

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

БАЗОВЫЕ ПРИНЦИПЫ

В. В. Москва

2-е издание



УМО СПО рекомендует

 **Юрайт**
издательство
biblio-online.ru



В. В. Москва

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: БАЗОВЫЕ ПРИНЦИПЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ СПО

2-е издание

Рекомендовано Учебно-методическим отделом среднего профессионального образования в качестве учебного пособия для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования

**Книга доступна в электронной библиотечной системе
biblio-online.ru**

Москва ■ Юрайт ■ 2019

УДК 547(075.32)
ББК 24.2я723
М28

Автор:

Москва Виктор Владимирович — доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, заслуженный химик Республики Татарстан, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, профессор кафедры органической химии факультета естественных наук Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Рецензенты:

Зык Н. В. — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией биологически активных органических соединений кафедры органической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова;

Офицеров Е. Н. — доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов, декан факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева.

Москва, В. В.

М28 Органическая химия: базовые принципы : учеб. пособие для СПО / В. В. Москва. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 143 с. — (Серия : Профессиональное образование).

ISBN 978-5-534-09420-6

В учебном пособии изложены теоретические базовые принципы органической химии: химическое строение органических соединений, их формулы, классификация и номенклатура, изомерия, электронные эффекты в молекулах органических соединений, химические связи и другие. Особенность пособия заключается в том, что автор в доступной форме постарался раскрыть сущность химических процессов, свойства соединений, представленных структурными формулами. Данная работа позволит студентам восполнить недостающие знания для дальнейшего более глубокого изучения органической химии.

Соответствует актуальным требованиям Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования и профессиональным требованиям.

Пособие предназначено для студентов СПО, также будет полезно и более широкой аудитории — преподавателям и учащимся средних школ.

УДК 547(075.32)

ББК 24.2я723



Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Правовую поддержку издательства обеспечивает юридическая компания «Дельфи».

© Москва В. В., 2016

© Москва В. В., 2018, с изменениями

© ООО «Издательство Юрайт», 2019

ISBN 978-5-534-09420-6

Оглавление

Предисловие	5
Введение.....	9
Глава 1. Теория химического строения органических соединений — теоретический фундамент органической химии	14
Глава 2. Формулы органических соединений.....	20
Глава 3. Систематизация, классификация и номенклатура органических соединений	26
3.1. Основы систематизации и классификации органических соединений.....	26
3.2. Номенклатура органических соединений.....	32
3.2.1. Рациональная номенклатура.....	36
3.2.2. Систематическая номенклатура	38
Глава 4. Изомерия органических соединений.....	43
4.1. Структурная изомерия	43
4.2. Пространственная изомерия	50
4.2.1. Геометрическая изомерия	50
4.2.2. Оптическая изомерия (стереоизомерия).....	55
Глава 5. От строения атома к химической связи.....	61
5.1. Строение атома — исходная предпосылка к познанию природы химической связи.....	61
5.2. Валентные состояния атома углерода. Концепция гибридизации	63
5.3. Электронная природа химической связи	68
5.3.1. Ионная (электровалентная) связь.....	68
5.3.2. Ковалентная связь	70
5.3.3. Характеристики (параметры) ковалентных связей	77
5.3.4. Водородная связь	83

Глава 6. Электронные эффекты в молекулах органических соединений	93
6.1. Индуктивный (индукционный) эффект	94
6.2. Мезомерный эффект	97
Глава 7. Реакции органических соединений	104
7.1. Классификация органических реакций	105
7.2. Промежуточные активные частицы в органических реакциях.....	109
7.2.1. Радикалы	110
7.2.2. Карбокатионы (карбониевые ионы)	112
7.2.3. Карбанионы	115
7.3. Общие сведения о протекании химических реакций	116
Глава 8. Кислотно-основные свойства органических соединений	123
8.1. Кислотность и основность органических соединений по Брёнстеду	123
8.2. Кислотность и основность органических соединений по Льюису.....	132
8.3. Концепция жёстких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО, принцип Пирсона)	135
Список рекомендуемой литературы.....	138
Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам	139

Структура определяет свойства.

А. М. Бутлеров, 1961 г.

Надо учить не знанию, а **пони-
манию**. Знаний сейчас стало много,
они слишком подвижны и быстро
меняются. А понимание — это то,
что остается.

С. П. Капица.

Предисловие

Любое здание или сооружение начинают возводить с фундамента. Добротный прочный фундамент гарантирует долговечность сооружению, даже если по каким-либо соображениям его придется перестраивать или модернизировать. В любом учебном процессе нельзя добиться прочных знаний, если не будет четкого понимания изучаемого, не усвоены фундаментальные принципы изучаемой дисциплины.

Автор настоящего пособия десятки лет преподает органическую химию в университетах, имеет постоянный контакт с преподавателями химии в школах и ему отчетливо видны издержки в химической подготовке абитуриентов. Чувствуется, что студенту (вчерашему школьнику) недостает понимания сущности того или иного химического процесса. Плохо читаются свойства соединения, представленного структурной формулой. Если итоговый результат того или иного взаимодействия студент пишет, то **как** такое превращение совершается, **какие** структуры образуются на пути превращения исходного соединения в конечный продукт, для многих из них является непосильной задачей. Плохо вузовские новобранцы ориентируются в образовании, структуре и электронной природе активных частиц, принимающих участие в реакциях органических соединений. Можно сказать, что они владеют в лучшем случае **статической** органической химией и недостаточно владеют

«живой» химией, химией **в динамике**. Речь идет не о химической кинетике и термодинамике, энтальпии и энтропии (это тоже очень важно), а о картине **формирования новой структуры** из заданного материала. Все это приводит к тому, что процесс адаптации студентов младших курсов к изучению химии (в том числе и органической) в вузе становится трудным и продолжительным.

Желание внести свою лепту в улучшение преподавания органической химии в средней школе побудило автора к написанию этого пособия. В качестве эпиграфа к этому изданию взяты слова выдающегося ученого, педагога-новатора, страстного популяризатора науки — С. П. Капицы. Автор солидарен с ним в том, что учить надо, в первую очередь, **пониманию**. Отдавая приоритет **пониманию** перед строгой научной достоверностью, стараясь сказать просто о сложном, приходилось сознательно идти на некоторые упрощения, вполне допустимые в учебном процессе.

Главным содержанием органической химии являются процессы превращения (химические реакции). На протекание химической реакции оказывают влияние многие факторы. Не имея возможности в кратком пособии остановиться хотя бы на нескольких из них, в качестве определяющего взят **структурный** фактор. Не трудно убедиться, что другие факторы (например, энтальпия, энтропия) являются производными от структуры. Если говорить кратко, то **основная задача настоящего пособия состоит в раскрытии главного бутлеровского тезиса теории химического строения органических соединений — «Структура определяет свойства»**.

Какие вопросы обсуждаются в пособии?

Во введении дана краткая характеристика органической химии, отмечены основные этапы ее развития и показана специфика органических соединений, побудившая их рассматривать в отдельной химической дисциплине. Изложение фактического материала начато с теоретического фундамента органической химии — теории химического строения органических соединений (глава 1). Это обязательный материал любой книги по органической химии. Поставив в центр обсуждаемого вопроса структурный фактор, нельзя было не остановиться на структурном представлении органических соединений (глава 2). Это каждодневная практика как обучающихся, так и тех, кто обучает. Заканчивая среднюю школу, до поступления в университет, школьник должен овладеть основами номенклатуры органических соединений. Без этого ему трудно

будет быстро адаптироваться к изучению органической химии в вузе. Поэтому вопросу номенклатуры органических соединений посвящен небольшой раздел пособия (глава 3). Разобраться в огромном фактическом материале невозможно без его научной систематизации и классификации, основанных на структурном принципе (глава 3).

Изомерия является одним из наиболее характерных свойств органических соединений и одной из основных причин их разнообразия и многочисленности. Рассмотрение различных видов изомерии способствует углублению понятия **структура** (глава 4).

Вопрос о природе химической связи в органической химии является ключевым. Обсуждение любого превращения невозможно без характеристики химических связей, принимающих участие в этих процессах (глава 5).

Общую характеристику любого органического соединения мы начинаем с определения реакционных центров молекулы. Это функциональные группы, атомы с повышенной или пониженной электронной плотностью, атомы, содержащие неподеленные электронные пары, атомы, содержащие вакантные валентные орбитали. Перераспределение электронной плотности в молекулах протекает под влиянием электронных эффектов, природа которых определяется структурой молекулы (глава 6). Роль электронных эффектов возрастает после разрыва химических связей и образования промежуточных активных частиц (радикалов и ионов), т.е. в динамике химического процесса.

Наиболее объемным разделом пособия является глава 7, посвященная обсуждению органических реакций. Здесь рассмотрены такие вопросы как классификация реакций, промежуточные активные частицы в органических реакциях, общие сведения о протекании химических реакций, роль различных факторов на ход химического процесса при определяющей роли структурного фактора.

Завершает пособие глава 8, посвященная обсуждению кислотно-основных свойств органических соединений. Вопрос очень важный для понимания химических процессов, хотя ему в школьных учебниках не всегда уделяется достаточное внимание. А важность вопроса состоит в том, что **практически любую реакцию в органической химии можно рассматривать как процесс кислотно-основных взаимодействий**, а продукты реакций – как результат таких взаимодействий.

Главы пособия в определенной степени имеют независимый характер, поэтому читать пособие можно начиная с любой

главы. Для изучающих органическую химию в школе желательно пользоваться пособием параллельно с основным базовым учебником.

В списке рекомендованной литературы приведен ряд фундаментальных университетских курсов по органической химии, наиболее ёмкий школьный учебник профильного уровня, ряд популярных изданий, освещающих в основном энергетический фактор протекания химических реакций. Весьма полезную информацию для изучения органической химии в общеобразовательных школах можно найти в публикациях «Соросовского образовательного журнала», имеющегося во всех школах Российской Федерации.

Заканчивая предисловие, хочу еще раз сделать некоторые акценты к содержанию пособия. В результате изучения текста книги читатель должен освоить:

трудовые действия

- владения навыками оценки кислотно-основных свойств органических соединений, что позволит многие реакции рассматривать с позиций кислотно-основных взаимодействий;

необходимые умения

- дать название органическому соединению по его структурной формуле и охарактеризовать его наиболее существенные свойства;

- оценить природу электронных эффектов и определять реакционные центры в молекуле;

- дать оценку роли различных физических факторов на ход химического процесса (управление ходом химического процесса);

необходимые знания

- причин выделения органической химии в отдельную дисциплину и основные этапы ее развития;

- основных теоретических положений о природе органических соединений (природе химического связывания);

- как трактуется термин «структура»;

- взаимосвязи понятий «структура» — «свойства».

Дорогие читатели! Цели, которые ставил перед собой автор пособия, выше изложены. Насколько это ему удалось, судить вам. Автор осознает, что пособие не лишено недостатков, а возможны и ошибки, так как наука постоянно развивается и по ряду вопросов существуют различные точки зрения. Все свои замечания направляйте автору книги или в издательство, которые заранее благодарят своих оппонентов за критические замечания.

Введение

Около двух столетий тому назад химию — *науку о веществах и их превращениях* — разделили на *неорганическую и органическую*. Главным критерием такого разделения были объекты исследования. И первое определение органической химии формулировалось так:

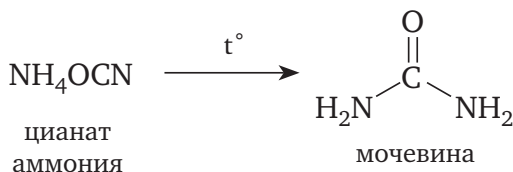
Органическая химия — это ветвь химии, изучающая органические вещества.

Позже в результате дальнейшей дифференциации уже от органической химии отпочковались ряд других химий (фармацевтическая, пищевая, биологическая и др.), для которых органическая химия продолжала оставаться базовой.

Официально считается, что понятие *органических веществ* ввел шведский учёный Й. Я. Берцелиус в 1806 г., хотя имеются данные, что значительно раньше используемые человеком вещества стали подразделять на минеральные (неорганические) и органические, выделяемые из растительных и животных организмов. Берцелиус к концу первой четверти XIX века ввёл понятие «органическая химия». Им же написан первый учебник по органической химии (1827 г.) как завершающая часть многотомного фундаментального курса химии, над которым автор работал 20 лет. Именно в этот период он пришел к выводу о целесообразности выделения органической химии в отдельную науку. Берцелиус объяснял своё предложение тем, что вещества, названные им органическими, обладают специфическими химическими свойствами.

В период выделения органической химии в отдельную дисциплину господствовало мнение, что органические вещества образуются под влиянием некоторого фактора, названного «жизненной силой», которая присуща лишь живым организмам. Считалось, что между органическими и неорганическими веществами лежит непреодолимая грань и что невозможно органическое вещество получить из неорганического.

В 1828 г., спустя лишь год после выхода учебника Берцелиуса, его ученик немецкий химик Ф. Вёлер, нагревая неорганическое вещество — аммонийную соль циановой кислоты, получил органическое вещество живого организма — мочевины:



Этот результат был высоко оценён современниками. Вскоре в нескольких университетах из неорганических соединений были получены другие органические вещества. Таким образом, представление о жизненной силе оказалось несостоятельным. Возникла необходимость дать органической химии новое, более чёткое определение.

Ещё в 30-е гг. XIX века обратили внимание на то, что все органические вещества, выделенные из природных источников, либо полученные впервые, содержат в своем составе **углерод**, т.е. углерод является обязательным элементом любого органического соединения. С учётом экспериментально установленного факта появилось другое определение органической химии:

Органическая химия — это химия соединений углерода с другими элементами.

Такое определение вызвало противоречивые мнения химиков. Действительно, было известно немало углеродсодержащих соединений, не относящихся по свойствам к органическим, например, карбонаты, карбиды, оксиды углерода, синильная кислота и др.

Более точное определение органической химии предложил немецкий химик и философ К. Шорлеммер:

Органическая химия — это химия углеводородов и их производных.

Такое определение характеризует органические вещества как соединения, обладающие **общностью структур и комплексом специфических свойств**. Это определение оказалось весьма удачным. Оно позволило выстроить очень стройную

номенклатуру органических соединений, основанную на структурном признаке. И тем не менее и по настоящее время абсолютно чёткую границу между органическими и неорганическими соединениями провести нельзя. Нет какого-то единого критерия. Надо принимать во внимание комплекс специфических свойств. И если в настоящее время попытаться дать обоснование выделения органической химии в отдельную дисциплину, то следует указать на ряд фактов, определяющих **специфические особенности органических соединений**.

1. Многообразие структур и исключительная многочисленность органических соединений. В настоящее время охарактеризовано более 20 миллионов органических соединений и это количество увеличивается ежегодно на сотни тысяч, Причиной этого являются свойства атома углерода, вытекающие из его положения в Периодической системе элементов и его электронной структуры. Занимая в таблице элементов шестую ячейку (второй период, четвертая группа), атом углерода на химическое связывание расходует все свои валентные (электронные и орбитальные) возможности. В химических соединениях он, независимо от характера гибридизации его валентных орбиталей, не имеет ни неподелённых электронных пар, ни вакантных орбиталей, которые могли бы быть вовлечены в новые акты химического связывания. Благодаря этому атом углерода способен образовывать прочные химические связи практически со всеми элементами таблицы Менделеева. Особенно важен тот факт, что атомы углерода способны образовывать ковалентные связи друг с другом. За счёт этого формируется углеродный скелет органической молекулы — цепи практически неограниченной длины, циклы и каркасы. Уникальность атома углерода проявляется и в его способности к образованию π -связей как с другими атомами углерода, так и с атомами других элементов (например, азот, кислород). Все это и привело к тому, что число производных углерода на порядок больше числа производных всех остальных известных элементов.

2. Многочисленность и многообразие органических соединений обусловлены также характерным для них явлением **изомерии**. Это еще одно следствие особых свойств атома углерода.

3. Органические соединения, не содержащие гидрофильных групп или содержащие объёмные углеводородные радикалы, не растворимы в воде.

4. По сравнению с неорганическими соединениями реакции органических соединений характеризуются невысокими скоростями и часто протекают по нескольким направлениям

(основное и побочные). Причина — характер ковалентных связей и наличие нескольких реакционных центров в молекулах. Поэтому протекание химических процессов с участием органических соединений представляют **не уравнениями реакций, а схемами превращений**. Неоднозначность протекания реакции приводит к образованию сложной реакционной смеси, идентификация которой является трудоёмким процессом.

5. Ещё можно отметить такое свойство органических соединений как **термолабильность** — склонность к деструктивному термическому разложению. Порог термической устойчивости зависит от структуры соединения и колеблется в широком диапазоне температур. Для многих соединений он начинается уже около 100 °С. Наиболее устойчивыми органическими соединениями являются углеводороды.

6. Большинство органических соединений, за исключением высокомолекулярных, обладают достаточной летучестью как результат их молекулярной структуры.

7. Велика роль органических соединений в жизни человека. Продукты питания — белки, жиры и углеводы — органические соединения. Лекарства — продукты преимущественно тонкого органического или биохимического синтеза. Новые материалы — главным образом продукты органического синтеза или модифицированные с помощью органических реакций природные соединения — коренным образом изменили качество жизни человека. Приглядитесь, во что вы одеты и обуты, что вас окружает дома, на улице, на работе, в транспорте. Вы обнаружите десятки примеров того, как многому мы обязаны успехам органической химии.

Примерно так выглядит перечень наиболее характерных свойств органических соединений, которые в совокупности и определяют их специфические особенности. Так что предложение Берцелиуса выделить изучение органических соединений в отдельную дисциплину — органическую химию — выглядит вполне логичным и обоснованным. Если потребность такого шага Берцелиус чувствовал интуитивно, то весь последующий путь развития органической химии и достигнутые успехи подтвердили его необходимость.

Заканчивая введение, отметим наиболее значимые события в истории этой сравнительно молодой науки. Безусловно важнейшим революционным событием в органической химии явилось создание **теории химического строения**, разделившей историю развития данной науки на **доструктурный** и **структурный** периоды. В доструктурный период шло мед-

ленное эмпирическое накопление фактического материала. С появлением теории химического строения начался период бурного развития органической химии. Можно сказать, что все наиболее значимые результаты, достигнутые в структурный период (стереохимические представления, трактовка электронной природы химической связи, объяснение взаимного влияния атомов в молекулах и др.), по существу **являются дальнейшим развитием теории химического строения**. На базе теории химического строения в настоящее время получил бурное развитие **органический синтез, определяющий основное содержание органической химии**. По выражению академика А. Н. Несмеянова, химики-органики могут синтезировать любое соединение, заданное разумной структурной формулой. Наиболее значимых успехов в синтезе органических соединений сложной структуры добился американский химик Р. Б. Вудворд, удостоенный в 1965 г. Нобелевской премии с формулировкой «За выдающийся вклад в **искусство** органического синтеза».

Так случилось, что все наиболее важные теоретические достижения органической химии сформировались в течение первых 70 лет структурного периода. Параллельно с интенсивным развитием органического синтеза, в том числе синтеза веществ с заранее заданными свойствами, шло интенсивное изучение механизмов органических реакций. Знание механизма органической реакции позволяет эффективно управлять химическим процессом, добиваясь его высокой селективности.

Таким образом, органическая химия в настоящее время одна из наиболее бурно развивающихся ветвей химии. Бурному развитию органической химии способствовало также широкое внедрение физических методов для установления структуры органических соединений. В течение структурного периода накоплен огромный экспериментальный материал, позволяющий, исходя из известной структуры, с большой достоверностью предсказывать свойства органических веществ. Это особенно важно при поиске веществ лекарственного характера, средств борьбы с вредителями сельского хозяйства и пр. Сбывается предвидение А. М. Бутлерова, сделанное ещё в XIX веке: «Нельзя не удивляться, оглядываясь назад, какой огромный шаг сделала органическая химия за время своего существования. Несравненно больше, однако, предстоит ей впереди».

Глава 1

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ФУНДАМЕНТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выше отмечалось, что с появлением теории химического строения органическая химия стала развиваться как *структурная* химия и все проблемы, связанные с её дальнейшим развитием, базируются на структурных принципах. Из большого числа факторов, определяющих ход химического процесса, *структурный фактор является определяющим*, и он должен стать основным базовым принципом при изучении органической химии. Такой подход базируется на теории химического строения, основные положения которой приведены ниже.

В конце 50-х годов XIX века был накоплен огромный фактический материал о свойствах и превращениях органических соединений, утвердился органический синтез, а теории, которая бы смогла наиболее полно их обобщить, не было. Отставание теории от эксперимента серьёзно тормозило дальнейшее развитие органической химии. Предпринимались многократные попытки дать органической химии подлинно научную теорию, однако, в лучшем случае, удавалось решать отдельные частные вопросы.

Почётная миссия поставить молодую науку на прочный теоретический фундамент выпала на долю великого русского химика, профессора Казанского университета Александра Михайловича Бутлерова.

Развитие любой науки протекает таким образом, что все плодотворные идеи предыдущего периода не отбрасываются, а переосмысливаются и вплетаются в ткань новых воззрений. Справедливость требует отметить, что и при создании теории

химического строения были учтены наиболее значимые результаты предыдущего периода развития органической химии.

Наиболее существенным опорным материалом при создании *теории химического строения* были экспериментальные результаты трёх химиков — Э. Франкланда, Ф. Кекуле и А. Купера.

Английский химик Э. Франклэнд в 1853 г., сравнивая органические производные металлов с неорганическими, ввёл понятие о «соединительной силе», явившееся предшественником понятия *валентности* (от латинского *valentia* — сила). Термин «валентность» ввёл немецкий химик К. Г. Вихельхауз в 1868 г. До сих пор нет единого определения понятия валентности, но большинство авторов сходятся на следующем:

Валентность — это способность атома присоединять или замещать определённое число атомов или групп атомов с образованием химической связи.

Большинство химиков того времени (в том числе А. М. Бутлеров и Д. И. Менделеев) пользовались другим термином — *атомность*, длительное время остававшимся синонимом термина «валентность». Сущность валентности была вскрыта после прихода в химию электронных представлений.

Значительный вклад в создание теории химического строения внёс немецкий химик Ф. Кекуле, установивший четырёхвалентность углерода (1857 г.). Почти одновременно с Ф. Кекуле к заключению о четырёхвалентности углерода пришёл шотландский химик А. Купер (1858 г.). Он же указал на способность углерода к образованию углерод-углеродных связей (т.е. цепей), а также предложил систему изображения структурных формул с помощью символов элементов и черточек.

Взгляды А. Купера являлись ближайшими предшественниками теории химического строения А. М. Бутлерова. Тем не менее, ни Кекуле, ни Купер даже после того, как Бутлеров изложил свои взгляды на химическое строение, не стали активными сторонниками новой теории, длительное время оставаясь приверженцами теории типов.

Основные положения *теории химического строения* А. М. Бутлеров изложил в своём докладе «О химическом строении веществ», с которым выступил 19 сентября 1861 г., на съезде немецких естествоиспытателей и врачей в немецком городе Шпейере. Сущность этих положений сводится к следующему:

1. Молекулы любого вещества имеют строго определённое *химическое строение*, представляющее собой *последовательность соединения атомов в молекуле* в соответствии с их валентностью. Химическое строение выражается *структурной формулой*.

Таким образом, в органическую химию вводятся новые понятия — химическое строение и структурная формула. Структура молекулы представляется как совокупность химически связанных атомов. Вопрос о природе сил, удерживающих атомы в составе молекулы, не ставился (оставался открытым). Этот вопрос решался много десятилетий спустя на совершенно иной научной базе. По Бутлерову атомы в молекулах связаны силами химического сродства. Понятие «химическое строение» в структурной теории является ключевым.

