ ЗАНЯТИЯ)

### II.1. Содержание лекций:

#### **Лекция 1. Первые теоретические представления органической химии .**

Предмет «Теория строения органических веществ». Область исследования, задачи и цели. Стадии развития органической химии. Витализм, теории радикалов и типов, другие теории. Химические, фазовые, электронные строения органических веществ. Ученые внесшие вклад в развитие теоретических основ органической химии. Теория химического строения органических веществ. Химическое строение и изомерия соединений. Причины возникновения изомерии. Типы изомерии. Метамерия. Вещества с открытой и замкнутой цепью

#### **Лекция 2. Пространственного строения органической молекул.**

Теория пространственного строения Вант-Гофф и Ле-Белья. Взаимосвязь между фазовыми строением и свойствами органических веществ. Электронное строение органических веществ. Распределение электронной плотности в молекуле. Взаимосвязь между электронным строением и свойствами органических веществ. Современное трактовка теории строения органических веществ пространственное строение органических молекул.

#### **Лекция 3. Строение углеродного атома.**

Валентность, степень окисления атомов в органических веществах, методы определения. Своеобразие окислительно-восстановительных реакций органических веществ и теоретическое обоснование их. Одинарная, двойная и тройная связь, гибридизация атома углерода. Взаимосвязь свойств органических веществ от гибридизации.

#### **Лекция 4. Химические связи в органических веществах**

Ион, ковалентная, водородная связи. Типы ковалентной связи: координационные (донорно-акцепторные) и полуполярные ковалентные связи,  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи. Влияние на свойства веществ водородной связи. Характеристика ковалентной связи. Длина связи, направленность в пространстве, полярность, поляризуемость и энергия. Молекулярная рефракция и ее аддитивность

#### **Лекция 5. Теория ковалентной связи.**

Теория ковалентной связи. Атомный и молекулярные орбитали. Электронное положение в атоме. Квантовые числа. Образование химической связи. Валентные связи и методы молекулярных орбиталей

**Лекция 6. Фазовое строение органической соединения.** Элементы стереохимии. Структурные и фазовые изомеры. Поворачивание, изомерия алленов и азотистых веществ. Атропоизомерия. Функциональные группы и их изомерия. Метамерия. Динамическая изомерия: таутомерия и основы конформационной изомерии. Конфигурация и конформация. Виды таутомерии. Молекулярная асимметрия

#### **Лекция 7. Взаимное влияние атомов в органических соединениях.**

Поляризуемость атомов в молекуле и влияние этого на физико-химические свойства. Индукцион влияние и его знак. Своеобразие индукционного влияния. Определение силы индукционного влияния и знака. Мезомерное влияние и его своеобразие. Разные виды и знаки мезомерного влияния. Фазовое строение органической соединения и мезомерия. Мезомерия ионов и радикалов. Мезомерные структуры. Переходы центров мезомерии и реакции. «строение» и «свойства их взаимосвязь». Неароматичность и антиароматичность объяснение этих понятий. Ароматичность. Правилв Хюккуля. Знаки ароматичности. Небензоидные ароматические системы.

### **II.2. Распределение лекции**

<b>№</b>	<b>Темы лекций</b>	<b>часы</b>
1	Первые теоретические представления органической химии.	4
2	Пространственного строения органической молекул	6
3	Строение углеродного атома.	4
4	Химические связи в органических веществах	4
5	Т ория ковалентной связи.	4

6	Фазовое строение органической соединения и	4
7	Взаимное влияние атомов в органических соединениях.	4
<b>Итого</b>		<b>30</b>

### III.1. ТЕМА ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗАНЯТИЯ

#### Практическая занятия-1.

**Правила работа** Правила работа в лаборатория в органические химия

#### Практическая занятия-2.

**Написать формулы органические соединения, определит степен окисления элементов и уровня реакцию** Изоамилнитрат, вторичный бутилнитрит, третичный амиловый спирт, 3-хлор-2-нитробутан, диазометан, фенилдиазоний хлорид, метилдиэтиламмоний хлорид, фенилазид, гуанидин, пиридин азот оксид, их строение и написание формул. Определение валентности и степени окисления атомов углерода и азота. кислотность толуола окисление в нейтральной и щелочной среде перманганатом калия тринитротолуол пикриновая кислота, тринитроглицерин их реакции взрыва и написать в электронно балансов способе уравнение.