2. Свойства веществ (физические и химические) зависят от вида и количества атомов, входящих в состав молекулы, а также от химического строения. Это положение более кратко звучит: «*Структура определяет свойства*» и является важнейшим следствием теории химического строения.

Это положение позволило навести порядок в органической химии, объяснить многие экспериментальные данные, накопившиеся за весь период её развития, в том числе и явление *изомерии* (глава 4). Определение взаимосвязи структуры и свойств вещества — одна из важнейших задач теоретической органической химии. Решение этих задач позволяет вести синтез веществ с заранее заданными свойствами (целенаправленный синтез).

3. Свойства атомов и групп атомов в составе молекулы не являются постоянными, а зависят от ближнего и дальнего соседства с другими фрагментами молекулы. Это положение известно как *взаимное влияние атомов в молекулах*.

Может показаться, что это положение в какой-то степени повторяет предыдущее. Да это и не удивительно, так как теория химического строения — единое учение, а приводимые здесь отдельные положения. — чисто искусственный приём, чтобы сконцентрировать внимание на сущности теории. Свойства вещества есть реальное отражение взаимного влияния атомов в молекуле. Выяснение природы этого влияния позволяет предсказывать свойства вещества, представленного структурной формулой.

Основная задача обучения органической химии — как можно глубже понять сущность взаимного влияния атомов с целью извлечения максимальной информации из структур-

ной формулы. О свойствах вещества надо читать не в тексте учебника, а по структурной формуле. Грамотность химика-органика определяется в первую очередь тем, насколько он научился читать текст, зашифрованный структурной формулой.

4. Химическое строение (структура) может быть установлено в результате изучения свойств вещества. И, наоборот, свойства вещества можно предсказать на основании знаний о его химическом строении и наметить путь его синтеза.

Это положение широко применяется в синтетической органической химии, так как каждый синтез нового вещества требует доказательства его структуры. Часто подтверждение предполагаемой структуры достигается не в результате изучения свойств вещества, а путём проведения его синтеза по другой схеме с последующим сопоставлением идентичности веществ (встречный синтез). В настоящее время наличие различных физических методов установления структуры вещества значительно упрощает проблему.

5. Принцип минимального изменения структуры. Сущность этого положения теории химического строения сводится к тому, что в процессе химических реакций происходит минимальное изменение структуры. Основной скелетный остов исходного соединения мы обнаруживаем в структуре продукта реакции. А так как химическая реакция — это процесс разрыва старых и образования новых химических связей, то можно говорить, что в химических реакциях принимает участие ограниченное число химических связей (обычно одна-две). Редко встречаются отклонения от этого принципа, объясняемые *перегруппировками*.

Иногда задают вопрос, сколько положений в теории химического строения, в каком порядке они перечисляются по степени важности. Сам автор теории их особенно не выделял и не нумеровал. Теория внедрялась в науку не одновременно в виде единого пакета положений. Выше приведена официальная дата представления теории химического строения на международном уровне. По свидетельству современников основные идеи теории Бутлеров вводил в лекционный курс, читаемый в Казанском университете, начиная с 1858 г. Он же в 1864 г. издал учебник «Введение к полному изучению органической химии» — первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения, где теория получила дальнейшее развитие. Закреплению приоритета Бутлерова в разработке теории химического строения способствовало издание

данного учебника на немецком языке (1867 г.). А учение о взаимном влиянии атомов в молекулах сформировалось к 1868 г. (в соавторстве с его учеником В. В. Марковниковым).

Прошло полтора века. Все естественные науки сделали гигантский шаг в своем развитии. Разная судьба у научных теорий. Они живут до тех пор, пока способствуют развитию науки, а не становятся её тормозом. Многие теории умирали, уступая место более совершенным. Завидная судьба оказалась у теории химического строения. Введение в органическую химию стереохимических и электронных представлений не поколебало ни одно из положений, составляющих её основу. Теория совершенствовалась, принципиальные её положения оказались незыблемыми. Теория химического строения оказалась всесильной, потому что она была верна изначально.

Теория химического строения и по сей день остаётся теоретическим фундаментом органической химии. И если попытаться одной фразой отразить её основное содержание с учётом нынешнего состояния науки, то это прозвучит примерно так:

Свойства органических соединений определяются составом их молекул, а также химическим, пространственным и электронным строением.

В авторское определение вносится небольшое уточнение — более глубокий смысл вкладывается в понятие *строение*. И по настоящее время весь фактический материал по органической химии вписывается в рамки теории химического строения. Те успехи, которых достигла органическая химия, обусловлены тем, что полтора столетия назад молодая наука получила надёжный теоретический фундамент — теорию химического строения.

Роль теории химического строения сравнивают с величайшим обобщением знаний о неорганических веществах — Периодическим законом и Периодической системой элементов Д. И. Менделеева. Вот как оценивает роль теории химического строения выдающийся химик XX века, предложивший электронную трактовку ковалентной связи, Гилберт Льюис: «В науке нет общей теории (даже если мы будем рассматривать те из них, которые имеют строгую математическую формулировку), которая имела бы больший успех в обобщении самых разнообразных фактов в простой форме, чем это приходится на долю концепций, которые мы называем структурной теорией».

Выше были перечислены основные положения, в совокупности составляющие теорию химического строения. Преподаватели химии и учащиеся при изучении каждой темы, каждого класса органических соединений найдут многочисленные примеры, подкрепляющие эти положения. Какую бы тему дисциплины вы не изучали, какую бы страницу школьного учебника не открыли, задайте себе вопрос «С каким положением теории химического строения это связано?». Вы обязательно обнаружите связь с тем ли иным, а то и с несколькими положениями теории химического строения. Это подтверждает, что теория химического строения охватывает всю органическую химию, скрепляет всю конструкцию этого здания, даёт ответы на экспериментальные факты и определяет пути её дальнейшего развития.

К сожалению, ещё не на все вопросы «как» и «почему» мы можем дать однозначные ответы. Не всегда срабатывает принцип аналогии. Химия — наука экспериментальная. Факты, которые в настоящее время мы ещё не можем объяснить, служат стимулом для дальнейших творческих поисков. Рано или поздно мы получим ответы и на эти вопросы.

Теория химического строения продолжает развиваться. Вспомним, что полтора столетия назад, когда теория создавалась, мы не имели представления о природе валентности и химической связи, об электронных эффектах, о механизмах химических реакций и многом другом. Постепенно мы узнавали все больше и больше об окружающем нас мире, а основные положения теории химического строения оставались неизменными.

Глава 2

ФОРМУЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С наступлением структурного периода развития органической химии структурная формула стала важнейшим источником первичной информации о свойствах органических соединений. **Химическая формула** — это представление молекулы индивидуального соединения с помощью химической символики. По характеру и объёму представляемой информации о веществах различают эмпирические, молекулярные, структурные и пространственные формулы.

Эмпирическая формула показывает низшее целочисленное соотношение между атомами, входящими в состав одной молекулы. Она устанавливается на основании данных элементного анализа.

Молекулярная формула (её ещё называют валовой или брутто-формулой) показывает истинное число атомов элементов, входящих в состав одной молекулы соединения. Она может совпадать с эмпирической формулой или отличаться от неё по количеству атомов в целое число раз. Чтобы определить молекулярную формулу необходимо знать молекулярную массу вещества. Определив, во сколько раз истинная молекулярная масса вещества больше значения, отвечающего эмпирической формуле, определяют и молекулярную формулу.

Покажем это на примере простейшего ароматического углеводорода бензола. Элементный анализ этого соединения показывает, что вещество состоит из двух элементов — углерода и водорода, процентное содержание которых составляет соответственно 92,3% и 7,7%. С учётом атомной массы углерода и водорода (12 и 1 соответственно) находим, что в веществе на один атом углерода приходится один атом водорода, т.е. эмпирическая формула вещества CH (молекулярная масса 13). А молекулярная масса бензола составляет 78, т.е. в 6 раз больше. Соответственно молекулярная формула бензола равна $(\text{CH})_6$ или C_6H_6 .

Определение молекулярной формулы по данным элементного анализа (или проверка соответствия молекулярной фор-

мулы, придаваемой какому-либо соединению) весьма частая процедура, которой занимаются химики-синтики. Сопоставление экспериментальных аналитических данных с расчётными для предполагаемого вещества позволяет сделать заключение о правильности выбранной молекулярной формулы.

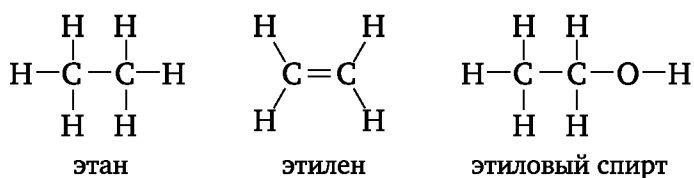
Молекулярная формула — исходная отправная точка поиска информации в справочной литературе. Принята следующая последовательность указания элементного состава и их количества: сначала приводят количество атомов углерода, затем водорода, далее атомов других элементов, входящих в состав молекулы, в алфавитном порядке. Например, C_2H_6O , $C_2H_5NO_2$, $C_6H_4ClNO_2$.

В органической химии не всегда строго соблюдается различие между эмпирической и молекулярной формулами. Часто молекулярные формулы называют также эмпирическими.

Структурная формула показывает порядок соединения атомов в молекуле. Её составляют по правилам валентности, соединяя в определённом порядке символы элементов валентными чёрточками. Одна чёрточка обозначает одинарную связь, две — двойную, три — тройную. При составлении структурных формул учитываем, что водород всегда одновалентен, кислород двухвалентен, а углерод, за очень редким исключением, четырёхвалентен. Атомы углерода способны соединяться друг с другом в цепи и циклы, а также способны образовывать друг с другом и другими элементами двойные и тройные связи. Составление структурных формул базируется на принципах теории химического строения.

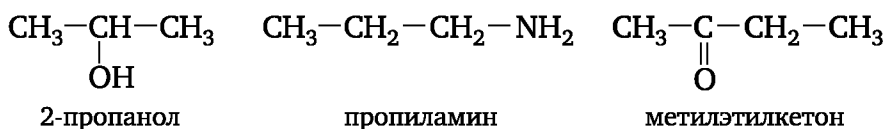
В органической химии структурной формуле уделяется первостепенное внимание, так как она в зашифрованном виде содержит много информации о представляемом веществе. С помощью структурной формулы органическое соединения легко превращается в наглядную модель, весьма удобную как для планирования его синтеза, так и для изучения свойств.

Есть много вариантов написания структурных формул. В полных структурных формулах указывают все связи между атомами, входящими в состав молекулы. Покажем это на примере простейших органических соединений — этана (C_2H_6), этилена (C_2H_4) и этилового спирта (C_2H_5OH):



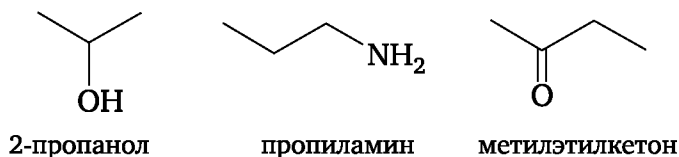
Такие изображения используют для простейших структур и в чисто учебных целях на начальных этапах обучения.

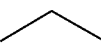

В сокращённых структурных формулах указывают только связи между углеродными атомами и связи углерода с функциональными группами (а иногда только с функциональными группами). Все остальные связи не изображают. Формулы становятся менее громоздкими и более удобными для применения. Ниже приведены сокращённые структурные формулы 2-пропанола, пропиламина и метилэтилкетона:



Таковыми сокращёнными структурными формулами часто пользуются в учебной литературе.

На таких сокращённых структурных формулах химики не остановились. Чтобы тратить меньше времени и места при изображении структурных формул, химики-органики часто вообще не указывают углеродных и водородных атомов, используя **систему графов**. Приведённые выше 2-пропанол, пропиламин и метилэтилкетон будут выглядеть так:



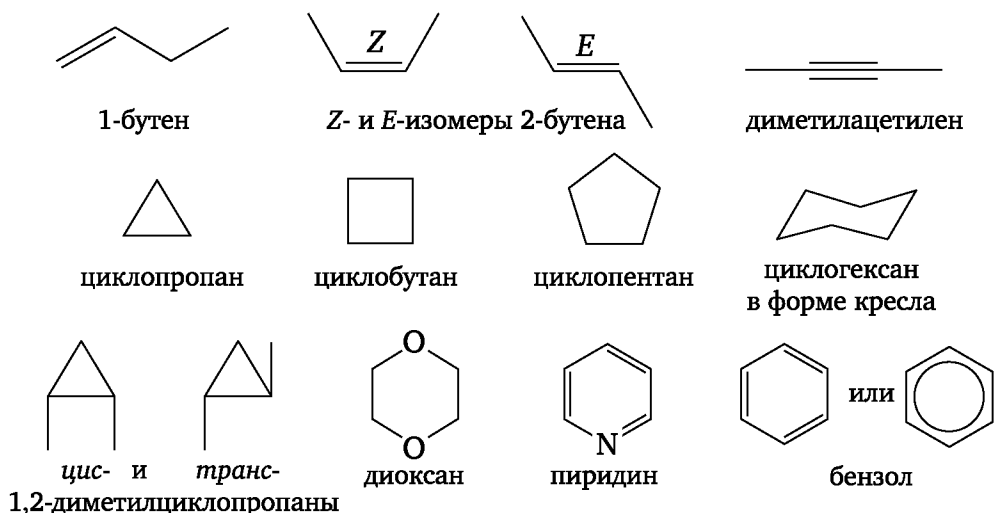
Вершины графов — это атомы углерода, а соединяющие их линии — это связи С—С или связь углерода с любым органом. Поскольку углерод четырёхвалентен, а водород одновалентен, то ясно, что при концевых (свободных) вершинах графа должно быть по три атома водорода, при средних вершинах типа  — по два, при вершинах типа  — по одному. Атомы водорода, связанные с гетероатомами (в наших примерах это О и N) указываются.

Система графов также широко применяется для записи структурных формул непредельных соединений, карбо- и гетероциклов. Естественно, что геометрия соответствующего фрагмента, определяемая валентным состоянием атома углерода, должна быть учтена. Система графов позволяет также представлять геометрические изомеры.

Использование кратких графических формул получило широкое распространение в научной литературе. В ряде научных жур-

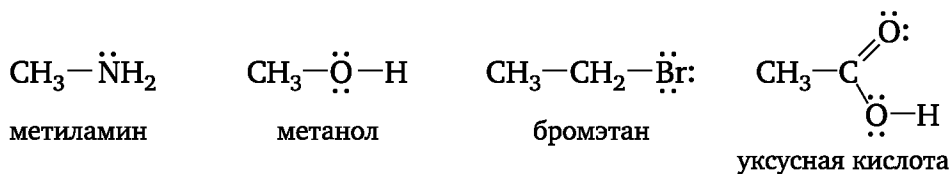
налов (в том числе и на русском языке) аннотации или резюме к статьям приводятся не в текстовом варианте, а в виде кратких графических формул. Таким образом, графическая формула стала частью международного языка химиков. Вы не знаете японского или китайского языков. Но, взяв в руки журнал по тематике органической химии, вы сможете составить общее представление о содержании статей, особенно если речь идёт о работах синтетического характера.

Ниже приведены характерные примеры представления структурных формул с помощью системы графов.

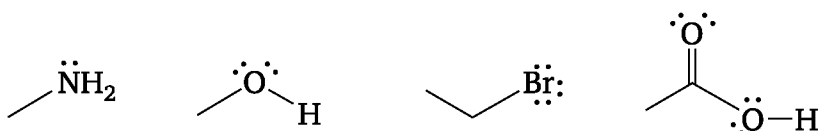


Свободное владение записью структуры органических молекул с помощью графов существенно экономит время будущим студентам. Их конспекты лекций и семинарских занятий становятся более полными и информативными. Поэтому при изучении школьного курса химии можно рекомендовать все структурные формулы параллельно переводить на графический вариант изображения.

Некоторые атомы, входящие в состав молекулы, содержат во внешнем (валентном) электронном слое **неподелённые электронные пары (НЭП)**, т.е. пары электронов, которые не участвуют в образовании связи между атомами. В структурных формулах их изображают точками (по количеству электронов). Число таких НЭП (обычно на атомах азота, кислорода, серы, галогенов) может быть легко определено на основании **правила октетов**. Для каждого из этих атомов сумма неподелённых и обобществлённых валентных электронов равна 8. Зная число обобществлённых электронов, легко подсчитать число неподелённых электронов. Ниже приведены структурные формулы такого типа соединений:

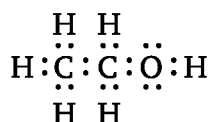


Те же соединения, представленные с помощью графов:



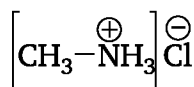
Отражение наличия НЭП в структурной формуле органического соединения позволяет более осознанно подойти к характеристике его химических и физических свойств, так как она часто является реакционным центром молекулы. Например, при рассмотрении кислотно-основных взаимодействий, сущности кислотного катализа в ряде органических реакций, образования водородных связей.

Кроме того, существует такое понятие, как электронные формулы, в которых показывают порядок соединения атомов в молекуле с обозначением точками *всех внешних электронов*, как участвующих в образовании связей, так и НЭП. Например, электронная формула этилового спирта будет иметь вид:

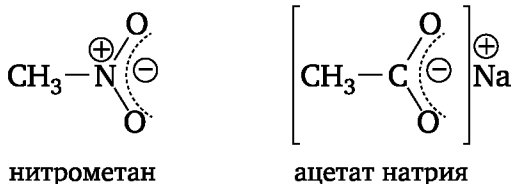


Такие формулы называют еще формулами Льюиса.

Если органическая молекула содержит ионную связь, то заряды на соответствующих атомах обозначают знаками \oplus и \ominus . Например, хлористый метиламмоний:



Если заряд одного знака распределён на несколько атомов, то это тоже указывается:



Делокализация заряда — явление весьма характерное для органических ионов (карбокатионов и карбанионов), являющихся промежуточными продуктами гетеролитических органических реакций.

Отметим, что практика проставлять заряды на атомах в формулах органических соединений, имеющих ионную природу, не всегда соблюдается. Например, алкоголяты — продукты замещения атома водорода в гидроксильной группе спиртов на металл — как в школьных, так и в вузовских учебниках чаще представляют без указания зарядов RONa . Более правильной была бы запись с учётом ионной природы алкоголята в виде алкоксиданиона и катиона металла RO^-Na^+ . Аналогичное замечание можно отнести к солям карбоновых кислот, фенолятам, ацетиленидам и N-металлическим производным аминов и амидов.

Для молекул, не содержащих элементов симметрии, структурные формулы приводятся в трёхмерном (объёмном) изображении или в виде их проекционной модели. Такие примеры будут рассмотрены в разделе, посвященном стереохимии (4.2.2).

Работа со структурной формулой органического соединения от школьника, познающего азы органической химии, до академика становится повседневной практикой. Ни одна дискуссия на форумах по органической химии не обходится без демонстрации структурных формул. Структурная формула органического соединения часто украшает обложки книг по органической химии, являясь своеобразным символом данной науки. К работе со структурной формулой надо готовиться со школьной скамьи.

Глава 3

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

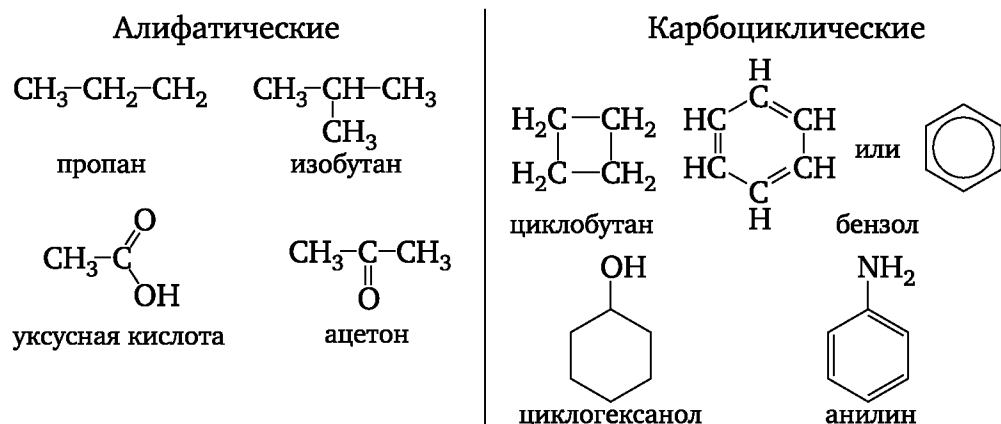
Органические соединения характеризуются исключительной многочисленностью, ежегодно возрастающей на сотни тысяч. Как не потеряться в этом море индивидуальных соединений? Как в случае необходимости отыскать информацию о конкретном органическом соединении? В этом нам поможет *научная систематизация и классификация* органических соединений, базирующаяся на теории химического строения.

3.1. Основы систематизации и классификации органических соединений

Несколько поколений исследователей, развивающих органическую химию как науку, создали чёткую систему знаний. Она охватывает огромный фактический и теоретический материал и представляет его в удобном для изучения виде. Для удобства ориентирования в большом количестве органических соединений их систематизируют по ряду признаков. Классификация, основанная на теории химического строения, разделяет органические соединения по двум признакам: *по углеродному скелету молекулы и по функциональным группам*.

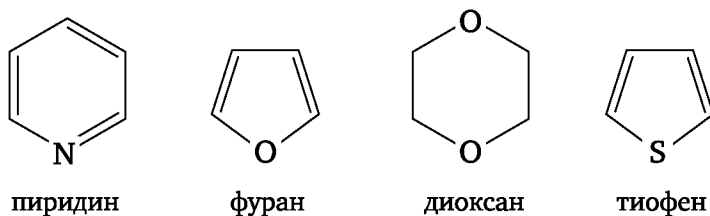
При классификации и систематизации органических соединений учитывают особенности углеродного скелета молекулы. По этому признаку выделяют две большие группы органических веществ — два ряда: соединения с открытой цепью — *али-*

фатические соединения и соединения с замкнутыми структурами (циклами) — **циклические соединения**.



Циклические соединения в свою очередь делятся на **карбоциклические** и **гетероциклические**. К карбоциклическим относят вещества, которые содержат циклы, построенные только из атомов углерода. Примерами карбоциклических соединений являются циклобутан, бензол, циклогексанол и анилин, структурные формулы которых приведены выше. Циклы гетероциклических соединений содержат, кроме атомов углерода, другие атомы, например, атомы кислорода, азота, серы.

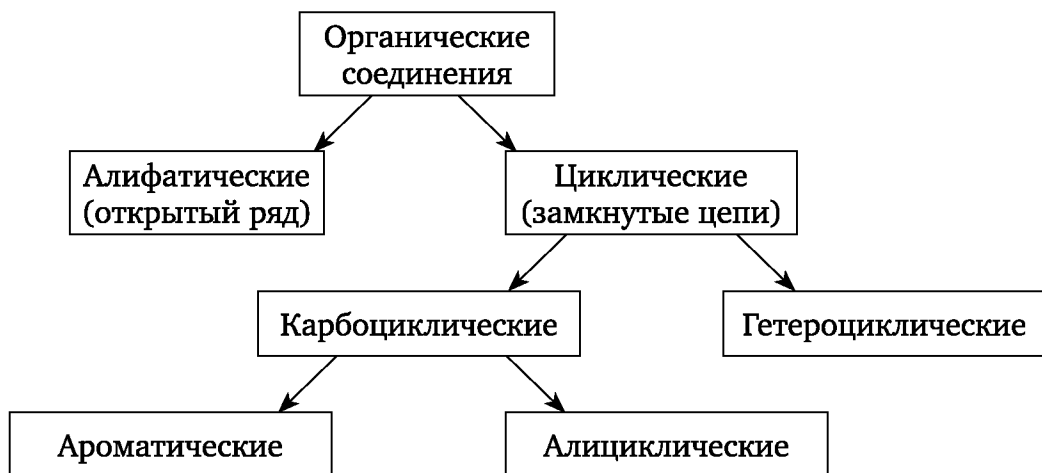
Примерами гетероциклических соединений могут быть:



Среди карбоциклических соединений можно выделить две группы:

- **алициклические**, сходные по свойствам с соединениями нециклического строения, т.е. алифатическими соединениями;
- **ароматические соединения**, имеющие в составе молекул устойчивую циклическую группировку атомов с особым типом связей.

Из приведённых выше примеров карбоциклических соединений циклобутан и циклогексанол относятся к алициклическим, а бензол и анилин — к ароматическим соединениям. Всё сказанное можно суммировать в виде схемы:



Основу каждого ряда составляют простейшие органические соединения, молекулы которых состоят только из углерода и водорода — **углеводороды**, являющимися базовыми для всех органических соединений. Для гетероциклических соединений основу составляют гетероциклические системы, не содержащие других функциональных групп (гетероатом можно рассматривать как функциональную группу).

Атомы водорода в углеводородах и гетероциклах могут быть замещены на другие атомы или группы атомов, например, —О, —ОН, —NH₂ и др. Такие фрагменты молекул получили название **функциональных групп**, определяющих принадлежность вещества к определённому классу. Они во многом определяют химические свойства (химическую функцию) веществ.

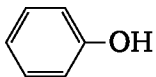
Атом или группа атомов, связанных определённым образом, определяющие принадлежность вещества к конкретному классу и характеризующие их наиболее существенные свойства, называются **функциональными группами**.

Ранее функциональную группу называли «характеристическая функция» (понятие ввёл французский химик Ф. Массье в 1869 г.).

Давно отмечено, что большинство органических молекул состоит из двух частей: фрагмента, который в ходе реакции остаётся без изменений, и группы, подвергающейся при этом превращениям. Последнее относится к функциональной группе, обеспечивая принцип минимального изменения структуры (глава 1).

В табл. 1 приведены основные функциональные группы и содержащие их классы органических соединений.

Функциональные группы и основные классы органических соединений

Функциональ- ная группа	Класс соединений	Типичный представитель	
		Название	Формула
	Углеводороды	Этан	$\text{CH}_3\text{--CH}_3$
		Бензол	
Галогены	Галогенопро- изводные	Бромэтан	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--Br}$
		Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CH--Cl}$
Гидроксил	Спирты	Метанол	$\text{CH}_3\text{--OH}$
	Фенолы	Фенол	
Карбонил	Альдегиды	Уксусный альде- гид	$\text{CH}_3\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
	Кетоны	Ацетон	$\text{CH}_3\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}\text{--CH}_3$
Карбоксил	Карбоновые кислоты	Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$
Нитрильная	Нитрилы	Ацетонитрил	$\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{N}$
Оксагруппа	Простые эфиры	Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5\text{--O--C}_2\text{H}_5$
Сложноэфир- ная	Сложные эфиры	Этиловый эфир уксусной кислоты	$\text{CH}_3\text{--C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$
Аминогруппа	Амины	Этиламин	$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--NH}_2$
		Анилин	
Нитрогруппа	Нитросоеди- нения	Нитробензол	
Сульфогруппа	Сульфокис- лоты	Бензолсульфоки- слота	

Углеводороды не содержат функциональных групп. По крайней мере, алканы, так как у алкенов и алкинов в роли функциональных групп можно рассматривать соответственно двойную $C=C$ и тройную $C\equiv C$ связи. Соединения определённых классов являются продуктами замещения атомов водорода на соответствующие функциональные группы. Приведённые в табл. 1 функциональные группы условно можно разделить на содержащие и не содержащие атом углерода. Производными какого же углеводорода следует считать то или иное органическое соединение?

С соединениями, функциональные группы которых не содержат атома углерода, всё ясно: фрагмент, связанный с функциональной группой, и есть остаток (радикал) соответствующего углеводорода. Вопрос сложнее в случае соединений с углеродсодержащими функциональными группами. Например, уксусную кислоту CH_3COOH можно рассматривать как продукт замещения водорода в метане на карбоксил и как продукт окисления одной из двух метальных групп этана. Если функциональная группа содержит углерод, то он включается в состав общего углеродного скелета молекулы. Это находит свое отражение и в номенклатуре соответствующих классов (уксусная кислота по систематической номенклатуре — этановая).

В молекулах органических соединений может находиться несколько функциональных групп. Если эти группы одинаковы, соединения относят к **полифункциональным**. Но бывают соединения, которые содержат различные функциональные группы. Их относят к **гетерофункциональным**, или соединениям со смешанными функциями.

Функциональные группы в большей степени определяют свойства соединений, чем скелет молекулы.

Итак, познакомившись с принципами научной систематизации и классификации органических соединений, вы без больших трудностей сможете определить адрес «прописки» в мегаполисе «Органическая химия» любого вещества, заданного структурной формулой. Для этого необходимо определить скелетный фрагмент (ряд органических соединений) и функциональные группы (принадлежность к определённым классам). Зная свойства отдельных функциональных групп, вы сможете в общих чертах охарактеризовать свойства этого соединения. Материал последующих глав придаст вам больше уверенности в прочтении свойств вещества, заданного структурной формулой.

Выше рассмотрен основной принцип систематизации и классификации органических соединений по структуре углеродного скелета и функциональным группам. Другой принцип

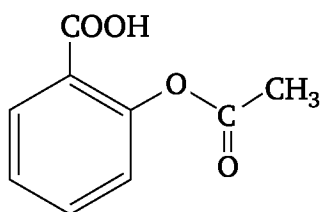
классификации органических веществ опирается на понятие **гомологического ряда** и функциональной группы. Существуют органические соединения, сходные по свойствам (естественно, что речь идёт о соединениях одного класса) и отличающиеся друг от друга по составу на группу $\text{—CH}_2\text{—}$, так называемую **гомологическую разность**. Ряды подобных соединений называют **гомологическими**, а члены их — **гомологами** (от греческого *homologia* — «подобный»).

Гомологическим называют ряд органических веществ, отличающихся друг от друга числом метиленовых групп $\text{—CH}_2\text{—}$ и имеющих сходные строение и свойства.

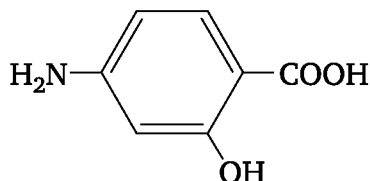
Каждый гомологический ряд характеризуется своей общей формулой. При изучении органических соединений по классам мы этот принцип постоянно используем. Это значительно упрощает изучение органической химии.

В качестве упражнений предлагаем определить принадлежность к определённым рядам и классам для следующих соединений.

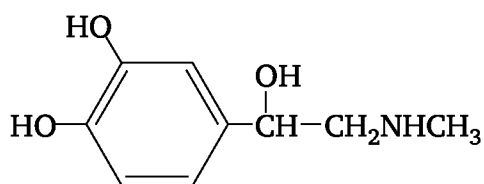
1. Одного из наиболее распространённого лекарственного препарата аспирина (ацетилсалициловой кислоты)



2. Препарата ПАСК (*пара*-аминосалициловой кислоты) — победителя страшной в прошлом болезни — туберкулеза



3. Гормона адреналина, имеющего структурную формулу



3.2. Номенклатура органических соединений

Номенклатура (от латинского *nomenclatura* — перечень имён) — это система названий, научная терминология, употребляющаяся в любой науке. Важность этого вопроса для органической химии определяется исключительной многочисленностью и многообразием органических соединений, каждое из которых должно получить своё имя.

Номенклатура органических соединений — это свод правил, по которым строятся их названия.

На начальном этапе становления органической химии как науки идентифицированных веществ, которых нам представляла живая природа, было известно мало. Они получали произвольные названия, иногда по случайным признакам, часто по источнику, из которого вещество выделено. Ряд органических соединений до настоящего времени сохранил свои исторически сложившиеся названия: метан, хлороформ, муравьиная и уксусная кислоты, ацетон, анилин, фенол и многие другие. Такая номенклатура, которая возникла еще в доструктурный период развития органической химии, называется **исторической, эмпирической** или **тривиальной**. Она сохранилась для ограниченного количества сравнительно простых, наиболее распространенных органических соединений.

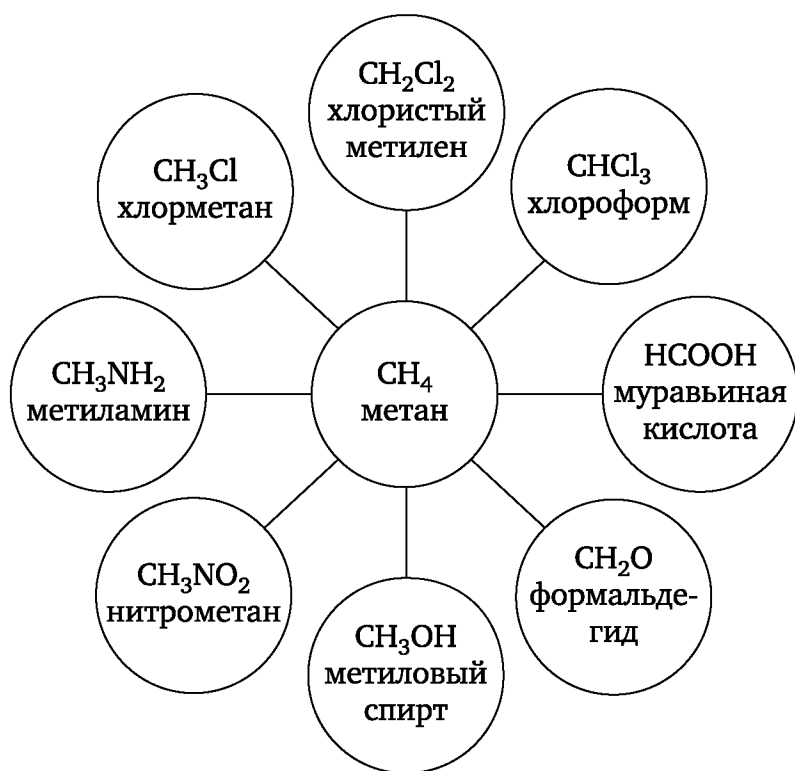
По мере внедрения в органическую химию структурных представлений названия органических соединений начали связывать с их структурой (структурной формулой). В настоящее время в органической химии наиболее широко применяются две номенклатуры: **рациональная** и **систематическая**.

По **рациональной (радикально-функциональной)** номенклатуре любое вещество рассматривается как производное простейшего прототипа.

Более строгой (и официальной) является **систематическая** номенклатура, базирующаяся на теории химического строения. Первый вариант этой номенклатуры был принят в 1892 г. на Международном конгрессе химиков в Женеве. В последующие годы номенклатура совершенствовалась Международным Союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC, ИЮПАК) и с 1965 г. в органической химии действует стройная система правил — **номенклатура ИЮПАК**, называемая также **систематической** или **научной**. Наиболее полная редакция правил

номенклатуры ИЮПАК приведена в «Голубой книге» (1979 г.), которая представляет собой наиболее полный свод современных правил номенклатуры органических соединений.

Для овладения основами номенклатуры вспомним систематизацию органических соединений и определение органической химии, данное немецким химиком К. Шорлеммером. Любое органическое соединение, содержащее в своем составе, кроме атомов углерода и водорода, другие элементы, можно рассматривать как производное соответствующего углеводорода с тем же числом атомов углерода. Например, производными простейшего углеводорода — метана являются: хлорметан, хлористый метилен, хлороформ, метиловый спирт, формальдегид, муравьиная кислота, нитрометан, метиламин.



Каждое из указанных соединений имеет генетическое родство с метаном. Перечисленные соединения можно представить как продукты замещения атомов водорода в метане на соответствующие заместители. Аналогичным образом более сложные органические соединения можно представить производными более сложных углеводородов, содержащих два и более атома углерода. Генетическое родство различных классов органических соединений с соответствующими углеводородами отражается в их номенклатуре.

Первоначально рассмотрим, как строятся названия простейших органических соединений — углеводов. По характеру углеродного скелета углеводороды бывают *неразветвлённые* (углеводороды *нормального* строения) и *разветвлённые*. Углеводороды, в которых каждый углеродный атом затратил только по одной валентности на связь с любым атомом углерода, называют *насыщенными* или *предельными*. Углеводороды, в которых содержатся углеродные атомы, затратившие более одной валентности на связь с соседними атомами углерода, называются *ненасыщенными* или *непредельными*. Гомологический ряд предельных неразветвлённых углеводородов (первая десятка) по мере увеличения числа углеродных атомов от одного до десяти и их тривиальные названия представлены в табл. 2.

Таблица 2

Гомологический ряд предельных углеводородов

Состав углеводорода	Название	Состав углеводорода	Название
CH_4	Метан	C_6H_{14}	Гексан
C_2H_6	Этан	C_7H_{16}	Гептан
C_3H_8	Пропан	C_8H_{18}	Октан
C_4H_{10}	Бутан	C_9H_{20}	Нонан
C_5H_{12}	Пентан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Декан

Первые четыре представителя имеют эмпирические названия. Названия следующих образуются из корня греческого числительного, указывающего число углеродных атомов, и окончания «ан».

Для овладения как рациональной, так и систематической номенклатурой вводится понятие углеводородного радикала (алкильной группы, алкила). Если от молекулы насыщенного углеводорода мысленно отнять один атом водорода, то получающийся углеводородный остаток со свободной валентностью называют алкильной группой или алкилом.

В табл. 3 приведены структуры простейших углеводородных радикалов (алкилов) и их названия.

Названия углеводородных радикалов образуются от названий соответствующих углеводородов путем замены суффикса *-ан* на суффикс *-ил*.

От каждого углеводорода можно образовать столько радикалов, сколько неэквивалентных положений атомов водорода в нём имеется. Например, в метане и этане все атомы водорода

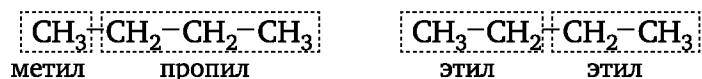
занимают равноценные эквивалентные положения, и удаление любого из них приводит соответственно к радикалу CH_3- (метил) от метана и CH_3-CH_2- (этил) от этана. В составе пропана $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ шесть атомов водорода, связанных с концевыми (первичными) атомами углерода, являются эквивалентными. Два атома водорода, связанные с центральным (вторичным) атомом углерода, по своему положению отличаются от вышеупомянутых, т.е. пропан имеет два неэквивалентных положения атомов водорода и соответственно можно получить два радикала: пропил и изопропил.

Таблица 3

Простейшие углеводородные радикалы

Структура алкана	Название углеводорода	Формула радикала	Название углеводородного радикала
CH_4	Метан	CH_3-	Метил
CH_3-CH_3	Этан	CH_3-CH_2-	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}- \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Изопропил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Вторичный бутил (втор-бутил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Третичный бутил (трет-бутил)

Представления об углеводородных радикалах помогут вам в дальнейшем «собирать» структуры молекул различных органических веществ, так как радикал можно рассматривать как основной структурный элемент («строительный блок») любой органической молекулы. Например, бутан можно рассматривать как структурное образование, возникающее в результате соединения друг с другом радикалов метила (CH_3-) и пропила ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) или двух этильных (CH_3-CH_2-) радикалов:



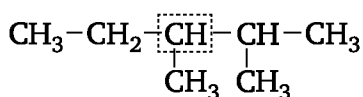
3.2.1. Рациональная номенклатура

По правилам *рациональной номенклатуры* за основу названия органического соединения принимают название наиболее простого (чаще первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нём атомов водорода углеводородными радикалами или функциональными группами. Примеры практической реализации принципов данной номенклатуры для соединений различных классов приведены ниже.

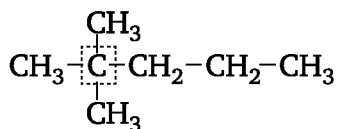
Насыщенные углеводороды, имеющие разветвлённое строение, рассматриваются как производные метана, в молекуле которого атомы водорода замещены на алкильные группы. В структуре углеводорода один из углеродных атомов (обычно третичный или четвертичный, или с учётом простоты наименования связанных с ним алкильных групп) принимают за метановый остаток. Такой атом углерода называют центральным.

Для построения названия перечисляют в порядке возрастания сложности алкильные группы — заместители, связанные с центральным атомом, и добавляют окончание «метан».

Если с центральным атомом связано несколько одинаковых алкильных групп, то перед их названием ставятся умножающие приставки, образованные от греческих числительных: *ди-*, *три-*, *тетра-*. Ниже приведены примеры названий изоалканов по рациональной номенклатуре (метановый остаток взят в пунктирную рамочку).



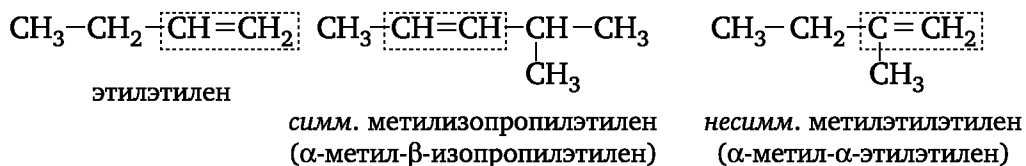
метилэтилизопропилметан



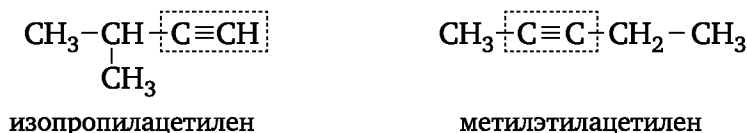
триметилпропилметан

Этиленовые углеводороды рассматриваются как производные этилена. Если в этилене два атома водорода замещены на алкильные группы, то расположение их у разных атомов углерода обозначается словом «симметрично» (*симм.*), а расположение этих групп у одного атома углерода — словом «несимметрично» (*несимм.*). Расположение алкильных групп в этиленовом фрагменте можно также указывать с помощью греческих букв α - и β -.

Названия алкенов составляют, перечисляя название алкильных групп в порядке возрастания сложности с обозначением их расположения и добавляют окончание «этилен».

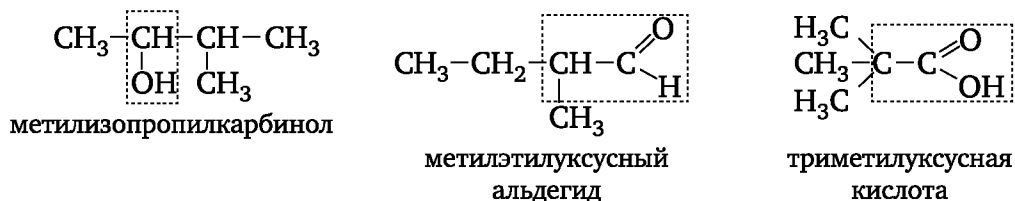


Ацетиленовые углеводороды рассматриваются как производные простейшего углеводорода с тройной связью — ацетилена. Названия их составляются из названия алкильных групп, связанных с остатком ацетилена, и окончания «ацетилен».

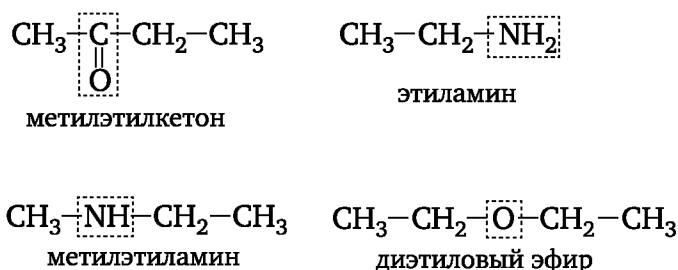


Рациональные названия углеводородов (алканов, алкенов и алкинов) ограничиваются сравнительно простыми соединениями.

Другие классы соединений получают рациональные названия, состоящие из названия радикалов с добавлением названия прототипа или названия групповой функции класса. Прототипом спиртов является метиловый спирт CH_3OH , называемый карбинолом, для альдегидов и карбоновых кислот — соответственно уксусный альдегид CH_3CHO и уксусная кислота CH_3COOH . В качестве групповых функций употребляется «кетон» для остатка $\text{C}=\text{O}$, «амин» — для остатка аммиака, «эфир» — для простых эфиров.



Для названий кетонов, аминов и простых эфиров применяется **радикало-функциональная номенклатура**, являющаяся разновидностью рациональной номенклатуры:



3.2.2. Систематическая номенклатура

Систематическая номенклатура (номенклатура ИЮПАК) представляет собой систему правил, позволяющих дать **однозначное** название каждому химическому соединению с известной структурой. Реализуется **принцип однозначности**, т.е. каждому соединению должно соответствовать только одно название, а каждому названию — только одно соединение (структурная формула).

В основе названия соединения лежит название соответствующего углеводорода. Присутствие заместителей выражается добавлением к названию углеводорода префиксов (приставок) и суффиксов или окончаний. Составные части полного названия располагаются в строго определенном порядке.

Для того чтобы назвать органическое соединение по систематической номенклатуре ИЮПАК, необходимо:

1. Определить главную функциональную группу и выбрать для неё обозначение в суффиксе (табл. 4).

Таблица 4

Порядок уменьшения старшинства и обозначение некоторых функциональных групп*

№ п/п	Класс соединения	Формула функциональной группы	Название	
			Префикс	Суффикс
1	Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	Карбокси-	-овая кислота
2	Альдегиды	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	Формил-	-аль
3	Кетоны	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	Оксо-	-он
4	Спирты	-ОН	Гидрокси-	-ол
5	Амины	-NH ₂	Амино-	-амин
6	Алкены	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	—	-ен
7	Алкины	-C≡C-	—	-ин
8	Галогенопроизводные	$\begin{array}{cc} -\text{F} & -\text{Cl} \\ -\text{Br} & -\text{I} \end{array}$	Фтор-, хлор-, бром-, йод-	—

№ п/п	Класс соедине- ния	Формула функциональ- ной группы	Название	
			Префикс	Суффикс
9	Нитросоедине- ния	$-\text{NO}_2$	Нитро-	—
10	Углеводороды	(R-боковые цепи)	Алкил (метил-, этил- и т.д.)	—

* Старшинство функциональных групп и старшинство заместителей при определении стереоконфигурации не совпадают.

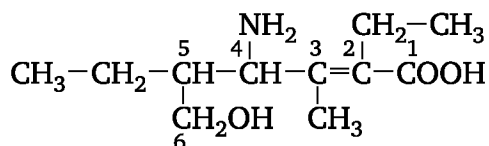
2. Выявить и назвать родоначальную структуру (главную цепь, основную циклическую систему). Главная функция должна быть составной частью родоначальной структуры или непосредственно примыкать к ее углеродному скелету. К родоначальной структуре должно примыкать максимальное число функциональных групп (в порядке старшинства).

3. Определить степень насыщенности, используя для ее указания суффиксы *-ан*, *-ен*, *-ин* для соединений, содержащих соответственно $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи.

4. Провести нумерацию родоначальной структуры, придавая главной функции наименьший из возможных номеров.

5. Определить характер других заместителей (боковые цепи, младшие характеристические группы) и умножающие приставки в случае наличия в структуре нескольких одинаковых заместителей.