#### Практическая занятия-3.

**Написать по конформации Фишера и Ньюмена бутанол-2** Написание проекционных формул по Фишеру и Ньюмену заторможенные и перекрытые конформации n-бутанола. Написание оптических изомеров молочной, яблочной и винных кислот и название их по D,L и R,S номенклатуре. Шар стерженовая и Стюарт-Бриглемодельные формулы оптические активных веществ

#### Практическая занятия-4.

**Координационные и полу полярные ковалентные связи сходства и разница.** Показать механизм образования связи. Внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи. Их влияние на свойства соединений. Индукционное влияние атомов в органических молекулах и определение их знаков методами ИК – и ПМР спектроскопии.

#### Практическая занятия-5.

**Определение мезомерное влияние атомов в органических соединениях** Определение мезомерное влияние атомов в органических соединениях за счет полярности, кислота-основности и физических свойств. Мезомерные кислоты и основания. Определение силы кислот и оснований на основании правил Бренстед-Лоури. Определение кислотности в жидкостях и парах.

#### Практическая занятия-6.

**Определение силы одно и двух основных кислот.** Определение индукционного и сольволитического влияния на кислотность. Определение копланарности молекул на основность

органических веществ. Взаимосвязь прохождения реакций органических веществ за счет «твердости» и «мягкости» кислот и оснований.

#### **Практическая занятия-7.**

**Ароматичность органических соединений. Правило Хюккеля.** Ароматический характер гетероциклических соединений. Виды разрыва химической связи. Определение механизма органических реакций за счет строения субстрата и природы реагентов

#### **Практическая занятия-8.**

**Реакция за счет предельных углеводородов условия и механизмы;** зависимость механизмов реакций предельных углеводородов и ароматических веществ от их строения. Взаимосвязь между строением и реакционной способностью галогенсоединений, спиртов и карбонильных веществ. Кислотно-основное взаимодействие в реакции органических веществ.

#### **Практическая занятия-9.**

Конкурентные реакции и определение через них реакционную способность. Конкурентные реакции и определение через них реакционную способность.

#### **Практическая занятия-10.**

**Гетероциклические соединения** Свойства гетероциклические соединения

### **II.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИИ**

<b>№</b>	<b>Название темы</b>	<b>Часы</b>
1	Правила работа	2
2	Написать формулы органические соединения, определит степен окисления элементов и уровню реакции	4
3	Написать по конформации Фишера и Ньюмена бутанол-2	4
4	Координационные и полу полярные ковалентные связи сходства и разница.	2
5	Определение мезомерное влияние атомов в органических соединениях	2
6	Определение силы одно и двух основных кислот.	4
7	Ароматичность органических соединений. Правило Хюккеля.	4
8	Реакция за счет предельных углеводородов условия и механизмы;	2
9	Конкурентные реакции и определение через них реакционную способность.	2
10	Гетероциклические соединения	4
<b>Итого</b>		<b>30</b>



#### IV. САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ОБУЧЕНИЕ И САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА

№	V.5. Распределение темы самостоятельного образования
1.	Теория пространственного строения органических веществ.
2.	Стереохимия углеводов азотистых органических веществ.
3.	Диостереохимия. Молекулярная асимметрия. Химия аллена.
4.	Разделение оптических изомеров и определение конфигурации
5.	«твердый» и «мягкий» теория кислот – оснований
6.	Спирты, фенолы и карбоновые кислоты, водородные связи и ее кислотность
7.	Супер кислоты и основания. Реакции с их участием.
8.	Реакции кислотно-основные для органических соединений

#### VI. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ НАУКИ (ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ)

В результате освоения предмета учащийся:

- получение студентами общих знаний о возникновении математического моделирования с квантовой теории и строения атома;
  - знакомство с уравнением Шредингера и методами его решения;
  - знакомство с электронными конфигурациями атомов, квантовыми числами, атомными термами;
  - рассмотрение метода ВС и МО.
- основные сведения о становление квантовой механики и ее основные положения. Отношение квантовой механики и классической физики. Открытие радиоактивности и электрона.
- физические основы квантовой механики, волновая функция. Физический смысл волновой функции. Нормируемость волновой функции. Волновая функция для систем частиц. Объяснит реакционную способность молекул квантово-химически. Объяснит реакционную способность молекул на основе молекулярных диаграмм.
- вычисление на основе метода молекулярных орбит количественные показатели молекул.