В качестве примера проиллюстрируем сказанное выше на соединении, представленном формулой:



Старшая функция — карбоксил.

Главная цепь состоит из шести С-атомов. В структуре есть более длинная цепь из восьми С-атомов, однако она не может быть главной, так как не включает ни главную, ни дополнительную функции.

Степень насыщенности — двойная связь (*-ен*).

Заместители — гидроксил, amino, метил, этил.

Умножающие приставки — две этильные группы (*ди-*).

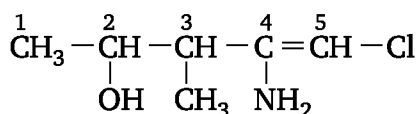
Нумерация — справа налево (карбоксил, как старшая функция, получает номер 1).

При построении названия соединения сначала перечисляют функциональные группы в порядке, обратном уменьшению старшинства (или в алфавитном порядке). Затем называют углеводород главной цепи и добавляют окончание названия старшей функциональной группы. Алкильные группы называют перед названием главной цепи (не разрывают углеводородную составляющую названия).

Суммируя сказанное, получаем название представленного выше соединения по систематической номенклатуре: 4-амино-6-гидрокси-3-метил-2,5-диэтилгексен-2-овая кислота.

Теперь рассмотрим задачу по составлению структурной формулы соединения, заданного по систематической номенклатуре: 4-амино-5-хлоро-3-метилпентен-4-ол-2.

Главная цепь состоит из пяти атомов углерода и содержит двойную C=C связь (в названии указано «пентен-4»). Старшая функциональная группа — гидроксил (в концовке суффикс «-ол»). Составляем цепочку из пяти атомов углерода и нумеруем её с любого конца (пока не проставлены заместители). Далее расставляем заместители в соответствии с указанными локантами: гидроксильная группа у второго атома углерода, метил — у третьего, аминогруппа и хлор — соответственно у 4-го и 5-го. Кратная C=C связь находится между 4-м и 5-м атомами углерода. Оставшиеся незанятыми валентности атомов углерода главной цепи (до 4-х) заполняем атомами водорода. Получаем структурную формулу:



И эта формула будет **единственной**, отвечающей приведенной выше номенклатуре.

В данной главе были рассмотрены общие принципы рациональной и систематической номенклатур органических соединений. Успешно усвоить правила построения названия органических соединений можно лишь в результате многочисленных упражнений. Поэтому этим вопросам уделяется достаточное внимание при изучении всех классов органических соединений от алканов до соединений со смешанными функциями. Учащимся предстоит много упражняться по переводу названия в конкретную структуру и, наоборот.

Надо отметить, что кроме здесь рассмотренных принципов рациональной и систематической номенклатур, в органической химии применяются и другие подходы, более приспособленные к конкретно поставленным задачам. Например, в указателях наиболее важного реферативного журнала на английском языке «Chemical Abstracts» применяется более унифицированный вариант заместительной номенклатуры, лучше приспособленный к поисковым системам.

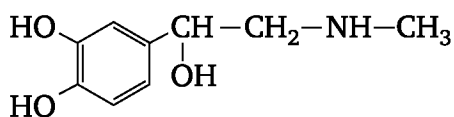
В настоящее время мы имеем несколько систем номенклатуры, применяемых в органической химии. Несмотря на то, что одно и то же соединение может иметь несколько названий, тем не менее соблюдается важное правило: **каждому названию должно соответствовать только одно соединение** (принцип однозначности).

Таким образом, в органической химии названий соединений (хотя бы потенциально) существует больше, чем реально существующих продуктов. Речь идёт не только о том, что конкретное соединение может иметь несколько названий (по разным номенклатурам). Мы можем называть и гипотетические соединения, представленные лишь структурной формулой.

Тема «Номенклатура органических соединений» в школьном курсе изучается в течение всего учебного года, начиная с алканов и далее по мере изучения соответствующих тем дисциплины. На первый взгляд всё кажется довольно просто. Но это не совсем так для соединений сложной структуры, например, среди соединений со смешанными функциями и сложным углеродным скелетом. По признанию первого главного редактора «Журнала органической химии» члена-корреспондента АН СССР А. А. Петрова, до 50% рукописей, поступающих в редакцию, содержат ошибки номенклатурного характера. В настоящее время авторы научных работ имеют возможность проверить себя с помощью компьютера. Специальная программа по заданной структурной формуле позволяет получить верное название органического соединения сложной структуры.

В номенклатуре органических соединений, для которых возможна пространственная изомерия, указывается также их стереоконфигурация (глава 4).

В заключение попробуйте дать систематическое название соединению



Это гормон адреналин, так часто упоминаемый в сложных жизненных ситуациях. Чтобы назвать адреналин по систематической номенклатуре достаточно той информации, которая приведена в этой главе.

Глава 4

ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из наиболее характерных свойств органических соединений и одной из основных причин их разнообразия и многочисленности является *изомерия*.

Явление изомерии заключается в существовании нескольких соединений (изомеров) с одинаковым качественным и количественным составом элементов и одинаковой молекулярной массой, но различающихся химическим строением.

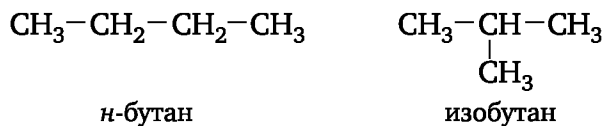
Термин «изомерия» (от греческого «*isos*» — равный и «*meros*» — мера) ввёл шведский химик Й. Берцелиус (1830 г.). В то время (доструктурный период развития органической химии) изомерные соединения определяли как вещества, имеющие одинаковые молекулярные формулы, но различающиеся свойствами. Сущность изомерии была объяснена А. М. Бутлеровым на основе созданной им теории химического строения. Бутлеровское определение изомерии (*изомеры отличаются химическим строением*) сохранилось в органической химии до настоящего времени. Именно различия в химическом строении изомеров являются причиной их различных физических и химических свойств.

В органической химии выделяют два основных вида изомерии: *структурную* и *пространственную (стереоизомерию)*.

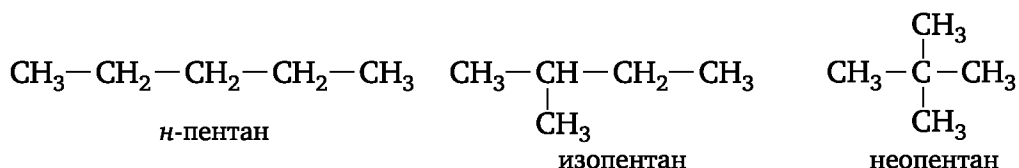
4.1. Структурная изомерия

Структурные изомеры отличаются порядком связей атомов в молекулах, т.е. химическим строением в первом бутлеровском определении этого термина. Структурная изомерия является самым простым видом изомерии и в свою очередь подразделяется на несколько разновидностей: изомерия углеродного скелета и изомерия положения.

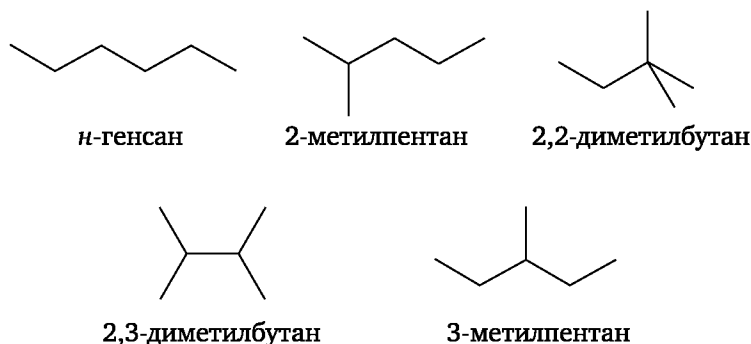
Изомерия углеродного скелета зависит от различия в порядке связей углеродных атомов, образующих скелет молекулы. В случае алканов такая изомерия возможна, начиная уже с углеводородов состава C_4H_{10} , которые могут быть представлены в виде двух структур: *n*-бутана и изобутана:



Углеводороды состава C_5H_{12} имеют три изомера:

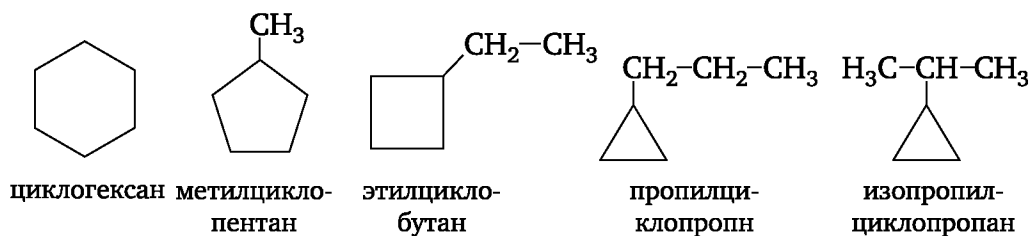


Гексаны имеют уже пять изомеров. Для краткости представим их в виде набора графов:



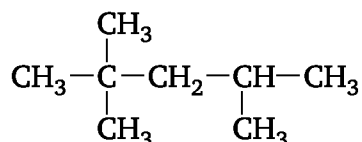
С увеличением количества атомов углерода число возможных изомеров очень быстро возрастает. Так, в случае углеводородов состава $C_{10}H_{22}$ возможно существование 75 изомеров, для углеводородов $C_{13}H_{28}$ возможно 802 изомера.

С целью большей конкретизации структурных особенностей изомерных соединений для скелетной изомерии используются и другие названия. Покажем это на примерах изомерных циклоалканов состава C_6H_{12} :



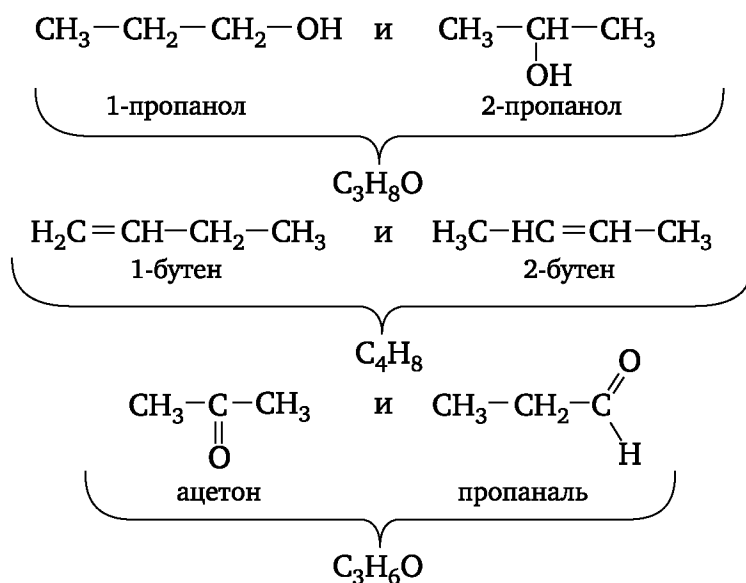
Структурные различия первых четырёх изомеров называют *изомерией цикла*, а различия последней пары изомеров — *изомерией боковой цепи*. Нетрудно убедиться, что все представленные здесь циклоалканы являются примерами изомерии скелета.

Для предельных углеводородов характерна только скелетная изомерия. Отметим, что углеродные атомы в зависимости от того, со сколькими атомами углерода они связаны, называют *первичными*, *вторичными*, *третичными* и *четвертичными*. В приведённой ниже структурной формуле изооктана встречаются все четыре типа углеродных атомов.



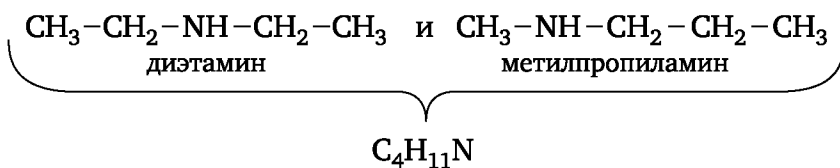
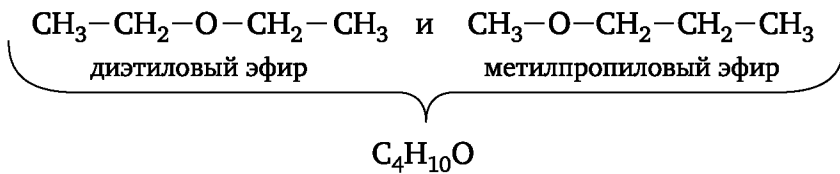
В концевых метильных группах (CH_3) атомы углерода являются первичными, так как имеют лишь одну $\text{C}-\text{C}$ связь. Атомы углерода в метиленовой (CH_2) и метановой (CH) группах являются соответственно вторичным и третичным. Углерод, не содержащий $\text{C}-\text{H}$ связей, является четвертичным. Такие различия между атомами углерода важно учитывать при рассмотрении функциональных производных. Положение функциональной группы при соответствующем атоме углерода может существенно отразиться на свойствах соединения.

Изомерия положения (позиционная) обусловлена различным положением функциональных групп или кратных связей. Например, изомерами положения являются следующие пары соединений:



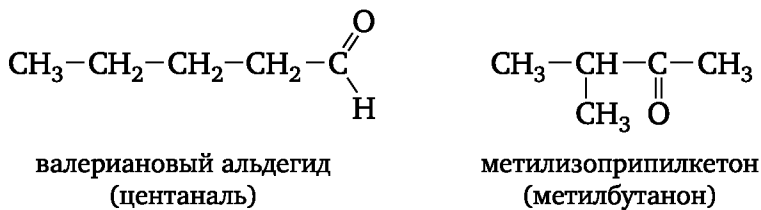
Первая пара изомеров (первичный и вторичный спирты) отличается положением в цепи функциональной гидроксильной группы. Вторая пара изомеров различается положением в цепи двойной $C=C$ связи, также оставаясь в составе одного класса — алкенов. В последней паре изомерных соединений изменение положения карбонильной группы привело к изменению класса соединения (кетон и альдегид). Такого типа изомерию называют *межклассовой*. Естественно, что в таких случаях различий в свойствах изомеров гораздо больше, чем у изомеров в пределах одного класса.

Разновидностью структурной изомерии является **метаме-рия**, при которой изомерные соединения отличаются положением гетероатома в цепи. Например, метамерами являются диэтиловый и метилпропиловый эфиры (отличаются положением атома кислорода в цепи), диэтиламин и метилпропиламин (отличаются положением атома азота в цепи):

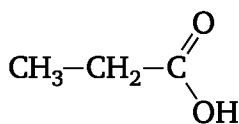


Таким образом, метамерию можно рассматривать как один из вариантов изомерии положения.

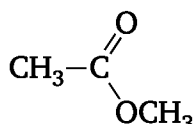
Известны многочисленные случаи, когда различия в изомерных соединениях определяются несколькими структурными признаками. Так, формуле состава C_2H_6O соответствует этиловый спирт C_2H_5OH и диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 . Изомерные метилизопропилкетон и валериановый альдегид отличаются друг от друга как структурой углеродного скелета, так и характером функциональных групп:



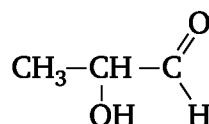
Несложная молекулярная формула $C_3H_6O_2$ может соответствовать пропановой кислоте, метилацетату и гидроксипропаналью (указана только часть структурных изомеров):



пропановая
кислота



метилацетат

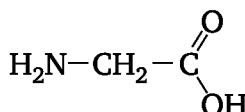


2-гидропропаналь

Не менее глубокие структурные различия отмечаем у изомерных нитроэтана и аминокислоты (глицина):



нитроэтан



глицин

Чем больше структурных различий, тем существеннее отличия в свойствах изомеров, особенно если изомеры относятся к различным классам органических соединений.

В приведённых примерах изомеры отличались порядком связей атомов в молекулах или положением кратной связи в цепи углеродных атомов. Даже при ограниченном числе атомов в составе молекулы возникает много вариантов формирования структурной формулы. Это и стало важнейшей причиной многообразия и исключительной многочисленности органических соединений.

Изомеризация

Рассматривая явление изомерии, нельзя не остановиться на созвучном понятии, широко применяемом в органической химии, — *изомеризации*.

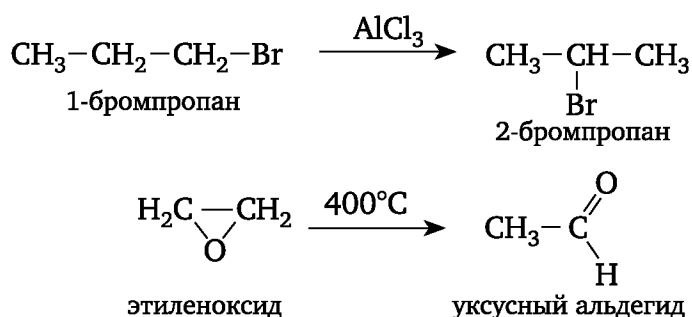
Изомеризация — превращение органических соединений в соединения другого строения без изменения состава и молекулярной массы, т.е. в их изомеры.

Исторически первым зарегистрированным примером изомеризации было осуществлённое немецким химиком Ф. Вёлером превращение цианата аммония в мочевины, явившееся знаковым событием в истории органической химии. По непонятным причинам при введении в органическую химию термина «изомерия» этот пример не рассматривался, а обсуж-

дался менее значимый факт об идентичности состава циановой и гремучей кислот.

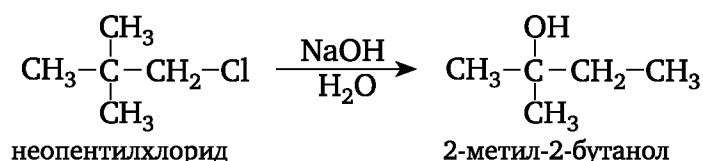
И ещё хотелось бы подчеркнуть, что изомерия в паре цианат аммония — мочевины едва ли не единственный пример изомерии неорганического и органического веществ. Таковы последствия «случайного» открытия при выполнении простейшей химической процедуры — упаривания водного раствора цианата аммония.

При изомеризации могут протекать превращения различного типа: изменяться углеродный скелет молекулы, характер функциональных групп или их положение в молекуле, происходить сужение или расширение цикла. Некоторые примеры изомеризаций:



Часто изомеризация наблюдается в процессах, в которых в качестве промежуточных продуктов образуются карбокатионы (глава 7).

Термин «изомеризация» в органической химии применяется также в несколько расширенной трактовке: не только превращение органического соединения строго в его изомер, но и для объяснения образования продуктов реакции не в соответствии с традиционной схемой родственных процессов, например:



Иногда под термином «изомеризация» понимают общее направление процесса. Например, изомеризация углеводородов при крекинге или пиролизе с целью получения более качественного моторного топлива или сырья для нефтехимии.

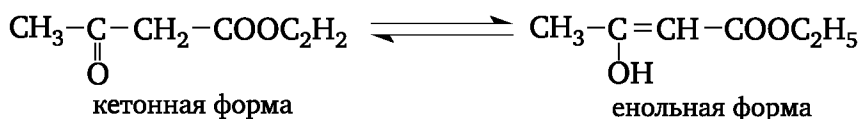
Нередко в органической химии применяют термин *перегруппировка*, близкий по смыслу с термином «изомеризация».

Таутомерия

Особым случаем структурной изомерии является широко распространенная в органической химии таутомерия.

Таутомерия — изомерия, при которой происходит быстрое обратимое самопроизвольное взаимопревращение структурных изомеров-таутомеров.

Таутомерия (от греческого «*tautos*» — тот же самый и «*meros*» — доля, часть; термин ввёл немецкий химик К. Лаар, 1885 г.) или таутомерное равновесие — это обратимая изомеризация структурных изомеров, близких по термодинамическим характеристикам, что и обеспечивает лёгкие взаимные переходы. Наиболее часто таутомерия связана с изменением положения кратной связи и атома водорода (прототропный процесс, прототропное равновесие). Классическим примером таутомерии является ацетоуксусный эфир, представляющий равновесную смесь этилового эфира ацетоуксусной (кетонная форма) и гидроксикротоновой (енольная форма) кислот:



Равновесие смещено в сторону термодинамически более выгодной кетонной формы (93%) против 7% енольной. Условия (температура и особенно природа растворителя влияют на соотношения таутомеров: чем более полярна среда, тем меньше в ней енольной формы).

Структуры, находящиеся в динамическом равновесии, определяют конкретное название таутомерии. В приведённом примере таутомерия носит название *кето-енольной*.

Какие же химические свойства проявляют вещества, способные к таутомерии? Надо иметь в виду, что речь идёт об одновременном присутствии в смеси *разных* веществ, каждое из которых вступает в химические превращения в соответствии с его структурой. Ацетоуксусный эфир может вступать во все реакции, свойственные кетонам (реагирует кетонная форма). В то же время наличие енольной формы придаёт ему способность вступать в реакции, характерные для непредельных соединений и спиртов. Причём независимо от соотношения таутомерных форм, реакция протекает на 100% в соответствии с природой взятого реагента. Это обусловлено тем, что таутомер, вступа-

ющий в химическое взаимодействие, выводится из динамического равновесия. А форма, не вступающая в реакцию с данным реагентом, будет изомеризоваться в структуру, выводимую из таутомерного равновесия. Это свойство используется в органической химии: создаются условия, способствующие хотя бы незначительному присутствию таутомерной формы, которая далее вовлекается в соответствующие химические превращения.

Смеси стабильных изомеров (структуры, не способные к самопроизвольным взаимопревращениям) могут быть разделены на основании различий в их физических свойствах. А таутомеры можно разделить, если существенно замедлить скорость их взаимопревращения. Например, при сильном охлаждении до $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ кетонная форма кристаллизуется. Отделив кристаллы от жидкости, получаем в чистом виде кетонную и енольную формы. Но такое разделение носит временный характер: с повышением температуры после плавления кристаллов (в кристаллической форме таутомерия невозможна из-за жёсткости кристаллической решётки) начинается процесс образования енольной формы и со временем достигается равновесие, характерное для определённых условий.

В школьном курсе органической химии также затрагиваются вопросы таутомерии. Например, открытая и циклическая форма моносахаридов (кольчато-цепная таутомерия). Свойства альдегидов, кетонов и алифатических нитросоединений (высокая подвижность α -водородных атомов) объясняют способностью легко переходить в их таутомерные формы. Упоминается способность существовать в двух формах пиримидиновых оснований — структурных звеньев нуклеиновых кислот.

Способность к динамической изомеризации может существенно отразиться на свойствах органических соединений.

4.2. Пространственная изомерия

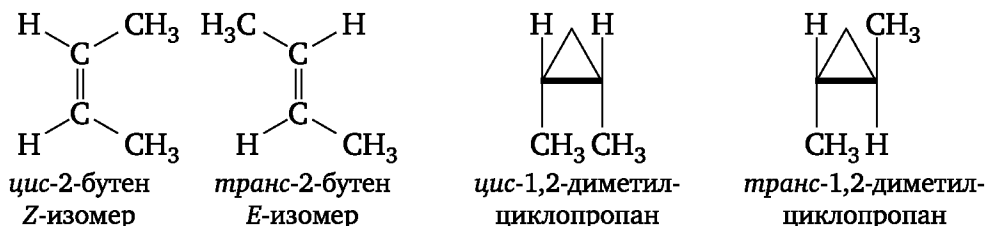
Пространственные изомеры при одинаковом порядке связей атомов в молекулах различаются расположением атомов в пространстве (геометрией молекулы).

Пространственная изомерия условно подразделяется на **геометрическую** и **оптическую (стереоизомерию)**.

4.2.1. Геометрическая изомерия

Геометрическая изомерия (*цис*-, *транс*-изомерия, для алкенов в настоящее время чаще используется термин *E,Z*-изомерия)

характерна для соединений, содержащих двойные связи или плоские циклы, являющиеся структурно жёсткими фрагментами молекул. Различная ориентация заместителей относительно плоскости двойной связи или цикла рождает соответствующие геометрические изомеры:



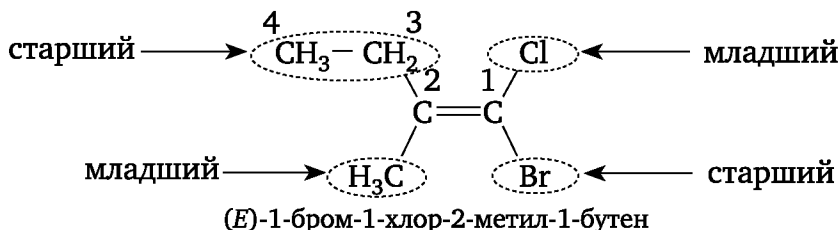
Как вытекает из электронных представлений о природе двойной C=C связи, отсутствие свободного вращения в пределах этого фрагмента жёстко фиксирует положения двух заместителей у каждого атома углерода. Если эти заместители разные, то возникает геометрическая изомерия. Главный критерий отнесения алкенов к *цис*- или *транс*-изомерам — характер главной цепи, включающей C=C связь. Если главная цепь ориентирована по одну сторону от плоскости O=C связи, то такой изомер называют *цис*-изомером, по разные стороны — *транс*-изомером. Жёсткая фиксация заместителей у циклоалканов обусловлена тем, что две связи атомов углерода в цикле также препятствуют свободному вращению.

Различная ориентация заместителей приводит к различному взаимному влиянию атомов в молекулах, что и приводит к различиям в физических и химических свойствах. *цис*-Изомеры имеют более низкую температуру плавления, они значительно лучше растворимы в воде, имеют явно выраженный дипольный момент. Из двух геометрических изомеров один (чаще *транс*-форма) является более стабильным. Переход одного геометрического изомера в другой возможен лишь при высоких температурах, когда энергия теплового движения достаточна для ослабления π-связи, при освещении благодаря поглощению световой энергии или при действии катализаторов.

Если с атомами углерода этиленового фрагмента связаны как атомы углерода, так и гетероатомы (галогены, кислород, азот и др.), то не всегда однозначно можно такие соединения отнести к *цис*- или *транс*-изомерам. Поэтому в настоящее время для определения геометрических изомеров чаще применяется *E,Z*-система, в которой главным критерием является ориентация *старших* заместителей при атомах углерода C=C связи. Если старшие заместители располагаются по одну сторону плоскости

C=C связи, то такой изомер называют *Z*-изомером (от немецкого «*zusammen*» — вместе), если по разные стороны — *E*-изомером (от немецкого «*entgegen*» — напротив).

Продemonстрируем определение геометрической конфигурации на примере вещества со структурной формулой:



Прежде всего, необходимо определить старшинство заместителей у первого (Cl, Br) и второго (C₂H₅, CH₃) атомов C=C связи. Для этого существуют правила *старшинства заместителей* (они не совпадают со старшинством функциональных групп, табл. 4).

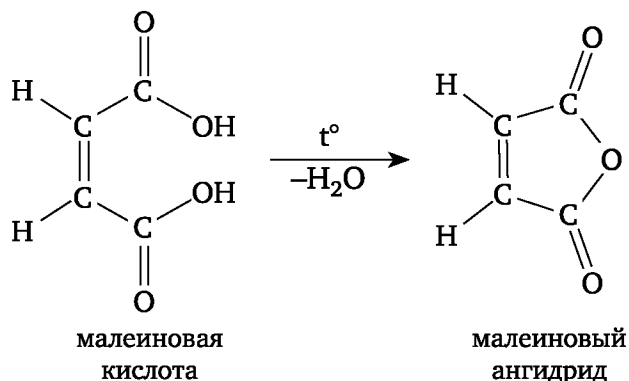
Правила старшинства заместителей (ими пользуются также для определения старшинства заместителей у хирального центра) (см. ниже):

1. Старшинство определяется на основе сравнения порядковых номеров атомов в Периодической системе Д. И. Менделеева, непосредственно связанных с хиральным центром или углеродами C=C связи в случае геометрических изомеров. Чем больше атомный номер, тем старше заместитель.

2. Если относительное старшинство заместителя невозможно определить по первому атому, то проводят сравнение второго (следующего) ряда атомов в заместителях, при этом кратная связь оценивается как две одинарные.

Возвратимся к определению геометрических конфигураций в приведённой выше структуре. Старшинство заместителей у первого атома углерода (Cl и Br) определяем сопоставлением номеров этих элементов. Бром, имеющий больший номер, чем хлор, в этой паре заместителей является старшим. Старшинство заместителей у второго атома углерода (CH₃ и C₂H₅) определяем следующим образом. Первый ряд атомов (атомы углерода в одной и другой группе) не позволяет определить старшинство заместителей. В группе CH₃ второй ряд атомов состоит из H, H, H; в группе C₂H₅ — из C, H, H. Следовательно, группа C₂H₅ старше группы CH₃. Итак, старшими заместителями будут Br и C₂H₅. Они в приведённой структуре располагаются по разные стороны по отношению к двойной связи. Поэтому структуру следует считать *E*-изомером.

Геометрическая изомерия была обнаружена в 70-х гг. XIX в. на примерах малеиновой и фумаровой кислот. Различия в свойствах этих соединений ярко выражены: малеиновая кислота (*цис*-изомер) при нагревании до 160 °С образует малеиновый ангидрид:



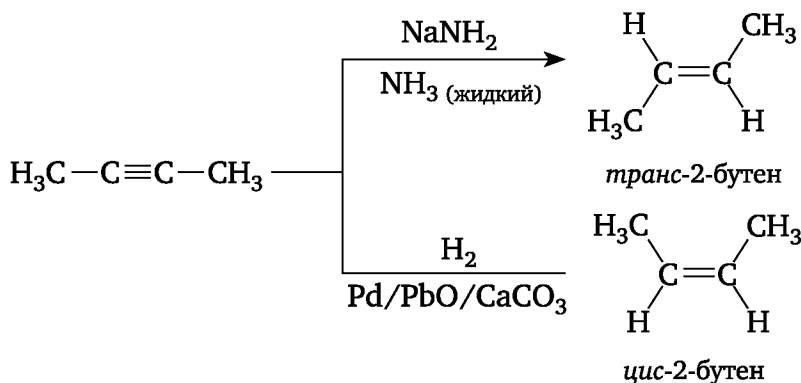
Фумаровая кислота (*транс*-изомер) ангидрида не образует — карбоксильные группы слишком удалены друг от друга чтобы замкнуть ангидридный цикл.

Различия в свойствах геометрических изомеров тем существеннее, чем сложнее природа заместителей и сильнее их взаимное влияние.

Существенные различия в физических и химических свойствах *цис*- и *транс*-изомеров позволяют их разделять с помощью обычных методов очистки органических веществ — перегонкой и перекристаллизацией.

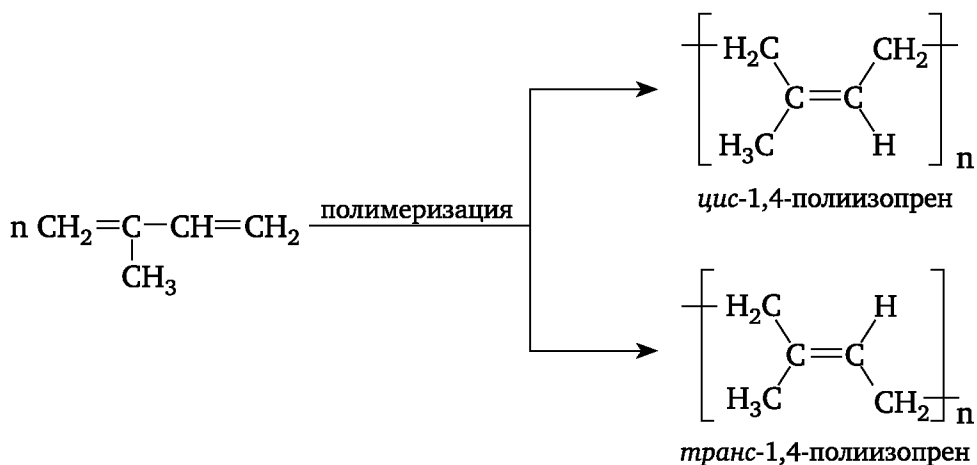
Если соединения, способные к существованию в виде *цис*- и *транс*-изомеров, образуются в природе, то, как правило, они представлены в виде конкретного геометрического изомера, а не их смеси. Например, олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, образующая (наряду с другими высшими карбоновыми кислотами) молекулы жиров, является *цис*-изомером (жидкость, $\text{C}=\text{C}$ связь находится посередине неразветвлённой углеродной цепи), *транс*-изомер этого соединения, называемый элаидиновой кислотой, в обычных условиях является кристаллическим продуктом.

Если $\text{C}=\text{C}$ связь формируется в процессе искусственного синтеза, то чаще образуется термодинамически более устойчивый *транс*-изомер. Химики-органики научились создавать конкретно заданный геометрический изомер. Например, исходя из диметилацетилен (молекула имеет линейную структуру, см. главу 5) при гидрировании в разных условиях можно получать как *цис*-, так и *транс*-изомеры:



Ступенчатое гидрирование алкина в присутствии металлического натрия в жидком аммиаке приводит к *транс*-2-бутену. Гидрирование того же алкина на специально приготовленном гетерогенном катализаторе (Pd/PbO/CaCO₃ — катализатор Линдлара) приводит к *цис*-алкену. Реакции, приводящие к образованию конкретных стереоизомеров, называют **стереоселективными**.

Ещё один пример, имеющий отношение к школьной программе по органической химии. Известно, что изопрен при 1,4-полимеризации, характерной для сопряжённых диенов, образует соединения *цис*- и *транс*-структур.



Оба полимера встречаются в природе. Первый (*цис*-изомер) соответствует структуре **натурального каучука**, добываемого из млечного сока (латекса) каучуконосов. Вторым (*транс*-изомер) называют **гуттаперчей**, выделяемой из сока тропических деревьев, произрастающих в Малайзии и Индонезии.

После вулканизации натуральный каучук превращается в **резину** — продукт, обладающий высокой прочностью и эластичностью и получивший широкое применение во многих

отраслях народного хозяйства. Вулканизат гуттаперчи имеет низкую прочность и незначительную эластичность.

При производстве синтетических каучуков путём полимеризации сопряжённых диенов — бутадиена и изопрена — в полимере присутствовал в значительных количествах продукт *транс*-конфигурации. Это являлось причиной пониженного качества резин из синтетического каучука по сравнению с резинами из натурального каучука. Стояла серьёзная научно-производственная проблема, как провести процесс полимеризации в направлении образования продукта *цис*-конфигурации.

Проблема была решена путём **стереорегулярной полимеризации**. Были найдены катализаторы, которые обеспечивали направленный синтез *цис*-формы (стереорегулярный процесс). Открытие этих катализаторов стало поворотным пунктом в производстве стереорегулярных полимеров, а учёные К. Циглер (ФРГ) и Д. Натта (Италия), разработавшие научные основы данного катализа, были удостоены Нобелевской премии (1963 г.).

Из приведённых примеров видно, что формирование структуры с заданной геометрией вполне решаемый вопрос. И есть надежда, что в будущем этот процесс станет ещё более управляемым.

4.2.2. Оптическая изомерия (стереоизомерия)

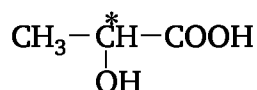
Разновидностью пространственной изомерии является **оптическая**, часто называемая **зеркальной**.

Оптические изомеры имеют одинаковую молекулярную и структурную формулы, но отличаются друг от друга оптической активностью, т.е. способностью определенным образом воздействовать на плоскополяризованный свет (вращать плоскость поляризации).

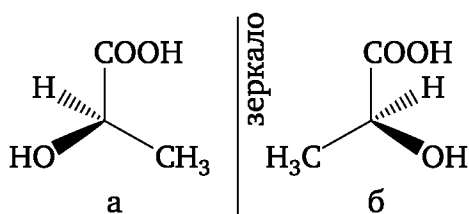
Ещё в начале XIX в. было обнаружено, что некоторые органические соединения природного происхождения обладают оптической активностью. Причина проявления такого свойства длительное время оставалась не установленной. В середине XIX в. была проанализирована структура веществ, обладающих оптической активностью, и было установлено, что молекулы таких соединений не содержат элементов симметрии. Такие структуры стали называть **хиральными** (от греческого «*хир*» — рука). Элементом хиральности может стать атом

углерода, связанный с четырьмя различными заместителями, который принято называть *асимметрическим* или *хиральным*.

В соответствии с представлениями о тетраэдрическом строении соединений с четырёхкоординированным атомом углерода (нидерландский химик Я. Вант-Гофф, французский химик Ж. Ле Бель, 1874 г.) молекулы, содержащие асимметрический атом углерода, могут быть представлены в виде двух *конфигурационных изомеров* (стереоструктур), которые относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отображению и не могут быть совмещены в пространстве. Для наглядности можно привести аналогию о невозможности совмещения в пространстве кистей левой и правой руки, которые также являются асимметричными и относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному отображению. Примером хиральной структуры является молочная кислота (знаком * отмечен асимметрический атом углерода)

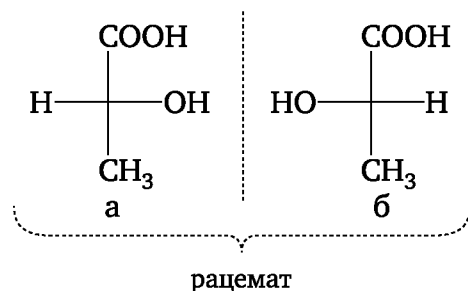


стереоизомеры которой можно представить в трёхмерном изображении (структуры а и б):



Отметим, что связи в трёхмерных (объёмных) моделях обозначаются следующим образом: сплошная линия — связи, лежащие в плоскости чертежа; затемнённый клин — связи, направленные на наблюдателя от плоскости чертежа; светлый клин — связи, направленные от наблюдателя за плоскость чертежа. Асимметрический атом углерода находится в месте соединения указанных связей.

Используя определённые правила (C—C*—C связи проектируются в вертикальную линию, «скоба» (угол C—C*—C связей у хирального центра) обращена к плоскости проекции, нумерация углеродных атомов по систематической номенклатуре идёт сверху вниз), структуры стереоизомеров молочных кислот (а и б) могут быть представлены в виде проекционных формул Фишера:



Перевод трёхмерного изображения в двухмерное (проекция) упрощает модель, но теряется наглядность. Надо иметь в виду, что, приняв положение асимметрического атома углерода (пересечение вертикали и горизонтали) на плоскости проекции, заместители, расположенные на вертикальной прямой (в данном случае COOH и CH_3), находятся за плоскостью проекции. А заместители, находящиеся на горизонтальной прямой (H и OH), направлены к наблюдателю от плоскости чертежа. Это надо иметь в виду при сравнении структур и обратном переводе изображения (от проекции к трёхмерному).

Изомеры, характеризующиеся лишь противоположным расположением одних и тех же заместителей у хирального центра, получили название *зеркальных* или *энантиомеров* (от. греческого «*enantio*» — противоположный). Энантиомеры вращают плоскость поляризации на один и тот же угол, но в противоположном направлении. Поэтому их еще называют *оптическими антиподами*. Смесь равных количеств оптических антиподов не обладает оптической активностью (межмолекулярная компенсация) и называется *рацемической смесью* или *рацематом*.

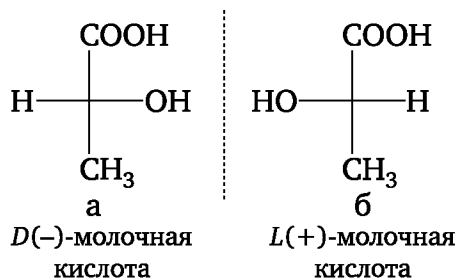
Вещества природного происхождения, содержащие хиральный центр (углеводы, аминокислоты, белки) характеризуются конкретной стереоконфигурацией и оптической активностью. Формирование хирального центра в условиях искусственного синтеза, как правило, рождает рацемат и для выделения конкретных энантиомеров требуется применение сложных методов разделения рацематов на оптически активные компоненты.

Как можно указать конкретную стереоконфигурацию энантиомера? Длительное время конфигурацию энантиомеров определяли относительно конфигурации известного стандарта, в качестве которого служили энантиомеры глицеринового альдегида (*D*, *L*-стерические ряды). Если в проекционной формуле энантиомера заместитель, отличающийся от атома водорода, располагается справа — *D*-стерический ряд, слева — *L*-стерический ряд.

Даже зная конкретную стереоконфигурацию, нельзя ответить на вопрос о направлении вращения плоскости поляризации —

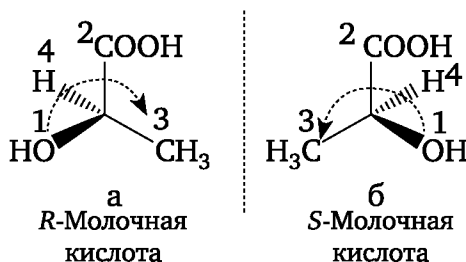
правое (+) или левое (–), так как знак вращения определяется суммарным влиянием всех четырех заместителей у хирального центра. Ответ на этот вопрос можно получить лишь поместив вещество в поляриметр. Для изученных оптически активных веществ удельное вращение является одной из физических констант и приводится в справочной литературе.

Для приведённых выше энантиомеров молочной кислоты их принадлежность к *D*- и *L*-стереическим рядам и характер оптической активности отражаются в названиях:



В настоящее время *D*, *L*-номенклатура сохраняется лишь для природных соединений и вытесняется новой *R*, *S*-номенклатурой (английские химики Р. Кан и К. Ингольд, швейцарский химик В. Прелог). Эта система устанавливает *абсолютную* конфигурацию стереоизомеров и является универсальной.

Для того, чтобы представить трёхмерную структуру с хиральным центром как *R*- или *S*-стереоконфигурацию, поступают следующим образом. Сначала нумеруют четыре группы, связанные с хиральным центром от 1 (самый старший) до 4 (самый младший) в соответствии с *правилами старшинства* (приведены в предыдущем разделе). В молочной кислоте старшей является гидроксильная группа (1), затем идут карбоксильная (2), метильная (3) и самым младшим заместителем является водород (4). После того как определено старшинство заместителей, тетраэдрическую формулу молекулы рассматривают со стороны, противоположной младшей группе, обозначенной цифрой 4. Применим сформулированные правила к энантиомерам молочной кислоты (а и б):



Если в полученном изображении энантиомера снижение старшинства заместителей $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ происходит по ходу часовой стрелки, то структура имеет *R*-конфигурацию, если же против хода часовой стрелки — *S*-конфигурацию. Правил перевода *D,L*-номенклатуры в *R,S*-номенклатуру не существует, так как в них используются разные принципы. Не существует также связи между абсолютной конфигурацией и параметрами оптического вращения.

Завершая рассмотрение стереоизомерии, ещё раз сравним свойства зеркальных изомеров. Энантиомеры, являясь очень близкими по структуре соединениями, проявляют полную идентичность по большинству физических и химических свойств. Это связано с одинаковым взаимным влиянием атомов в молекулах. Однако различия в пространственной организации молекул придают им и определённые различия в свойствах. Выше уже отмечалась способность зеркальных изомеров различным образом воздействовать на плоскополяризованный свет. Кроме того, энантиомеры могут существенно различаться по биологической активности, вкусу и запаху. При кристаллизации рацематов различные энантиомеры образуют энантиоморфные формы кристаллов, представляющие собой предмет и его зеркальное изображение. Последнее свойство французский химик Л. Пастер использовал для разделения рацематов на оптически активные компоненты.

Интерес к изучению стереоизомерии в последнее время значительно возрос в связи с ускоренным развитием биологии, особенно её химических основ.

Развитие биотехнологии, ферментативного катализа, изучения процессов, протекающих в живом организме, поиск новых эффективных лекарств, биологических добавок к пище человека и кормам животных — всё это требует изучения тонкой структуры органических соединений. В указанных процессах между взаимодействующими веществами должны соблюдаться стереохимические соотношения (как ключ к замку). Например, природные ферменты влияют на строго определенное вещество или связь, причём различают оптические изомеры. В качестве примера можно указать, что они действуют только на *L*-аминокислоты, образующие природные белки.

Сtereoхимия — одна из тех областей, которые определяют прогресс на указанных направлениях. Stereoхимия — та область органической химии, где ожидаются наиболее значимые результаты. Именно это и побудило автора включить материал по stereoхимии в пособие.

Рассмотрев самый разнообразный материал по изомерии в органической химии, вы имели возможность убедиться, насколько точное определение этого явления дал великий А. М. Бутлеров полтора столетия назад. ***Изомеры — это соединения, отличающиеся строением.*** Только понятие «строение» в настоящее время трактуется значительно шире, чем во времена А. М. Бутлерова.

Глава 5

ОТ СТРОЕНИЯ АТОМА К ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

С появлением теории химического строения молекулу начали определять, как совокупность *химически связанных* атомов. Однако еще много десятилетий понятием химическая связь пользовались как символом (валентная черточка). Представления об электронной природе химической связи в органическую химию пришли лишь в начале XX в. на базе знаний о строении атома.

5.1. Строение атома — исходная предпосылка к познанию природы химической связи

Вспомним основные положения о строении атома, необходимые для понимания природы химической связи.

1. Атом состоит из положительно заряженного ядра и находящихся в его поле отрицательно заряженных электронов. Число электронов в атоме химического элемента равно положительному заряду ядра атома и порядковому номеру элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

2. Электроны в атомах располагаются на разных энергетических уровнях или слоях. В атоме определённого элемента число уровней, занятых электронами, равно номеру периода, в котором находится этот элемент. Число электронов на внешнем (валентном) энергетическом уровне атомов элементов малых периодов равно номеру группы, в которой находится элемент.

3. Траекторию движения электрона в поле ядра проследить невозможно. Поэтому движущиеся вокруг ядра электроны можно представить в виде электронного облака. Ближе к ядру оно относительно плотное, а дальше от ядра — разрежённое. Область, в которой нахождение электрона наиболее вероятно, называют орбиталью.

4. Орбитали могут различаться своей формой и размерами (рис. 1). Их обозначают латинскими буквами s , p , d , f и т.д. На каждом уровне имеется одна s -орбиталь, которая содержит наиболее прочно связанные с ядром электроны. Начиная со второго уровня, появляются по три p -орбитали, а с третьего уровня — по пять d -орбиталей. s -Орбитали имеют форму шара. p -Орбитали похожи на объёмную восьмёрку (гантель), причём точка её перегиба совпадает с расположением ядра атома. Оси трёх p -орбиталей взаимно перпендикулярны и энергетически эквивалентны.

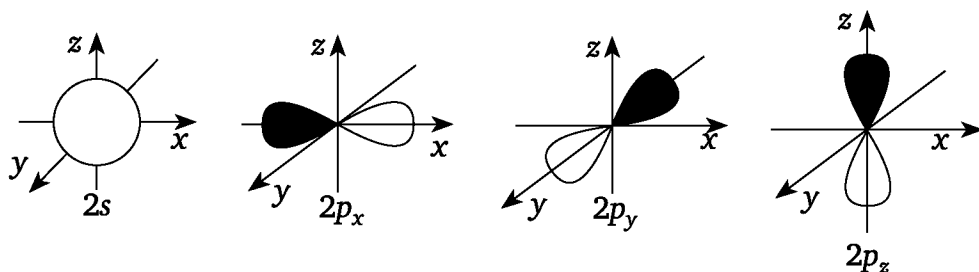


Рис. 1. Форма и расположение в пространстве электронных s - и p -орбиталей атома углерода

5. Каждая орбиталь характеризуется определённой энергией и на ней может находиться не более двух электронов. В соответствии с принципом минимума энергии сначала заполняются орбитали с самой низкой энергией (ближайшие к ядру), затем орбитали с более высокой энергией и т.д. Энергетически эквивалентные орбитали сначала заполняются единичными электронами. По мере поступления электронов происходит окончательное заполнение орбиталей двумя электронами.