#### VII. ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ:

- лекции;
- интерактивные тематические исследования;
- работать в группах;
- проведение презентаций;
- индивидуальные проекты;
- проекты для совместной работы и защиты.

#### VIII. ТРЕБОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КРЕДИТОВ:

Полное овладение теоретико-методическими понятиями, относящимися к науке, умение правильно отражать результаты анализа, самостоятельное наблюдение за изучаемыми процессами и выполнение заданий и заданий, выданных в формах текущего и промежуточного контроля, написанных на итоговой контрольной работе.

Кредиты, выделенные на предмет, предоставляются студентам в случае положительных результатов по видам контроля за каждый семестр.

Промежуточный (ПК) и итоговый (ИК) виды контроля используются для оценки знаний студентов по данному предмету. Оценка по видам контроля: 5 – «отлично», 4 – «хорошо», 3 – «удовлетворительно», 2 – «неудовлетворительно» по критериям оценки.

Промежуточный контроль проводится в конце семестра в виде письменной работы или тестом. В течение семестра студенты регулярно оцениваются и усредняются по каждой теме в лабораторных занятиях, назначенных предмету. При этом учитываются своевременное и полное выполнение студентом лабораторных занятий и самостоятельных учебных заданий, а также его активность на занятиях.

Кроме того, при оценке по виду промежуточного контроля учитываются оценки, полученные за лабораторные занятия и самостоятельные учебные задания. В этом случае среднее значение оценок, полученных в ходе каждого типа промежуточного контроля, повторно усредняется с оценкой, полученной в результате промежуточного типа контроля.

Оценка, полученная на промежуточном контроле, записывается в протокол как результат промежуточного контроля.

Итоговый вид контроля проводится в конце семестра в виде письменной работы или теста по утвержденному графику.

В промежуточном (ПК) и итоговом (ИК) видах контроля:

Учащийся делает самостоятельные выводы и решения, творчески мыслит, самостоятельно наблюдает, может применять полученные знания на практике, понимает сущность науки (предмета), знает, может выразить, рассказать и считается имеющим представление о науке (предмете). – **5 (отлично) оценка;**

Когда студент ведет самостоятельное наблюдение, умеет применять полученные знания на практике, понимает суть науки (темы), знает, может выразить, рассказать и имеет представление о науке (теме) - **4 (хорошо) оценка;**

Когда студент умеет применять полученные знания на практике, понимает суть науки (предмета), знает, может выразить, рассказать и имеет представление о науке (предмете) - **3 (удовлетворительно) оценка;**

При признании того, что студент не освоил программу предмета, не понимает сути науки (темы) и не имеет представления о науке (теме), ему выставляется **оценка 2 (неудовлетворительно).**

## Основная литература

### Список учебно-методической литературы

#### I. Основная литература

Shohidoyatov H.M., Xo'janiyozov H.O', Tojimuhamedov H.S., Organik kimyo. T.^ Fan va texnologiyalar, 2014.800b.

Травень В.Ф. Органическая химия. Учебник для ВУЗов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2004, Т.1.-725с. Т.2.-582с.

Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для студентов химических специальностей и аспирантов М.: МГУ. 1999, 1985 с.

Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Учебник для вузов. В 4-х т. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004-2005гг

Великогоров А.В. Стереохимия. Стереоселективный синтез. Астрахань. Издательский дом «Астраханский университет», 2012.-124с

#### Дополнительная литература

Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакция. М.: Мир,1977.  
Терней А. Современная органическая химия. В двух томах. Том 1. М.: Мир,1981  
Сборник задач по органической химии. Ред. А.Е.Аграномов. М.: Изд-во МГУ,2000  
Н.С.Тојимухаммедов, Н.М.Шоҳидойатов/ Organik birikmalarni tuzilishi va reaksiyon qobiliyati. Iqism,  
T.: 1997.-70b, II qism. Organik reaksiyalarning mexanizmlari. Abu Ali ibn Sino  
nashriyoti.Toshkent.2001,  
А.С.Днепровский, Т.И.Темникова. Теоретические основы органической химии. Л.Химия,1991  
Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. М.: Высшая школа,2003.  
Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988.-465с.

**.Источники информации**

[www.nuuz.uz](http://www.nuuz.uz)  
[www.natlib.uz](http://www.natlib.uz)  
[www.ziyo.net.uz](http://www.ziyo.net.uz)  
[www.xumuk.ru](http://www.xumuk.ru)

**Учебная программа разработана Наманганским государственным университетом**

Учебная программа была обсуждена и рекомендована для утверждения на общем собрании кафедры «Органическая химия» НамГУ протокол собрания №1 « » \_\_\_\_\_ 2023 году.

Учебная программа была обсуждена и одобрена 2023 году « » \_\_\_\_\_ постановлением №1 научного заседания факультета Естественных наук.

Учебная программа предмета обсуждена и рекомендована для утверждения учебно-методическим советом НамГУ.

Протокол собрания № 1 « » \_\_\_\_\_ 2023 г.

**Ответственный за предмет/модуль:**

Д.Р. Хайдарова – НамГУ, доктор философских наук (PhD) в области химических наук кафедры «Органическая химия»

**Рецензенты:**

Ш.В.Абдуллаев – НамГУ, профессор кафедры органической химии, доктор химических наук.

Начальник учебно-методического отдела

Декан факультета

Зав.кафедра Органическая химия

Х. Мирзаахмедов

А. Баратов

А. Расулов

### 4.3. Тестовые вопросы по химии «теория строения органических соединений» для 4- курса

№	Задание теста	Правильный ответ	Альтернативный ответ	Альтернативный ответ	Альтернативный ответ
1	Назовите алканобразующийся в результате превращений: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Mg}} \text{X} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Алкан}$	*н-бутан	3-метил-4-этилпентан	н-октан	3,4-диметилгексан
2	Какой механизм реакций характерен в основном для алканов:	*S <sub>R</sub>	S <sub>E</sub>	S <sub>N</sub>	Ad <sub>R</sub>
3	Укажите реагент окисляющий метан до CO <sub>2</sub> :	*O <sub>2</sub> t <sup>0</sup>	KMnO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
4	С каким из перечисленных веществ реагирует пропан:	*HNO <sub>3</sub> (разб)	KMnO <sub>4</sub>	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
5	Сколько изомеров имеет углеводород C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> :	*3	5	2	4
6	Назовите продукт А в цепи превращений: $\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow{\text{NaOH}, t^0} \text{X}_1 \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{X}_2 \xrightarrow{\text{Na}} \text{A}$	* этан	этилен	этилхлорид	пропан
7	С помощью какого реагента можно осуществить радикальное хлорирование алканов:	*Cl <sub>2</sub>	SOCl <sub>2</sub>	PCl <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COCl
8	Определите реакцию диспропорционирования радикалов:	*CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>4</sub> + CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> → CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> + Cl → CH <sub>3</sub> + HCl
9	При помощи какого реагента можно качественно отличить предельные углеводороды от непредельных:	*Br <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub>	NaOH	O <sub>2</sub>

10	В производстве чего находит применение сульфохлорирования алканов:	*моющих средств	каучука	сульфоокислот	жиров
11	Укажите метод Вюрца из перечисленных способов получения алканов:	* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{Na} \rightarrow$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ $\xrightarrow{1)\text{Mg}, 2)\text{H}_2\text{O}}$	$\text{C}_3\text{H}_6$ $\xrightarrow{\text{H}_2, \text{Pt}}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COONa}$ $\xrightarrow{\text{электролиз}}$
12	При действии каких веществ можно получить 2,3-диметилбутан:	*изопропилхлорид	н-пропилбромид $\text{MgH}_2\text{O}$	гексан-2 $\text{H}_2/\text{Pt}$	н-пропилбромид $\text{Na}$
13	Какой из нитроалканов образуется легче всего из 2-метилпентана по методу Коновалова:	*2-метил-2-нитропентан	2-метил-1-нитропентан	2-метил-3-нитропентан	2-нитро-4-метилпентан
14	Определите какая из схем применяется в промышленности для получения алканов:	* $\text{CO} + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Co}, t^0}$	$2\text{RBr} + 2\text{Na}$	$\text{RCOONa} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
15	Какой из перечисленных реагентов не вступает в реакцию прямого радикального замещения алканов:	* $\text{I}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{HNO}_3$	$\text{Cl}_2$
16	Укажите углеводород не обесцвечивающий раствор $\text{KMnO}_4$ :	* $\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_4\text{H}_6$
17	Какой основной продукт А образуется в результате следующих превращений: $\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7-\text{I} \xrightarrow{\text{HI}} \text{X} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{A}$	*2-бромпропан	1-бромпропан	1,2-дибромпропан	1,2,3-трибромпропан
18	Какие электронные облака участвуют в образовании двойной C-C связи в алкенах:	* $sp^2 - sp^2$	$sp^3 - sp^3$	s - s	$sp - sp^3$
19	Какой из приведенных факторов способствует протеканию радикальных	*облучение УФ-светом	присутствие кислотного катализатора	полярный растворитель	охлаждение

	процессов:				
20	Укажите углеродный атом обладающим наибольшей относительной реакционной способностью в реакциях радикального замещения в соединении: $  \begin{array}{ccccccc}  & & 3 & & & & \\  & & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} & -\text{CH}_3 & & & \\  & 1 & 2 & & 4 & & \\  & & &   & & & \\  & & & \text{CH}_3 & & & \\  & & & 5 & & &   \end{array}  $	*3	2	1	4
21	Какие электронные облака участвуют в образовании С-С связи в алканах:	*sp <sup>3</sup> - sp <sup>3</sup>	sp <sup>2</sup> - sp <sup>2</sup>	s - s	sp - sp <sup>3</sup>
22	Каким методом получают метан в лаборатории:	CH <sub>3</sub> COONa + NaOH	CH <sub>3</sub> I + HI	CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{kat, t}^0}$	CO + 3H <sub>2</sub> $\xrightarrow{\text{kat, t}^0}$
23	Под действием какого реагента происходит изомеризация алканов:	*AlCl <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
24	Назовите продукт А: $  \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} \text{X} \xrightarrow{\text{SO}_2 + \text{O}_2} \text{А}  $	*этансульфоновая кислота	диэтилсульфат	этанол	этилсерная кислота
25	При действии каких реагентов проводят сульфохлорирование алканов:	*SO <sub>2</sub> + Cl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HCl	HCl + SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
26	Кто разработал первый промышленный метод получения бутадиенового каучука:	*Лебедев	Марковников	Бутлеров	Штаудингер
27	Какое вещество является мономером природного каучука:	*изопрен	дивинил	хлорпрен	винилхлорид
28	Какие реагенты надо использовать для получения пентина-2 из пропина:	*NaNH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	HClCuCl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	H <sub>2</sub> OHgSO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