Электронная теория исходит из положения, что все химические превращения атомов обусловлены изменением их внешних (валентных) электронных оболочек. В частности, такое фундаментальное понятие, как валентность определяется числом неспаренных электронов.

В табл. 5 приведено строение внешних (валентных) электронных оболочек элементов I и II периодов.

Стремление атомов к взаимодействию (к образованию химических связей) обусловлено неустойчивостью их электронных оболочек. Атомы стремятся изменить свою внешнюю электронную оболочку таким образом, чтобы приобрести устойчивое состояние. Полная химическая инертность благородных газов указывает на высокую устойчивость электронной обо-

лочки их атомов. Октет для большинства атомов представляет наиболее устойчивую электронную оболочку. Исключением является водород, внешняя электронная оболочка которого может заполняться парой электронов (достигать электронной конфигурации ближайшего инерта — атома гелия). Переход к устойчивой электронной оболочке при образовании химической связи сопровождается понижением энергии электронов. Следует напомнить, что чем ниже уровень энергии любой системы, тем большей стабильностью она обладает.

5.2. Валентные состояния атома углерода. Концепция гибридизации

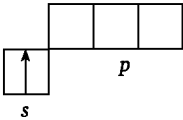
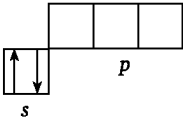
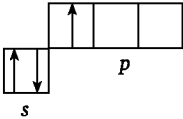
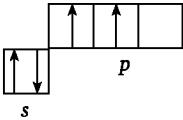
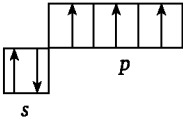
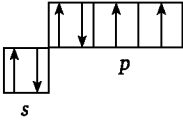
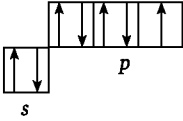
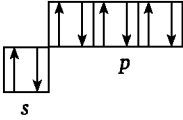
Главным элементом-органогеном является углерод. Его свойства в первую очередь определяют природу и свойства всех органических соединений. Рассмотрим электронную структуру и различные валентные состояния атома углерода.

Атом углерода в соответствии с положением в Периодической системе имеет шесть электронов, расположенных вокруг ядра (заряд +6) на двух энергетических уровнях. Два электрона находятся на первом (внутреннем) энергетическом уровне (1s-орбиталь). Четыре электрона (в соответствии с номером группы) — во втором (внешнем) электронном слое. Электроны валентного уровня распределяются по орбиталям следующим образом: два электрона занимают 2s-орбиталь, а оставшиеся два — две взаимно перпендикулярные 2p-орбитали. Одна из трёх 2p-орбиталей оказывается вакантной (не занятой электронами). Таким образом, у атома углерода на валентном энергетическом уровне имеется два спаренных и два неспаренных электрона (основное невозбуждённое состояние).

Таблица 5

Строение внешних (валентных) электронных оболочек элементов I и II периодов

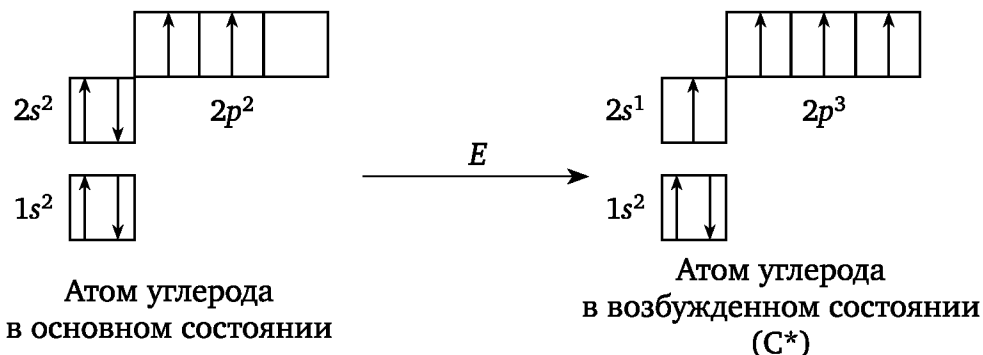
Порядковый номер элемента	Элемент	Строение валентного уровня	Электронная конфигурация атома	Валентность
1	H		1s ¹	1
2	He		1s ²	0

Порядковый номер элемента	Элемент	Строение валентного уровня	Электронная конфигурация атома	Валентность
3	Li		$1s^2 2s^1$	1
4	Be		$1s^2 2s^2$	0(2)*
5	B		$1s^2 2s^2 2p^1$	1(3)*
6	C		$1s^2 2s^2 2p^2$	2(4)*
7	N		$1s^2 2s^2 2p^3$	3
8	O		$1s^2 2s^2 2p^4$	2
9	F		$1s^2 2s^2 2p^5$	1
10	Ne		$1s^2 2s^2 2p^6$	0

* В скобках указана валентность для возбуждённого состояния.

Такая электронная конфигурация должна характеризовать углерод как двухвалентный элемент (по числу неспаренных электронов). Однако четырёхвалентность углерода была установлена ещё до создания теории химического строения (Ф. Кекуле) и не вызывает сомнений. Кажущееся несоответствие устраняется с помощью представления о возбуждённом состоянии атома углерода (Л. Полинг). Суть возбуждения —

во время химической реакции один из спаренных $2s$ -электронов переходит на вакантную p -орбиталь, в результате чего атом углерода приобретает электронную конфигурацию с четырьмя неспаренными электронами на валентном энергетическом уровне (такой углеродный атом обозначают символом C^*):



Переход атома углерода в возбуждённое состояние (перевод электрона на более энергоёмкую орбиталь) требует значительных энергетических затрат. Однако они компенсируются за счёт расширения его валентных возможностей (образование четырёх связей вместо двух).

Решив вопрос о валентности атома углерода, необходимо пояснить ещё одно кажущееся несоответствие. Экспериментально установлено, что четыре связи углерода в насыщенных симметричных соединениях (CH_4 , CCl_4 и др.) эквивалентны, а орбитали, предоставляемые атомом углерода на их образование, отличаются геометрией и энергией ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$). Если бы формирование связей проходило с участием «чистых» s - и p -орбиталей, то одна из четырёх связей (например, связь $C-H$ в метане) существенно отличалась бы от трёх остальных. Структура не имела бы той идеальной тетраэдрической симметрии, которая подтверждена экспериментально.

Противоречие устраняется концепцией *гибридизации орбиталей* валентных электронов (Л. Полинг, 1931 г.). Согласно этой концепции, валентные электроны находятся не на «чистых» s - и p -орбиталях, а на усреднённых, обладающих равной энергией и геометрией. Такие орбитали называют *гибридными*. Они имеют форму неправильной объёмной «восьмёрки» и симметричную пространственную ориентацию. Большая вытянутость гибридной орбитали способствует большему перекрытию с орбиталями валентных электронов других атомов. В результате образуются не только эквивалентные, но и более прочные химические связи.

Различают три варианта гибридизации валентных орбиталей атома углерода, характеризующих его три валентных состояния.

Первое валентное состояние (sp^3 -гибридизация, *тетраэдрическая гибридизация*) предусматривает смешение всех четырёх валентных орбиталей (одной $2s$ - и трёх $2p$ -орбиталей, ориентированных по трём взаимно перпендикулярным осям x , y и z). Результатом является образование четырёх sp^3 -гибридных орбиталей (рис. 2), имеющих тетраэдрическую ориентацию в пространстве (угол между осевыми линиями составляет $109^\circ 28'$).

Первое валентное состояние атома углерода характерно для так называемого насыщенного, четырёхкоординированного атома углерода (углерод связан с четырьмя одновалентными заместителями).

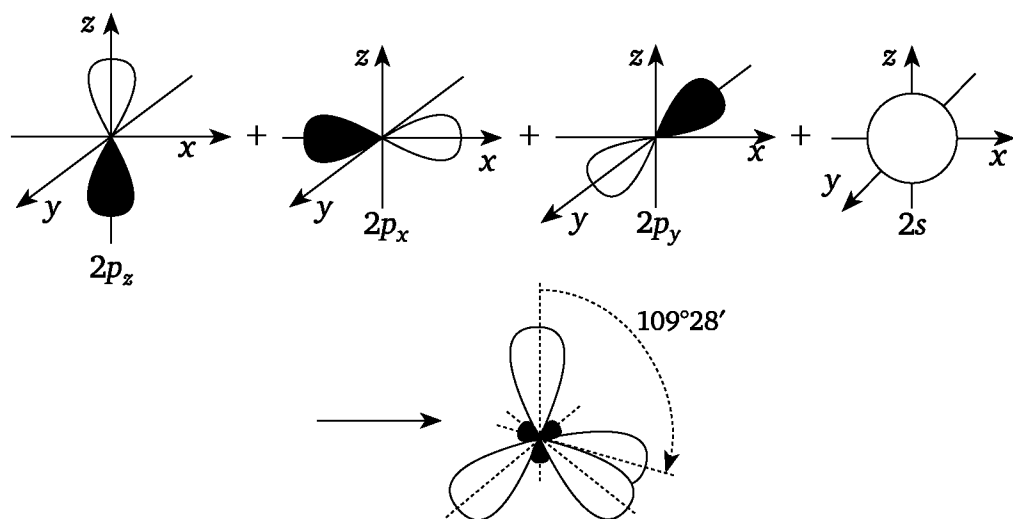


Рис. 2. Схема образования четырёх гибридных орбиталей атома углерода

Второе валентное состояние (sp^2 -гибридизация, *плоскостная гибридизация*) предусматривает смешение $2s$ -орбитали и двух $2p$ -орбиталей. Образуются три sp^2 -гибридные орбитали, которые расположены в одной плоскости под углом 120° . Одна из трёх $2p$ -орбиталей в гибридизацию не вступает, сохраняет симметрию объёмной восьмёрки, осевая линия которой располагается перпендикулярно плоскости, в которой находятся три гибридные орбитали. Второе валентное состояние углерода характерно для ненасыщенного трёхкоординированного атома углерода (углерод связан с двумя одновалентными заместите-

лями, а для связи с третьим заместителем затрачиваются две валентности). Такое валентное состояние реализуется в алкенах, аренах, карбонильных соединениях.

Третье валентное состояние (*sp*-гибридизация, линейная гибридизация) предусматривает смешение *2s*-орбитали и одной из трёх *2p*-орбиталей. Образуются две *sp*-гибридные орбитали, имеющие общую осевую линию (вытянутые части гибридных орбиталей ориентированы в противоположных направлениях, угол между осями 180°). Две из трёх *2p*-орбиталей в гибридизацию не вступают, сохраняют симметрию объемных «восьмерок», осевые линии которых перпендикулярны друг другу и оси двух гибридных орбиталей. Третье валентное состояние углерода характерно для соединений с двухкоординированным атомом углерода (атом углерода принимает участие в образовании двух двойных или одинарной и тройной связей (кумулены $C=C=C$, кетены $C=C=O$, изоцианаты $R-N=C=O$, алкины $R-C\equiv C-H$, нитрилы $R-C\equiv N$). Фрагменты молекул с *sp*-гибридным атомом углерода имеют линейную структуру.

При образовании химических связей гибридные орбитали, как правило, склонны к осевым перекрываниям с образованием σ -связей, тогда как чистые *p*-орбитали склонны как к осевому (σ -связи), так и к боковому перекрываниям с образованием π -связей.

Понятие гибридизации — всего лишь рабочая гипотеза, не подтверждённая экспериментально. Однако её введение в органическую химию оказалось продуктивным как в трактовке химических связей, так и в развитии стереохимических представлений. Знание гибридизации орбиталей атомов, образующих молекулы, позволяет прогнозировать их форму и, наоборот, знание геометрии частиц позволяет делать выводы о гибридизации атомов, образующих эти частицы. Геометрия молекулы обусловлена типами связей, присутствующих в ней.

Кроме концепции гибридизации, для предсказания формы молекул можно пользоваться теорией отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОВЭП, Р. Гиллеспи). Согласно этой теории пары электронов в валентной оболочке атома отталкивают друг друга и атомы располагаются так, чтобы уменьшить это отталкивание. Этот подход весьма продуктивный, если молекула содержит атомы с неподелёнными электронными парами.

Теория ОВЭП и концепция гибридизации органично связаны.

5.3. Электронная природа химической связи

Безликая валентная черточка, которая помогает нам представить структурный образ молекулы и которой мы продолжаем пользоваться в настоящее время, начала наполняться конкретным содержанием после прихода в химию электронных представлений. В 1897 г. английский учёный Д. Томсон открыл электрон и сразу же высказал мысль, что эта частица может сыграть ключевую роль в образовании химической связи. Такое предположение спустя два десятилетия легло в основу электронных представлений о природе химической связи.

Выше отмечалось, что атомы, вступая в химическое взаимодействие (образование молекул из атомов), стремятся приобрести наиболее устойчивую электронную конфигурацию — конфигурацию ближайшего инерта (дублет электронов для первых представителей Периодической системы элементов и октет электронов — для остальных). Приобрести же стабильную электронную конфигурацию атомы могут различными путями.

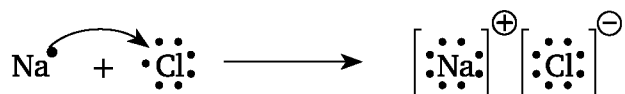
Одновременно (1916 г.) были описаны два основных типа химической связи: *ионная связь* (В. Коссель, Германия) и *ковалентная связь* (Г. Льюис, США), базирующиеся на двух различных возможностях достижения устойчивого электронного состояния атомов с завершёнными электронными оболочками.

5.3.1. Ионная (электровалентная) связь

Ионная связь — это связь между двумя противоположно заряженными ионами.

Связь между катионом и анионом осуществляется за счёт электростатического взаимодействия. *Ионная связь* возникает в результате переноса электрона от одного атома к другому. Примером может служить хлорид натрия. Атом натрия на внешнем валентном уровне имеет один электрон. Потеря этого электрона приводит к тому, что у атома натрия (катиона натрия) второй электронный уровень с октетом электронов становится внешним. Атом хлора имеет семь электронов на внешнем (валентном) уровне. Присоединение одного электрона приводит к образованию у атома хлора (хлорид-аниона) стабильной октетной электронной оболочки. Хлорид натрия образуется в результате перехода одного электрона от атома натрия к атому хлора. При этом образуются два иона — натрий

приобретает положительный заряд, хлор — отрицательный. Оба элемента (натрий и хлор) получили электронные конфигурации ближайших инертнов (соответственно, неона и аргона):



С помощью такой связи построено большинство неорганических соединений. Ионная связь наиболее характерна для солей металлов (электроположительных элементов) с неметаллами (электроотрицательными элементами), расположенными в правой части Периодической системы.

С первых уроков химии школьник усваивает, что мельчайшей частицей микромира, простейшим носителем химической формы движения материи является *атом* — *наименьшая часть химического элемента*, сохраняющая его свойства. Атомы формируют более сложные образования — *молекулы* — *мельчайшие частицы вещества*, характеризующие его свойства и способные к самостоятельному существованию. Напомним, что по строению вещества бывают *молекулярные* и *немолекулярные*. Из первых можно выделить обособленные микрочастицы — молекулы, из вторых — нет.

Вернёмся к описанному выше веществу с ионной связью — хлориду натрия. Ионная связь не имеет строгой направленности, т.е. каждый ион не имеет своего «персонального» противоиона. Ионы с противоположными зарядами за счёт электростатического притяжения формируют гигантскую ионную решётку, в которой расположено огромное число ионов в фиксированных положениях. Конкретно для хлорида натрия такая решётка имеет кубическую форму, в которой каждый катион Na^+ взаимодействует с шестью анионами Cl^- и, наоборот. Хлорид натрия является ионным кристаллом и относится к немолекулярным веществам, в структуре которых нельзя выделить обособленные микрочастицы, способные к самостоятельному существованию, — молекулы.

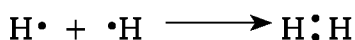
Выше рассмотрен случай образования ионной связи за счёт взаимодействия одноатомных ионов. В химии имеется много примеров, когда заряженная частица-ион состоит из нескольких атомов (многоатомные ионы). Если заряженный частицей является фрагмент органической молекулы, то такие частицы называют *органическими ионами* (карбокатион, карбанион, алкоксид-анион, ацилат-анион). Их образование, структура и участие в элементарных актах гетеролитических органических реакций обсуждены в главе 7.

5.3.2. Ковалентная связь

Другой путь достижения электронной структуры атома, эквивалентной структуре атома инертного газа, состоит в *обобществлении* валентных электронов.

Ковалентная связь — связь, образованная в результате обобществления валентных электронов, принадлежащих разным атомам.

Например, в случае образования молекулы водорода H_2 каждый из двух атомов водорода может заполнить свою оболочку до двух электронов:



Одна обобществлённая электронная пара соответствует одной «единице валентности». Общая электронная пара, образующая ковалентную связь, называется *поделённой электронной парой*.

Ковалентная связь характерна для соединений углерода и других элементов-неметаллов. Она имеет основное значение в химии органических соединений. Можно сказать, что ковалентная связь — это ещё одна характерная особенность органических соединений в дополнение к тем, которые были приведены во введении.

Когда мы говорим об обобществлении валентных электронов, то надо иметь ввиду, что электрон в атоме «прописан» на определённой орбитали. Электрон предоставляется в соответствующей «таре» (орбитали). Так что происходит не только обобществление электронов, но и соответствующих валентных орбиталей. Характер образующейся молекулярной орбитали определяется характером исходных атомных орбиталей.

Образование ковалентной связи представляют как взаимодействие (перекрывание) отдельных атомных орбиталей. При этом происходит объединение двух атомных орбиталей с образованием одной орбитали связи, занятой обобществлёнными электронами. Если в изолированном атоме каждый электрон находится в поле притяжения одного положительно заряженного ядра, то обобществлённая пара в молекуле притягивается двумя положительно заряженными ядрами. Такие процессы приводят к понижению энергии (повышению устойчивости). Поэтому при образовании химической связи всегда происходит *выделение энергии*.

Возвратимся к примеру формирования простейшей (с точки зрения характера участвующих атомных орбиталей) ковалентной связи — образованию молекулы водорода. Каждый из водородных атомов предоставляет электрон, занимающий $1s$ -орбиталь. Для образования связи ядра атомов водорода должны быть сближены настолько, чтобы произошло перекрывание атомных орбиталей. Для водорода наибольшая стабильность достигается, когда расстояние между ядрами составляет 0,074 нм. Это расстояние называется **длиной связи**. Именно при таком расстоянии между ядрами достигается равновесие между стабилизирующим эффектом перекрывания и отталкиванием одноименно заряженных ядер. Образовавшаяся молекула водорода на 435 кДж/моль беднее энергией (стабильнее), чем два водородных атома, из которых она образована.

Таким образом, образование связывающей два атома молекулярной орбитали произошло в результате слияния двух s -орбиталей (рис. 3). При образовании ковалентной связи валентные электроны отдельных атомов становятся общемолекулярным достоянием. Перекрывание орбиталей произошло по прямой линии, соединяющей центры ядер (линейное перекрывание). Орбиталь связи обладает цилиндрической симметрией относительно линии связи. Такие орбитали называются **σ -орбиталями**, а сами связи — **σ -связями**. Наибольшая электронная плотность, создаваемая обобществленной электронной парой, сосредоточена в пространстве между ядрами, что и обеспечивает их притяжение (сближение).

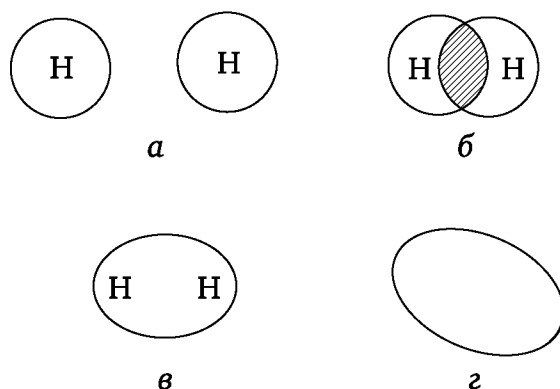


Рис. 3. Образование связи в молекуле водорода H_2 :

a — отдельные s -орбитали; *б* — перекрывание s -орбиталей;
в и *г* — орбитали σ -связи $H-H$

Сильное притяжение электронов двумя ядрами придаёт молекуле большую стабильность по сравнению с изолирован-

ными атомами водорода. Это приводит также к повышению общей электронной плотности в молекулах по сравнению с изолированными атомами, что не может не отразиться на размерах молекулы. Так, объём молекулы водорода с большой долей вероятности значительно меньше объёма одного атома водорода (результат сжатия электронного облака).

Всё, что было сказано относительно образования двухэлектронной связи в молекуле водорода, справедливо и в отношении других ковалентных связей, в первую очередь между атомами элементов-органогенов. При этом необходимо учитывать два момента (обстоятельства):

- характер соответствующих атомных орбиталей, принимающих участие в формировании связывающей орбитали;
- линейное перекрывание в одном направлении может осуществляться только одной парой электронов.

Рассмотрим образование C—H и C—C связей на примерах простейших алканов. Выше были рассмотрены три валентных состояния атома углерода — sp^3 -, sp^2 - и sp -гибридизация. Количество гибридных орбиталей атома определяет количество формируемых им σ -связей. Ориентация гибридных орбиталей в пространстве определяет пространственную структуру молекулы или её фрагмента. В молекуле простейшего углеводорода метана каждая из четырёх C—H σ -связей формируется за счёт линейного перекрывания $1s$ -орбитали атома водорода и sp^3 -гибридной орбитали атома углерода. Тетраэдрическая ориентация sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода определяет тетраэдрическое строение молекулы метана (см. рис. 2).

σ -Связь C—C в алканах образуется за счёт линейного перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода (рис. 4).

Подведём итог по рассмотрению электронной природы простой (одинарной) ковалентной σ -связи.

σ -Связь — ковалентная связь, образующаяся при перекрывании орбиталей валентных электронов по оси, соединяющей ядра связываемых атомов.

При осевом перекрывании максимум электронной плотности формируемой связи находится на оси, соединяющей два атома. Это наиболее эффективный вид перекрывания, так как при этом взаимодействующие орбитали перекрываются значительной частью своего объёма. Чем больше объём перекрывания, тем прочнее связь. Поэтому σ -связи — наиболее прочные из ковалентных связей.