29	Какая из схем отражает получение этилена в промышленности:	*нефт $\xrightarrow{\text{крекинг}}$	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\xrightarrow{\text{Zn}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	$\xrightarrow{\text{KOH/спирт}} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
30	С помощью какого механизма осуществляется реакция по правилу Марковникова:	*Ad <sub>E</sub>	Ad <sub>N</sub>	S <sub>E</sub>	Ad <sub>R</sub>
31	Какой реагент применяется для дегидратации спиртов в лабораторных условиях:	*H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	CaO	CaCl <sub>2</sub>
32	В реакции с каким из реагентов ацетилен проявляет кислотные свойства:	*NaNH <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O CNa	H <sub>2</sub> /Pt
33	Для какого из веществ возможны геометрические изомеры:	*пентен-2	1,1-дихлорэтен	бутен-1	2-метилбутен-2
34	С каким из перечисленных веществ алкины образуют продукты нуклеофильного присоединения:	*CH <sub>3</sub> ONa	HCl	NaNH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> MgCl
35	Какой механизм соответствует реакции протекающей по правилу Марковникова:	*Ad <sub>E</sub>	Ad <sub>N</sub>	S <sub>E</sub>	Ad <sub>R</sub>
36	Какое вещество используют для вулканизации каучука:	*S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	Na
37	Назовите вещество А: $\text{CH}_4 \xrightarrow{t^0} \text{X}_1 \xrightarrow{2\text{NaNH}_2} \text{X}_2 \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{Br}} \text{A}$	*бутин-2	бутин-1	в бутadiен-1,3	ацетилен

#### 4.4. Вопросы для итогового контроля

1. Электронные эффекты (J<sub>эф</sub>, M<sub>эф</sub>, эффект поля) в молекулах органических соединений.
2. Ковалентная связь, механизмы ее образования и основные характеристики. Эффективный заряд и дипольный момент.

3. Методы описания ковалентной связи: метод молекулярных орбиталей (МО), метод валентных связей (ВС) и теория резонанса.

4. Схема и механизм реакции. Статический и динамический подход к изучению электронного строения и реакционной способности молекул. (Молекулярные диаграммы).

5. Энергетические характеристики реакций (энергетический профиль барьер реакции, E-активации и переходного состояния, тепловой эффект реакции). Направления реакций и факторы их обуславливающие.

6. Виды изомерии в органической химии (структурная; геометрическая; S-цис, S-транс, Z- и E-; конформационная, оптическая).

7. Номенклатура органических соединений.

8. Алканы: методы синтеза и их химические свойства.

9. Пространственное строение алканов на примере молекул этана и бутана. Виды конформаций.

10. Механизм реакции галогенирования алканов (роль субстрата и реагента).

11. Химическая активность алкенов с точки зрения их строения. Реакции полимеризации и замещения.

12. Сравнительная характеристика, прогнозирование химических свойств алкенов и алкинов на основе их строения. Реакции окисления и олимеризации алкинов.

13. Основные типы химических реакций ацетилена и его производных (реакции Кучерова, Фаворского, Реппе). Кислотные свойства ацетилена.

14. Сравнительная характеристика реакций присоединения алкенов и алкадиенов. Ионный и радикальный механизм галогенирования диенов.

15. Реакции присоединения к алкенам (механизм реакций  $A_E$  и  $A_R$ ) и факторы, влияющие на скорость их протекания (реакции: Сабатье-Сандеран, Брауна и др., правило Марковникова, эффект Хараша).

16. Способы образования  $>C=C<$  связи алкенов (реакция Гофмана, Виттига и др., правило Зайцева) и  $>C=CH-CH=C<$  диенов (реакции Баландина и Багданова, Лебедева, Фаворского и др). Строение двойной связи в алкенах и диенах.

17. Окислительные и восстановительные превращения алкенов. (реакции Прилежаева, Вагнера, Шарплеса и др).

18. Электронное и пространственное строение сопряженных диенов. Реакции полимеризации и циклоолигомеризации 1,3-диенов и их значение.

19. Классификация органических реакций и реагентов.

20. Особенности строения и химические свойства циклопропанового кольца.

21. Методы синтеза и устойчивость алициклических соединений. Типы напряжений в алициклах.

22. Конформационная изомерия алициклических соединений. Природные циклические системы (терпены, каротиноиды, флавоноиды, алкалоиды).

23. Реакционная способность циклоалканов. Трансаннулярные реакции.

24. Бензол в свете теории ароматичности органических соединений и МО. Ароматические и неароматические циклические системы (катионы, анионы).