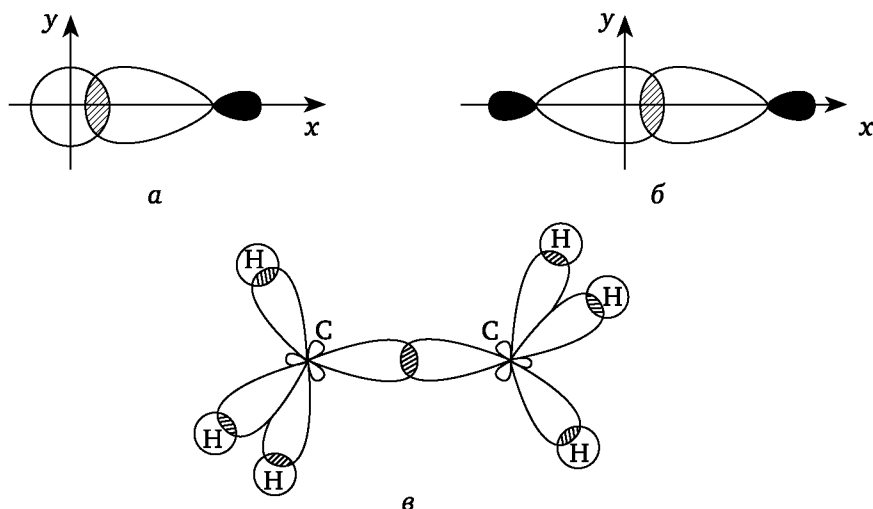
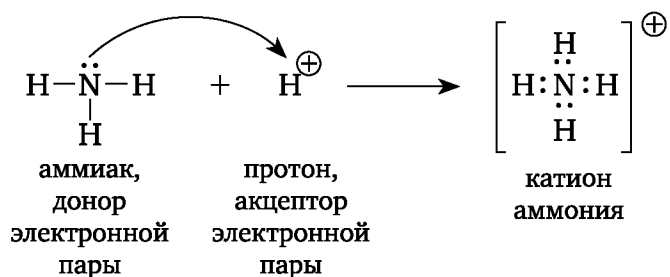


Рис. 4. Формирование C—H и C—C связей в молекуле этана:

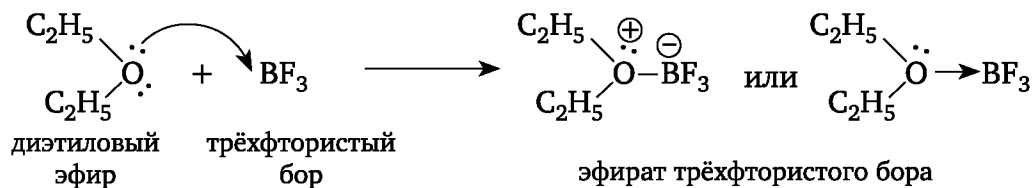
а — перекрывание *s*- и *sp*³-гибридных орбиталей; *б* — перекрывание двух *sp*³-орбиталей; *в* — электронное строение молекулы этана

Мы рассмотрели образование σ -связи по так называемому *обменному* механизму, когда связывающая электронная пара сформировалась за счёт равного электронного вклада (по одному неспаренному электрону на соответствующей орбитали) обоих атомов, между которыми образуется связь. Есть и другая возможность образования двухэлектронной связи — *координационная* или *донорно-акцепторная* связь, являющаяся частным случаем ковалентной связи. Такая связь образуется за счёт электронной пары одного атома (донора) и вакантной орбитали другого (акцептора). Например, при взаимодействии аммиака (атом азота имеет неподелённую электронную пару) с катионом водорода (протоном), у которого нет электронов, но имеется свободная (вакантная) $1s$ -орбиталь:



В образовавшемся катионе аммония все четыре N—H связи являются ковалентными и равноценными, хотя способ их образования неодинаков.

Если образование связи сопровождается возникновением противоположных по знаку зарядов на соседних атомах, то такие связи называются *семиполярными*, представляющими собой гибрид ионной и ковалентной связи:



Атом бора имеет в валентном слое только три электрона и одну вакантную орбиталь. Связь О—В семиполярная. Её обозначают также стрелкой, указывающей направление передачи электронов $\text{O} \rightarrow \text{B}$. В этом случае заряды на атомах не указываются.

Ковалентная связь между двумя атомами может быть образована также двумя или тремя электронными парами. Такие связи называются *кратными*, которые могут быть *двойными* (с участием двух пар электронов) или *тройными* (с участием трёх пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ - и одной π -связи (двойная связь) или одной σ - и двух π -связей (тройная связь).

Рассмотрим физический смысл двойной $\text{C}=\text{C}$ связи в этилене. В предыдущем разделе отмечено, что атомы углерода в этиленовой группировке находятся во втором валентном состоянии, имея для формирования связей с соседними атомами по три sp^2 -гибридных орбитали и по одной p -орбитали. Гибридные орбитали путём линейного перекрывания с валентными орбиталями соседних атомов образуют по три σ -связи (две $\text{C}-\text{H}$ и одну $\text{C}-\text{C}$), находящиеся в одной плоскости и валентным углом, близким к 120° (рис. 5).

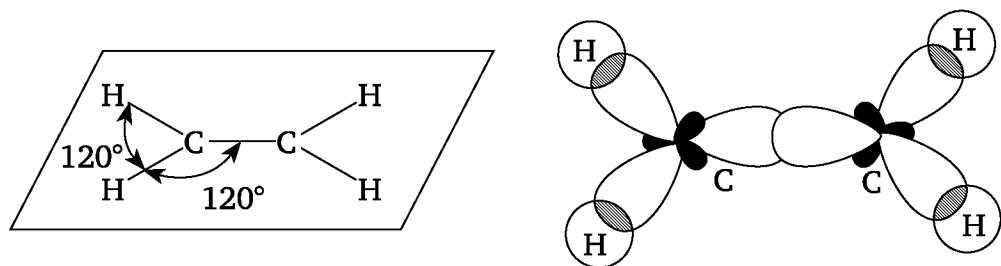


Рис. 5. Схема образования σ -связей в молекуле этилена

Каждый из углеродных атомов в этиленовом фрагменте имеет ещё по одной p -орбитали, не затронутой гибридизацией. Их электронная плотность распределена перпендикулярно пло-

скости σ -связей. Такая ориентация обеспечивает их максимальное удаление от sp^2 -гибридных орбиталей. Взаимно параллельные p -орбитали при взаимодействии (*боковом перекрывании*) образуют π -связь, которая отличается от σ -связи распределением электронной плотности. Образование σ -связи происходит при *осевом* перекрывании гибридных орбиталей, а образование π -связи — при *боковом*. Поэтому электронная плотность π -связи распределяется по обе стороны плоскости σ -связей (рис. 6).

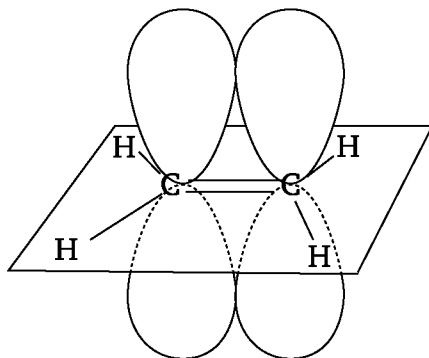


Рис. 6. Схема образования π -связи в молекуле этилена путем бокового перекрывания электронов p -орбиталей

Такое распределение π -электронной плотности приводит к тому, что она более низкая, чем у σ -связи. В результате этого π -связь в молекулах алкенов оказывается менее прочной, чем σ -связи. Образование π -связи способствует сближению атомов углерода. Так, в молекуле этилена расстояние между центрами атомов углерода составляет 0,134 нм, тогда как в молекуле этана оно равно 0,154 нм. Такое различие в масштабе молекулы является значительным.

Ещё одно обстоятельство, достойное быть отмеченным. Вокруг σ -связи допускается свободное вращение фрагментов молекулы с образованием большого количества *поворотных изомеров* (конформеров). π -Связь такого вращения не допускает, так как это требует хотя бы временного разрыва этой связи, и как следствие этого — существование геометрических изомеров у алкенов, допускающих различную ориентацию заместителей относительно плоскости $C=C$ связи (разд. 4.2).

Принципы, изложенные здесь при обсуждении природы кратной $C=C$ связи, можно распространить на кратные $C=O$ и $C=N$ связи, которые часто встречаются в органической химии.

Тройная $C\equiv C$ связь трактуется как сумма одной σ - и двух π -связей. Атом углерода в таком фрагменте молекулы имеет

два атома-партнера, с которыми осуществляется химическая связь. Принимая во внимание различные валентные состояния атома углерода, в данном случае речь идёт о его третьем валентном состоянии (sp -гибридизация, линейная гибридизация) (разд. 5.2). Сформировавшиеся две sp -гибридные орбитали максимальное удаляются друг от друга и образуют две σ -связи с другими атомами под углом 180° , тем самым определяя линейное расположение заместителей в фрагменте $A-C\equiv C-B$.

Две другие p -орбитали, не участвующие в гибридизации, ориентированы перпендикулярно σ -связям и друг к другу. Как выше отмечено, при боковом перекрывании двух p -орбиталей образуется π -связь. Две пары взаимно параллельных p -орбиталей двух атомов углерода, расположенных во взаимно перпендикулярных плоскостях, образуют две π -связи (рис. 7).

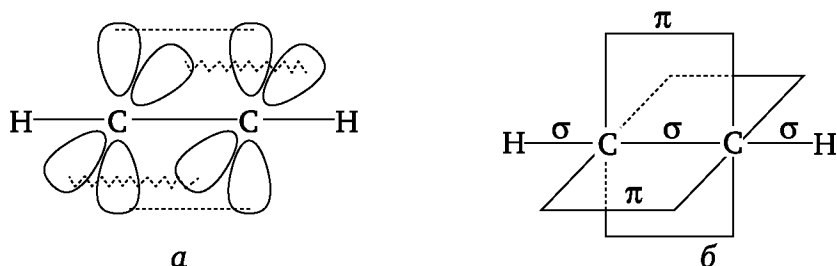


Рис. 7. Схема образования π -орбиталей в молекуле ацетилена:

- а* — попарное боковое перекрывание p -орбиталей;
б — две взаимно перпендикулярные плоскости, в которых происходит образование π -связей

Образование двух π -связей вызывает дальнейшее сближение ядер атомов углерода до $0,120$ нм.

В настоящее время имеются количественные данные по энергиям всех ковалентных связей. Появление дополнительного связывания за счёт появления $C=C$ или $C\equiv C$ связей приводит к росту суммарных энергий этих связей (табл. 6). Однако сделать строгую оценку вклада σ - и π -связей в суммарную энергию $C=C$ связи или σ - и двух π -связей в суммарную энергию $C\equiv C$ связи не представляется возможным. Можно сделать лишь формальную оценку путём вычитания из суммарной энергии кратной связи энергии $C-C$ связи в алканах. Но такая оценка не будет строгой, так как появление дополнительного связывания меняет два параметра — длину связи и характер взаимодействующих гибридных орбиталей.

Рассмотренные принципы участия двух *p*-орбиталей одного и того же атома углерода в образовании дополнительного связывания можно распространить на нитрилы $R-C\equiv N$, а также на кумуленовые структуры типа $C=C=C$ (аллены) и $C=C=O$ (кетены).

5.3.3. Характеристики (параметры) ковалентных связей

Основными характеристиками (параметрами) ковалентных связей, определяющими свойства молекул, являются *длина, энергия, полярность и поляризуемость*.

Длина связи

Длина связи — это равновесное расстояние между центрами атомов, связываемых ковалентной связью.

Половина длины ковалентной связи в симметричной молекуле (например, $Cl-Cl$) называется *ковалентным радиусом*. Так что длину связи можно условно принять как сумму ковалентных радиусов связываемых атомов.

В пределах малых периодов длина связи какого-либо атома с другими уменьшается с увеличением атомного номера элемента (заряда ядра). Внутри группы с увеличением атомного номера длина связи возрастает. Существенное влияние на длину связи оказывает её кратность: чем больше кратность связи, тем она короче (табл. 6).

Длину связи выражают в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) и определяют экспериментально рентгеноструктурным анализом (в твёрдой фазе) или электронографическим методом (в газовой фазе). Длины определённых связей изменяются несущественно, если не очень сильно изменяется электронное окружение этих связей.

Таблица 6

Основные характеристики некоторых ковалентных связей

Связь*	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность μ , Д	Поляризуемость, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}$
H—C (в алканах)	0,111	402—423	0,4	1,7
H—C (в алкенах)	0,110	427—435	0,67	

Связь*	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность μ , Д	Поляризуемость, см ³ ·моль
H—C (в алкинах)	0,106	405	1,07	
H—C (в бензоле)	0,110	424	0,67	
C—C (в алканах)	0,154	347—356	0	1,3
C=C (в бензоле)	0,140	490		—
C=C (в алкенах)	0,134	611—632		4,2
C≡C (в алкинах)	0,120	833—837		5,9
C≡N (в нитрилах)	0,117	854	3,35	4,8
C—O	0,140	356—381	0,9	1,5
H—O	0,096	460—464	1,50	1,7
C=O	0,120	724—757	2,55	3,3
H—S	0,134	340	—	4,8
H—N	0,101	390	1,31	1,8
C—N	0,147	301	0,45	1,6
C—F	0,138	456	1,41	1,4
C—Cl	0,178	330	1,90	6,5
C—Br	0,193	276	1,80	9,4
C—I	0,214	218	1,25	14,6

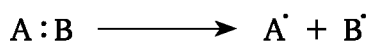
* Первым указан атом, образующий положительный конец диполя.

Энергия связи

Энергия связи — это энергия, требуемая для разрыва ковалентной связи до двух нейтральных атомов.

В соответствии с определением речь идёт о так называемом *гомолитическом* разрыве двухэлектронной связи, в результате

которого каждый из атомов, участвующих в её образовании, сохраняет один электрон:



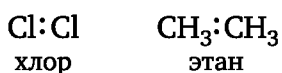
Такой процесс называют *диссоциацией связи*. Энергия, необходимая для разрыва ковалентной связи, количественно равна энергии, выделяющейся при образовании этой связи. Энергия связи является важной количественной характеристикой для каждой связи и в первую очередь определяет её реакционную способность: чем больше энергия связи, тем связь прочнее и тем труднее её разорвать. Молекулы, содержащие прочные химические связи, проявляют низкую реакционную способность. Как правило, самая слабая химическая связь в молекуле является её реакционным центром. Химические превращения начинаются с разрыва именно этой связи.

В органической химии энергия связи обычно выражается в килоджоулях на 1 моль вещества (кДж/моль). Экспериментальное определение энергии химической связи базируется на том факте, что все химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами: выделение энергии при образовании связи и поглощение энергии при её разрушении. Практически энергия химической связи определяется по теплотам образования, сгорания и гидрирования вещества.

Полярность связи

Полярность связи — это смещение общей электронной пары к одному из атомов.

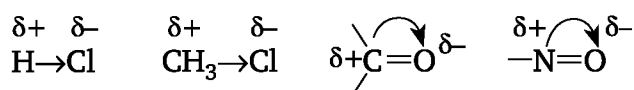
Электронная пара ковалентной связи лишь в редких случаях равномерно распределена между связываемыми атомами. Равномерное распределение электронной плотности по линии ковалентной связи характерно между одинаковыми атомами или их группами, например:



Такие связи принято считать *неполярными*. Связи атома углерода с атомами большинства элементов являются *полярными*, в которых обобществлённая пара электронов смещена в сторону более электроотрицательного атома.

Электроотрицательность — способность атома притягивать электроны собственной электронной оболочки.

Чем больше электроотрицательность элемента (обозначают греческой буквой хи χ), тем сильнее притяжение между ядром и внешними электронами. Различия в электроотрицательностях двух атомов приводят к тому, что плотность электронного облака вокруг одного ядра больше, чем вокруг другого. Один конец связи является относительно отрицательным, другой — относительно положительным. Полярность связи (направление смещения электронной плотности) обозначают стрелками: прямой — для σ -связей и изогнутой — для π -связей.



Символами $\delta+$ и $\delta-$ обозначают частичные заряды на атомах. Такую форму записи смещения электронной плотности в молекулах предложил в 30-х гг. XX в. известный английский химик К. Ингольд.

В оценке относительных электроотрицательностей атомов в органической химии наибольшее распространение получила шкала Полинга (табл. 7).

Таблица 7

Значения относительной электроотрицательности некоторых элементов по Полингу

Группа элементов в таблице Д. И. Менделеева						
I	II	III	IV	V	VI	VII
H 2,1						
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C* 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
						I 2,5

* χ атома углерода зависит от характера гибридизации: C_{sp^3} 2,5, C_{sp^2} 2,8, C_{sp} 3,2.

Обратите внимание, что электроотрицательность (сродство к электрону) элементов в периодической системе увеличивается слева направо в периодах и снизу вверх в группах. Цифровые данные у разных авторов могут незначительно отличаться, однако общая тенденция сохраняется.

Полярность ковалентной связи может быть охарактеризована дипольным моментом μ (мю) — функцией длины связи (r) и заряда (q) на связанных атомах. Полярность измеряется в кулонметрах (Кл·м) и Дебаях (Д):

$$\mu = q \times r, 1 \text{ Д} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$$

В табл. 6 приведены значения дипольных моментов для различных связей и функциональных групп.

Полярность связей непосредственно связана с химическими и физическими свойствами соединений. Полярность связей может привести к полярности молекул и, тем самым, сильно повлиять на температуры плавления и кипения, а также растворимость.

Полярность молекулы можно представить как векторную сумму полярностей отдельных связей. Поэтому наличие полярных связей не всегда приводит к полярности молекулы. Например, все четыре связи C—Cl в четырёххлористом углероде полярны. Однако вследствие симметричности тетраэдрического расположения они компенсируют друг друга (молекула неполярна, $\mu = 0$). В хлористом метиле CH_3Cl полярность связи $\text{C}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$ не компенсируется и дипольный момент молекулы равен 1,86 Д. Таким образом, полярность молекулы зависит не только от полярности отдельных связей, но также и от их направления, т.е. от геометрии молекулы.

Поляризуемость связи

Электронные облака ковалентных связей могут менять свою полярность (поляризоваться) также под действием внешнего электрического (магнитного) поля, химического реагента или растворителя.

Поляризуемость — способность связи к поляризации под действием внешнего магнитного поля, химического реагента или растворителя.

Принципиальное различие между полярностью и поляризуемостью связей состоит в том, что полярность рассматрива-

ется как статическое явление, вызванное постоянным фактором (различной электроотрицательностью связанных атомов), тогда как поляризуемость — явление динамическое, имеющее временный характер.

Увеличение длины связи и ослабление взаимодействия валентных электронов с ядрами связываемых атомов способствует росту поляризуемости. Так, из всех связей углерод-галоген связь C—I является наименее полярной, но в то же время наиболее поляризуемой (табл. 6). Эта связь самая длинная, связывающая электронная пара наиболее слабо удерживается ядрами связываемых атомов и становится наиболее уязвимой к внешним воздействиям. С ростом длины связи увеличивается амплитуда перемещений связывающей электронной пары. Кратные π -связи поляризуются легче, чем σ -связи. Это связано с большей подвижностью электронов π -связи по сравнению с электронами σ -связи.

Итак, все многочисленные химические соединения возникли из ограниченного числа элементов благодаря химическому связыванию. Поэтому вопрос о химической связи в химии является центральным. Выше рассмотрены два основных вида химической связи — ионная и ковалентная, отличающиеся степенью обобществления валентных электронов.

Следует отметить, что даже в случае ионных связей не происходит полного перехода электрона из сферы притяжения одного ядра в сферу притяжения другого. Установлено, что в рассмотренном выше примере с хлоридом натрия катион натрия не имеет целого положительного заряда +1, а только +0,92, соответственно хлорид-анион имеет заряд -0,92.

Если ковалентная связь осуществляется между разными по природе атомами, то она всегда носит частичный ионный характер (*полярная ковалентная связь*). Доля ионного характера тем выше, чем больше различий в природе связываемых атомов.

Органические соединения построены, главным образом, при участии ковалентных связей. *Ковалентная связь — часть структуры органического соединения*, связывающее звено между атомами, входящими в его состав. Поэтому в настоящем пособии основное внимание уделяется ковалентной связи: образование, участие в перераспределении электронной плотности в молекуле, разрыв в ходе химической реакции и образование новой ковалентной связи.

Ковалентные связи, в отличие от ионных, характеризуются *направленностью*, каждый из атомов, связанных этой связью, имеет своих «персональных» партнёров по химическому свя-

зыванию. Соседние ковалентные связи характеризуются определённым *валентным углом*, т.е. ковалентная связь определяет геометрию молекулы, её пространственную структуру.

В последующих главах обсуждается роль ковалентной связи в перераспределении электронной плотности в молекулах, что в конечном итоге сводится к вопросу о их реакционной способности. Затем в общих чертах будет обсуждён ряд вопросов, относящихся к трактовке реакций органических соединений. Продолжим обсуждение свойств ковалентных связей.

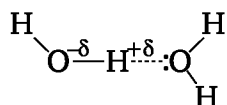
5.3.4. Водородная связь

Кроме сил химического взаимодействия, приводящих к образованию валентных химических связей между атомами (образование молекул), в конденсированной (жидкой) фазе и кристаллах существуют дополнительные силы притяжения между молекулами. Энергия таких взаимодействий, названных межмолекулярными или ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями, на несколько порядков ниже энергии ковалентной связи. Наличие таких взаимодействий принципиально не меняет свойств молекул. Между этими двумя крайними случаями существуют взаимодействия, промежуточные по величине энергии, которые приводят к образованию молекулярных агрегатов, называемых комплексами или ассоциатами. К числу таких ассоциативных взаимодействий принадлежит *водородная связь* (сокращённо Н-связь).

Для соединений, содержащих связи О—Н, N—Н, а также фтористого водорода давно отмечены аномалии: в первую очередь они сильно ассоциированы и имеют аномально завышенные температуры кипения. Именно на путях поиска причин подобных аномалий и родилась концепция водородной связи. Более 90 лет химики разных специализаций (неорганики, органики, физикохимики, биохимики), а также физики и биологи успешно пользуются этой концепцией для обсуждения и научной трактовки экспериментальных результатов (структура, физические и химические свойства веществ и их биологическая активность). Покажем роль Н-связи на примерах из органической химии.

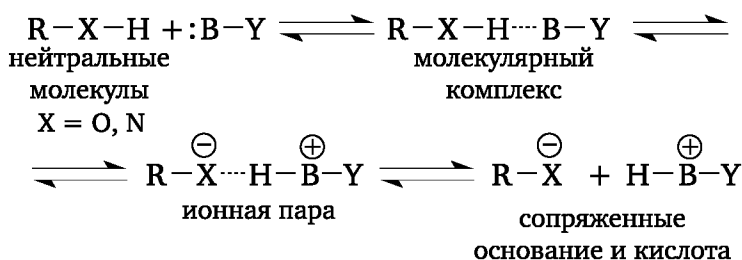
Водородная связь — связь, возникающая между «кислым» атомом водорода и электроотрицательным атомом, содержащим НЭП. Атом водорода становится мостиком между двумя электроотрицательными атомами, с одним из них он связан ковалентной связью, а с другим — электростатическими силами притяжения.

Первую научную трактовку водородной связи дали в 1920 г. в лаборатории Г. Льюиса, основоположника учения о ковалентной связи, автора теории кислот и оснований и плодотворной в органической химии концепции обобщённой электронной пары. Причину особых физических и химических свойств воды объясняли наличием водородной связи, сущность которой состоит во взаимодействии атома водорода одной молекулы с электронной парой атома кислорода другой молекулы. При этом атом водорода становится одновременно связанным с двумя атомами кислорода ковалентной и водородной связью.



За всё последующее время вплоть до наших дней не изменился принципиальный подход к трактовке водородной связи, концепция неподелённого протона осталась незыблемой. Сделаны широкие обобщения по оценке влияния Н-связей на физические и химические свойства веществ. Бутлеровский тезис «структура определяет свойства» раскрывается с учётом возможности образования Н-связи и её вклада в конкретные свойства вещества.