25. Строение и реакционная способность бензола. Механизм реакции  $S_E-2$  ароматического.
26. Правило ориентации заместителей в реакциях  $S_E-2$  аром. Согласованная и несогласованная ориентация.
27. Влияние природы алкильных заместителей на реакционную способность алкилбензолов. Особенности реакций  $S_E-2$  алкилбензолов (эффект Бэккера-Натана, ипсо-замещение, дезалкилирование на примере реакции нитрова-ния).
28. Особенности галогенирования алкилбензолов. Механизм реакции радикаль-ного замещения ( $S_R$ ).
29. Механизм алкилирования бензола в присутствии алкилгалогенида, олефина, спирта. Исчерпывающее алкилирование, ипсо-замещение.
30. Ориентанты I и II рода. Статический и динамический факторы.
31. Фенолфталеин: получение, строение, поведение в кислой и щелочной сре-дах.
32. Дифенил: строение, изомерия, химические свойства.
33. Конденсированные системы. Антрацен и его химические свойства.
34. Сравнительная реакционная способность бензола, нафталина, антрацена.
35. Фиолетовый кристаллический: получение, строение, причины окраски.
36. Трифенилметаны: строение, реакционная способность, использование в качестве индикаторов. Бриллиантовый зеленый.
37. Конформационная изомерия циклогексанового кольца.
38. Нафталин: строение, получение, химические свойства.

#### **4.5 Вопросы для промежуточные контролов**

1. Механизм реакций  $S_N-1$  и  $S_N-2$  галогеналканов. Факторы, влияющие на их скорость и направление. Амбидентность галогеналканов в реакциях с нитритами и нитрилами.
2. Строение и химическая активность соединений с повышенной и пониженной подвижностью атома галогена (хлористый аллил, хлористый винил, хлоро-прен, хлорбензол, хлористый бензил).
3. Алифатические и ароматические галогенпроизводные: методы получения и значение в органическом синтезе. Механизм галоформного расщепления.
4. Строение спиртов и их кислотно-основные свойства. Механизм дегидратации спиртов.
5. Фенол: строение и участие в реакциях  $S_E-2$  аром. (динамический и стати-ческий факторы) на примере реакции нитрования. Значение о- и п-нитро-фенолов.
6. Механизм конденсации фенола с формальдегидом. Фенолформальдегидные смолы.
7. Получение фенола (кумольный способ) и его кислотные свойства. Пикри-новая кислота в реакциях  $S_N$ и её значение.

8. Окислительно-восстановительные свойства одно- и полиатомных фенолов. Ароксильные радикалы.
9. Механизм реакции  $S_N$ ? его причины и недостатки.
10. Хлорбензол: строение и химическая активность. Механизм реакции  $S_N$ -кине.
11. Механизм реакции  $S_N$ -2 аромна примере получения о-нитрофенола.
12. Многоатомные спирты. Сравнительная характеристика химических свойств алифатических спиртов и гликолей. Глицерин как составная часть жиров.
13. Карбоновые кислоты и их производные (галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, соли, амиды) в реакциях  $S_N$  (присоединения-отщепления). Взаимодействие галогенангидридов с магнийорганическими соединениями.
14. Алифатические и ароматические амины: строение и кислотно-основные свойства.
15. Нитросоединения: строение, таутомерные превращения. Механизм реакции Бамбергера (взаимодействие с концентрированными минеральными кислотами).
16. Механизм реакции этерификации. Влияние природы реагента и субстрата на скорость реакции этерификации.
17. Сложные эфиры: получение и химические свойства. Механизм кислотного и щелочного гидролиза сложных эфиров.
18. Альдольно-кетоновая конденсация альдегидов (кетонов, альдегидов и кетонов) и её использование в органическом синтезе.
19. Альдегиды и кетоны в реакциях  $A_N$ . Механизм взаимодействия карбонильных соединений с гидроксиламином. Перегруппировка Бекмана и её использование в промышленном синтезе.
20. Кето-енольная таутомерия альдегидов и кетонов (её механизм в кислой и щелочной среде). Реакции галогенирования, алкилирования и нитрозирования.
21. Реакционная способность карбонильных соединений с точки зрения их строения. Взаимодействие альдегидов с C- и N-нуклеофилами.
22. Особенность химических свойств сопряженных непредельных альдегидов и кетонов.
23. Алифатические карбоновые кислоты: строение, кислотные свойства. Гало-генкарбоновые кислоты.
24. Ароматические карбоновые кислоты; их значение в органическом синтезе.
25. Галогенангидриды и ангидриды карбоновых кислот: строение, реакционная способность и химические свойства. Ацилирование спиртов, аминов, угле-водов.
26. Дикарбоновые кислоты. Специфические свойства дикарбоновых кислот. Малоновый эфир и синтезы на его основе.
27. Оптическая изомерия: основные понятия и причины. Проекционные формулы Фишера и их преобразование. R,S- и D,L-номенклатура.
28. Непредельные монокарбоновые и высшие жирные кислоты. Высыхающие масла (причины «высыхания»).

29. Оксикислоты: строение, синтез и химические превращения. Ацетоуксусный эфир.
30. Аминокислоты: строение, синтез и кислотно-основные свойства. Пептиды.
31. Формы существования diaзосоединений. Химические свойства diaзосоединений без выделения азота.
32. Получение солей diaзония. Механизм реакции diaзотирования. Реакции солей diaзония с выделением азота.
33. Азокрасители. Причины окраски органических соединений. Теория цветности Витта.
34. Строение и значение азосоединений. Метилоранж и конго-красный.
35. Строение и ароматичность пятичленных гетероциклов. Прогнозирование их химических свойств.
36. Фуран: получение, химические свойства (ацидофобность). Фурфурол.
37. Пиррол: получение, особенности химических свойств. Представители природных пигментов (гемин,  $\alpha$ -хлорофилл) и их значение.
38. Сравнительная характеристика химических свойств бензола и ятичленных гетероциклов.
39. Пиридин: электронное строение, реакции  $S_N$ ,  $S_R$ .
40. Основные свойства пиридина. Расщепление пиридинового кольца.
41. Невосстанавливающие дисахариды. Инверсия и мутаротация
42. Моносахариды: классификация и конформационная изомерия. Аномерный эффект.
43. Химические свойства моносахаридов.
44. Строение и гидролиз крахмала. Гликоген.
45. Таутомерные превращения моносахаридов.
46. Восстанавливающие дисахариды.
47. Простые эфиры и  $\alpha$ -окиси. Получение, строение и химическая активность.
48. Окислительно-восстановительные реакции альдегидов и кетонов. Реакции самоокисления-самовосстановления (реакция Тищенко, Канницаро).
49. Амиды карбоновых кислот: получение, строение, кислотно-основные свойства, реакции по  $C=O$  группе.
50. Ароматические сульфокислоты: получение, строение, свойства. Синтез белого стрептоцида. Сульфамидные препараты (сульфодимезин, сульфазон) на его основе.
51. Синтез углеводов. Циангидриновый синтез на примере генетического ряда моноз.
52.  $\sigma$ -,  $\pi$ -Диастереомеры. Оптически активные соединения с двумя асимметрическими атомами.

#### 4.6. КРИТЕРИЙ ОЦЕНИВАНИЯ

Усваивание студентом предмета «Теория строения органические химия» оценивается по 100 бальной системе.

### Система оценки знаний студентов

N	Название методов контроля	Максимальный балл	распределение баллов ТК и ПК		
			1-ТК (15 б)	2-ТК (15 б)	3-ТК (5 б)
<b>I. Текущий контроль</b>		40 балл			
1	Активность студента на занятиях, правильный ответ на вопросы, решение практических заданий (задач, примеров)	25	10	10	5
2	Выполнение правильно и во время заданий самостоятельной работы – реферат, конспект, изготовление наглядных пособий	10	-	5	5
<b>II. Промежуточный контроль</b>		<b>30 балл</b>			
1.	ПК (промежуточный контроль)	25	10-неделя семестра		
3.	Выполнение правильно и во время заданий самостоятельной работы – реферат, конспект,	5	Последняя неделя семестра		
<b>III. Заключительный контроль</b>		<b>30 балл</b>	Последние две недели семестра		
<b>Итого:</b>		<b>100 балл</b>			

Примечание: задания индивидуальные и групповые могут быть: вопросы-ответы в виде вариантов, задания на размышление, доклады.