В настоящее время сущность и природа водородной связи рассматриваются с позиций кислотно-основных взаимодействий (см. главу 8). Образование водородной связи наступает при взаимодействии протонодонора (кислота Брёнстеда, электроноакцептора) с протоноакцептором (основанием Брёнстеда, электронодонором). Такое взаимодействие определяет первую стадию переноса протона при протолитических реакциях:



Когда же соединение R—X—H не обладает выраженной кислотностью или при отсутствии соответствующего растворителя, процесс кислотно-основного взаимодействия останавливается на стадии молекулярного комплекса. Вполне уместно допустить, что водородная связь носит частично ковалентный характер.

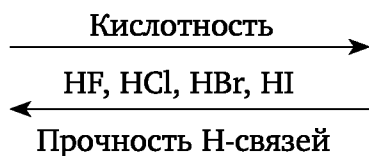
До настоящего времени не появилось единой трактовки водородной связи. Одна из трудностей заложена в природе

главного действующего лица — атома водорода, который не может иметь на внешней оболочке более двух электронов. Поэтому концепция двухкоординированного атома водорода принимается неоднозначно.

Существуют несколько подходов к характеристике водородных связей. Основным критерий — это энергия водородного связывания ($R-X-H\cdots B-Y$), которая зависит как от природы атомов X и B , так и общего строения молекул RXH и BY . Большей частью она составляет 10—30 кДж/моль, но в некоторых случаях может достигать 60—80 кДж/моль и даже выше. По энергетическим характеристикам различают сильные и слабые водородные связи. Энергия образования сильных водородных связей составляет 15—20 кДж/моль и более. К ним относят связи $O-H\cdots O$ в воде, спиртах, карбоновых кислотах, связи $O-H\cdots N$, $N-H\cdots O$ и $N-H\cdots N$ в соединениях, содержащих гидроксильные, амидные и аминные группы (например, в белках). Слабые водородные связи имеют энергию образования менее 15 кДж/моль. Нижним пределом энергии водородной связи является 4—6 кДж/моль, например связи $C-H\cdots O$ в кетонах, эфирах, водных растворах органических соединений.

Наиболее прочные водородные связи образуются в случаях, когда маленький водород (жёсткая кислота) одновременно связан с двумя малыми по размеру сильно электроотрицательными атомами (жесткие основания). Орбитальное соответствие обеспечивает лучшее кислотно-основное взаимодействие и приводит к образованию более прочных водородных связей. Таким образом, образование сильных и слабых водородных связей можно объяснить с позиций концепции жёстких и мягких кислот и оснований (принцип Пирсона, принцип ЖМКО).

Энергия H -связи возрастает с увеличением положительного заряда на атоме водорода связи $X-H$ и с повышением протоноакцепторности атома B (его основности). Хотя образование водородной связи рассматривается с позиций кислотно-основного взаимодействия, однако энергия образования H -комплексов нестрого коррелируется как со шкалой кислотности, так и со шкалой основности. В случае галогеноводородов кислотность и склонность к образованию H -связи находятся в обратной зависимости:



Подобная картина наблюдается и в случае меркаптанов и спиртов. Меркаптаны являются более сильными кислотами, чем спирты, однако более прочные ассоциаты образуют спирты. Причина таких кажущихся аномалий вполне объяснима, если учесть, что кислотность определяется величиной pK_a по результатам полной схемы кислотно-основного взаимодействия (до образования сольватированных ионов), а образование молекулярного комплекса с Н-связью — только первый этап этого процесса, не предусматривающий разрыва связи Х—Н.

Что касается основности органических соединений и их способности принимать участие в образовании Н-связи, то здесь тоже наблюдаются большие различия.

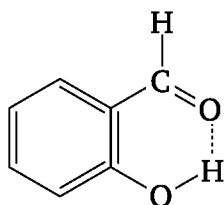
Существенное влияние на образование водородной связи могут оказывать стерические факторы. Например, *орто*-замещённые фенолы менее склонны к самоассоциации, чем соответствующие *мета*- и *пара*-изомеры, полностью отсутствует ассоциация у 2,6-ди-*трет*-бутилфенола. С повышением температуры количество молекулярных комплексов в смеси уменьшается, и они значительно реже встречаются в газовой фазе.

Выше было отмечено, что водородная связь занимает промежуточное положение между истинной (валентной) химической связью и слабым межмолекулярным взаимодействием. К какому из этих типов она ближе? Ответ неоднозначный, так как диапазон колебаний энергий Н-связей довольно широк. Если же речь идёт о сильных водородных связях, способных оказывать существенное влияние на свойства веществ, то они ближе к истинным химическим связям. И это определяется не только довольно высокой энергией Н-связи, но и тем, что она локализована в пространстве, водородный мостик имеет своих «персональных» партнёров. Направление действия водородной связи также фиксировано, хотя и не столь жёстко, как для истинных химических связей.

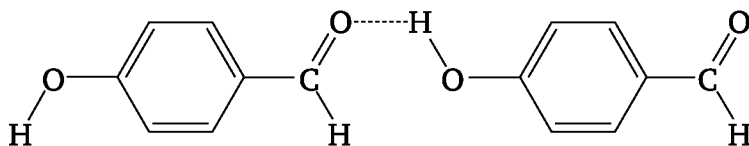
Водородная связь возникает при взаимодействии кислотных Х—Н и основных В групп, принадлежащих одной или разным молекулам. При объединении одинаковых молекул образуются ассоциаты. Объединение разных молекул принято называть молекулярными комплексами (Н-комплексами). Такие взаимодействия составляют самый обширный класс Н-связей, называемых *межмолекулярными* водородными связями. Межмолекулярные взаимодействия не ограничиваются образованием бинарных комплексов, а могут приводить к структурам со множественными связями (вода, фтористый водород, спирты, фенолы, амиды, полипептиды, белки). Межмолекулярные водо-

родные связи могут приводить к образованию цепей, колец или пространственных сеток. Аналогичные образования сохраняются и в кристаллах.

Если Н-связывание наступает в результате взаимодействия кислотного и основного фрагментов внутри одной молекулы, то образующиеся связи называют *внутримолекулярными*. Соединения с такими связями составляют другую большую группу соединений с водородной связью. Естественно, что образование внутримолекулярных водородных связей возможно, если структура молекулы допускает пространственное сближение фрагментов X—H и В до длины водородной связи. Возможность образования внутримолекулярной водородной связи не является препятствием для образования и межмолекулярных водородных связей. В качестве примера рассмотрим изомерные *орто*- и *пара*-гидроксibenзальдегиды. Салициловый альдегид (*орто*-изомер) способен к образованию как внутри-, так и межмолекулярных водородных связей, тогда как для *пара*-изомера положение взаимодействующих групп допускает образование только межмолекулярных водородных связей



внутримолекулярная Н-связь в салициловом альдегиде



межмолекулярная Н-связь в *пара*-гидроксibenзальдегиде

Экспериментально довольно легко отличить внутримолекулярную водородную связь от межмолекулярной. Если спектрально фиксируется образование Н-связей, а признаков ассоциации нет, это верное указание на внутримолекулярный характер водородной связи. Кроме того, межмолекулярная Н-связь (и её спектральное проявление) исчезает при низкой концентрации вещества в нейтральном растворителе, тогда как внутримолекулярная Н-связь в этих условиях сохраняется.

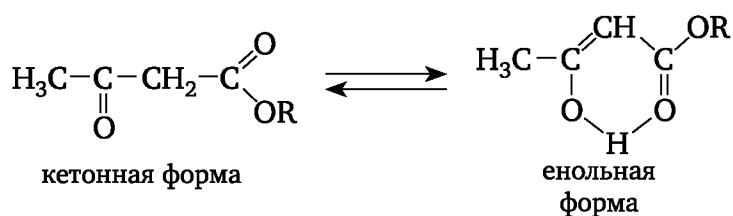
Водородные связи влияют на перераспределение электронной плотности в молекулах, что не может не отразиться на свой-

ствах веществ. В случае слабых водородных связей изменение электронной плотности протекает в основном в пределах фрагмента $X-H\cdots B$. С увеличением энергии водородной связи перераспределение электронной плотности затрагивает все атомы молекул, входящих в молекулярный комплекс, что в конечном итоге приводит к глубоким изменениям физических и химических свойств веществ. На свойства органических соединений оказывают значительное влияние как внутри-, так и межмолекулярные водородные связи. Влияние последних, особенно на физические свойства является более существенным, так как межмолекулярные взаимодействия приводят к увеличению молекулярной массы со всеми вытекающими последствиями.

Теперь попытаемся ориентировочно оценить, насколько широко представлены водородные связи в органической химии. Все органические соединения за самым редким исключением содержат водород, т.е. являются кислотами Брёнстеда, а наиболее часто входящие в их состав элементы-органогены (O, N, S, галогены) содержат неподелённые пары электронов и могут выступать в качестве основных центров. Учитывая отмеченное, можно сказать, что большинство органических соединений потенциально способно к образованию водородных связей. По структурной формуле (природа взаимодействующих групп и их взаимное расположение) можно предсказать силу водородных связей и их характер (внутри- или межмолекулярные). При оценке взаимного влияния атомов в молекулах обязательно учитываются возможность образования водородных связей и их последующее влияние на скорость, механизм и направление реакций. Оценить влияние среды (растворителя) на ход химического процесса часто становится возможным лишь с учётом образования водородных связей. Таким образом, подготовка грамотного химика невозможна без овладения всем комплексом вопросов, связанных с водородной связью.

Рассмотрим несколько наиболее характерных примеров влияния водородных связей на свойства органических соединений. Прежде всего это так называемые прототропные процессы — превращения, связанные с переносом протона. Известно, что енольные структуры (гидроксильная группа находится при углероде с кратной связью $=C-OH$) являются неустойчивыми и в органической химии часто такие формулы берут в квадратные скобки как указание на их нереальность, гипотетичность. В то же время β -дикетоны и другие 1,3-дикарбонильные соединения способны существовать в двух формах:

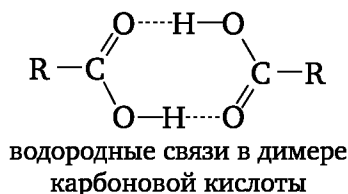
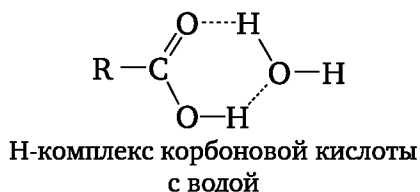
кетонной и енольной. Для ацетоуксусного эфира эти превращения могут быть представлены схемой:



Образование энергетически менее выгодной енольной формы объясняется как формированием системы сопряжённых связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (что всегда является стабилизирующим фактором), так и тем обстоятельством, что между енольным гидроксилом и карбонильным кислородом образуется внутримолекулярная водородная связь, понижающая свободную энергию енольной формы как путём «закрепления» атома водорода у более электроотрицательного элемента, так и в результате удлинения цепи сопряжения (Н-связь включена в круговую цепь сопряжения). С учётом водородных связей не только объясняют реальность енольной структуры, но и количество этой формы в таутомерной системе. На состояние кето-енольного равновесия большое влияние оказывает природа растворителя. Максимальное количество енольной формы отмечается в нейтральных неполярных растворителях (углеводороды). В водных растворах количество енольной формы незначительно, так как вода конкурентно образует с карбонильным кислородом межмолекулярные водородные связи, разрушая стабилизирующие енольную форму внутримолекулярные водородные связи.

Карбоновые кислоты, как и спирты, могут участвовать в образовании Н-связей как в роли Н-доноров, так и Н-акцепторов. В первом случае кислотность снижается, во втором возрастает.

Для карбоновых кислот характерно образование Н-комплексов и ассоциатов псевдоциклической структуры:



Межмолекулярные связи, возникающие между молекулами карбоновых кислот, настолько прочны, что даже в газообразном состоянии димерные структуры частично сохраняются.

Кстати, образование димера карбоновой кислоты помогает дать ответ на давний вопрос, что в большей степени определяет прочность водородной связи — кислотность группы X—H или основность фрагмента В. Уксусная кислота ($pK_a = 4,7$) по кислотности на несколько порядков уступая трихлоруксусной ($pK_a = 0,6$), тем не менее образует более прочный димер. Основность протоноакцептора имеет приоритет перед кислотностью протонодонора.

Не имея возможности остановиться на других примерах влияния водородной связи на свойства органических соединений, приведём таблицу сравнительных характеристик проявления меж- и внутримолекулярных Н-связей (табл. 8).

Образование меж- и внутримолекулярных водородных связей может существенно влиять на ход и скорость химических реакций. К сожалению, несмотря на значительное количество работ, посвящённых этому вопросу, широких обобщений, которые имели бы предсказательную силу, не последовало.

Таблица 8

Сравнительная характеристика проявлений меж- и внутримолекулярных Н-связей

Свойство	Соединение	
	с внутримолекулярной Н-связью	с межмолекулярной Н-связью
Молекулярная масса	Нормальная	Повышена
Молекулярный объем	Понижен	Понижен
Вязкость	Понижена	Повышена
Давление пара	Нормальное	Понижено
Теплопроводность	Нормальная	Повышена
Электропроводность	Нормальная	Может быть высокой, если существует сетка Н-связей
Растворяющая способность	Нормальная	Повышена, если возможно образование Н-связи с растворимым веществом
Температура кипения	Нормальная	Выше нормы
Температура плавления	Нормальная	Выше нормы

Свойство	Соединение	
	с внутримолекулярной Н-связью	с межмолекулярной Н-связью
Диэлектрическая проницаемость	Нормальная	Чаше выше нормы
Дипольный момент	Ниже векторной суммы моментов связей	Выше
Механизм реакций	Часто зависит	Часто зависит
Скорость реакций	Может как увеличиваться, так и уменьшаться	
Линейность Н-связи	Обычно нелинейна	Линейна
Поверхностное натяжение	Понижено	Повышено

В самых общих чертах показано, что скорость реакций может уменьшаться или увеличиваться в зависимости от того, как при образовании Н-связи будет перераспределяться электронная плотность в реакционных центрах молекулы. Такие вопросы, как природа промежуточных продуктов или активированного комплекса, изменение термодинамических функций, влияние соседних групп, не получили должного развития. Более определённо дана оценка роли растворителя.

Известно много эмпирических подходов. Так, в реакциях алкилирования соединений, содержащих связи $O-H$, $S-H$, $N-H$, введение в реакционную среду фторида калия (фторид-анион F^- является самым эффективным протоноакцептором) значительно увеличивает скорости реакций и выходы продуктов алкилирования. Большая роль водородным связям отводится в реакциях, проводимых в растворителях, способных образовывать Н-связи как с исходными соединениями, так и с продуктами их взаимодействия.

Представленная информация о водородной связи указывает на её широкую распространённость и многообразие условий, в которых она может возникать. Описание природы Н-связей является менее строгим, чем, например, трактовка валентных химических связей. Не существует даже общепринятого определения Н-связей. В то же время реальное существование водородных связей и их способность влиять на структуру и свойства веществ общепризнаны и давно приняты на вооружение химиками-практиками.

Роль водородных связей в живой материи определяется не только тем, что без Н-связей нельзя себе представить структуру белков (носителей жизни) или двойную спираль нуклеиновых кислот. Без водородных связей совершенно иными были бы физические и химические свойства самого распространённого вещества на Земле — воды, в которой и зародилась жизнь.

Глава 6

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из положений теории химического строения А. М. Бутлерова является учение о взаимном влиянии атомов в молекуле. Десятки лет не было научного объяснения экспериментально установленным фактам. С появлением электронных представлений о природе химической связи стало возможным установить механизм взаимного влияния атомов в молекулах и даже его предсказать на основе структурной формулы вещества. Познавание сущности взаимного влияния атомов в молекулах базируется на представлениях об электронных эффектах отдельных функциональных групп и их взаимодействии.

Молекула в целом является электронейтральным структурным образованием. Однако электронная плотность в ней распределена не равномерно. За счёт перераспределения электронной плотности в молекуле образуются участки (отдельные атомы), на которых она имеет повышенное или пониженное значение. Ещё в 30-х гг. XX в. выдающийся английский химик К. Ингольд разработал теорию электронных смещений в молекулах органических соединений и на её основе предложил электронографические формулы. В таких формулах атомы с повышенной или пониженной электронной плотностью предлагалось указывать с помощью знаков δ^- и δ^+ , указывающих на возникновение на этих атомах частичных (дробных) зарядов. Именно такие атомы в молекулах являются *реакционными центрами* — мишенями для атаки соответственно электрофильными и нуклеофильными реагентами.

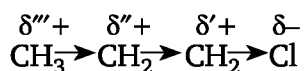
При рассмотрении природы ковалентной связи отмечалось, что большинство связей в органических соединениях являются полярными, и были вскрыты причины их полярности. Распределение электронной плотности в молекулах обусловлено

двумя электронными эффектами — индуктивным (для всех органических молекул, содержащих полярные связи) и мезомерным (для молекул, содержащих π -связи и некоторые другие структурные фрагменты).

6.1. Индуктивный (индукционный) эффект

Индуктивный эффект (I-эффект) — это смещение электронной плотности в молекулах по цепи σ -связей вследствие различной электроотрицательности атомов и их взаимного влияния.

Смещение электронной плотности в направлении более электроотрицательного элемента приводит к образованию диполя, который не локализуется только в пределах этой связи, а вызывает соответствующие смещения (только менее значимые) и в соседних связях. Например, в случае 1-хлорпропана самой полярной связью является $C-Cl$. Возникновение диполя $C^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$ вызывает дальнейшие смещения электронной плотности по цепи $C-C$ связей с образованием частичных дробных зарядов на втором и третьем атомах углерода:

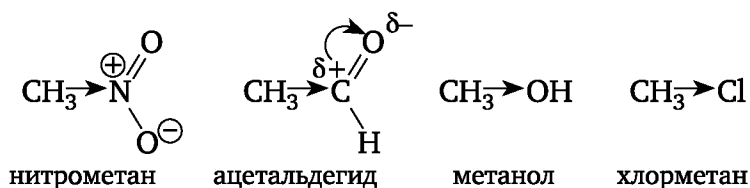


Самый большой дефицит электронной плотности будет на первом атоме углерода и далее убывает по мере удаления от электроотрицательного атома. Индуктивный эффект быстро затухает по цепи и далее четырёх-пяти связей практически не передаётся. Так как молекула электронейтральна, то сумма всех дробных зарядов с учётом их знака равна нулю.

Силу индуктивного эффекта функциональных групп и атомов оценивают, сравнивая её с индуктивным эффектом группы, которую принимают за стандарт. В качественных оценках за стандарт принимают атом водорода. Количественно силу индуктивного эффекта различных групп оценивают по сравнению с метильной группой, которую принимают за стандарт.

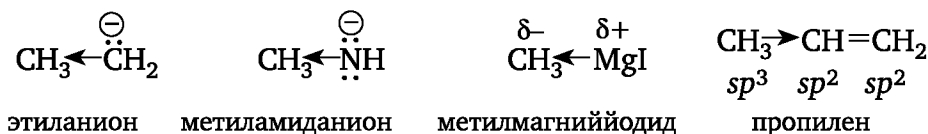
Заместители (атомы или их группы), оттягивающие электроны σ -связи на себя сильнее по сравнению со стандартом, называют *электроноакцепторными*. Их индуктивный эффект обозначается символом $-I$ и называется отрицательным. $-I$ -Эффект проявляют атомы, имеющие полный или частичный положительный заряд, и более электроотрицательные, чем

углерод (их всего пять: N, O, F, Cl, Br), например, в приведенных соединениях:

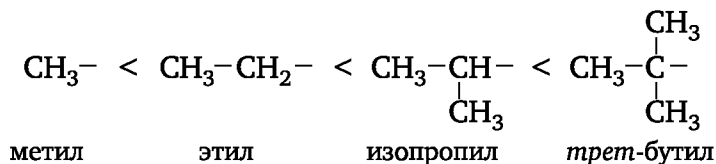


Группы NO_2 , CHO , OH и Cl проявляют $-I$ -эффект относительно CH_3 -группы. К электроноакцепторным относят также группы COOH , COOR и CN .

Заместители, вызывающие смещение электронов σ -связи к углероду (отталкивающие электроны от себя), называются *электронодонорными*. Их индуктивный эффект обозначается символом $+I$ и называется положительным. $+I$ -Эффект проявляют атомы, несущие полный отрицательный заряд, металлы и алкильные группы, например:

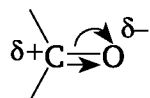


Фрагменты CH_2^- в этиланионе, NH^- в метиламиданионе, Mg в метилмагниййодиде и группа CH_3 в пропилене проявляют $+I$ -эффект. В последнем примере атом углерода $\text{C}(sp^3)$ выступает электронодонором по отношению к атому углерода $\text{C}(sp^2)$, что согласуется с различной электроотрицательностью атома углерода в соответствующих валентных состояниях. $+I$ -Эффект алкильных групп возрастает в ряду:

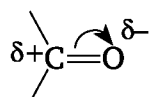


т.е. с переходом от первичного к вторичному и третичному атому углерода.

Полярными могут быть не только простые σ -связи, но и кратные π -связи. В случае кратных связей атома углерода с другими элементами (O, N), способными к образованию π -связей, полярность таких связей достигается за счёт поляризации как σ -, так и π -связи. Поляризацию показывают соответственно прямой стрелкой \rightarrow для σ -связи и изогнутой \curvearrowright для π -связи.



π -Связи проявляют значительно большую склонность к поляризации диффузного электронного облака по сравнению с σ -связью. В полярность карбонильной группы более весомый вклад вносит поляризация π -связи. Поэтому обычно ограничиваются указанием на её поляризацию:



Сильное смещение электронной плотности в карбонильной группе к атому кислорода можно представить также набором нескольких предельных (резонансных) структур:



Если бы такое смещение электронной плотности от атома углерода к атому кислорода было полным, то атом углерода оказался бы окружённым шестью электронами (незаполненная электронная оболочка) и приобрёл бы положительный заряд. Атом кислорода приобрёл бы отрицательный заряд, но остался бы окружённым электронным октетом. Атом углерода с незаполненной электронной оболочкой (карбокатионный центр) стремится её заполнить за счёт анионного фрагмента молекулы. Стрелка \longleftrightarrow с двумя острыми концами (знак резонанса), стоящая между двумя структурами, называемыми *предельными* или *резонансными*, означает, что реальное распределение электронной плотности соответствует резонансному гибриду — среднему между этими структурами (*мезомерная структура*). Атом углерода испытывает значительный электронный дефицит (показано $\delta+$). Поэтому карбонильная группа способна выступать в качестве акцептора электронов.

Теперь представим карбонильную группу в качестве заместителя в органической молекуле. Если эта группа связана с насыщенным атомом углерода (sp^3 -гибридный), то она является электроноакцепторным заместителем ($-I$ -эффект), вызывающим сильную поляризацию ближайшей C—C связи с частичной поляризацией последующих σ -связей.

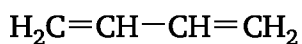
6.2. Мезомерный эффект

Мезомерный эффект (эффект сопряжения, резонансный эффект) — вид взаимного влияния атомов в молекуле или ионе, заключающийся во взаимодействии π -орбиталей кратных связей с p - или π -орбиталями заместителя.

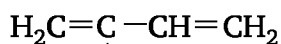
Прежде чем излагать сущность мезомерного эффекта, рассмотрим вопрос о *локализованных* и *делокализованных* ковалентных связях, а также *сопряжённых системах*. Ковалентные связи, в которых связывающая электронная пара находится в поле притяжения двух ядер атомов, между которыми осуществляется связь, называются локализованными. К ним относятся все σ -связи и изолированные π -связи.

Связи, в которых связывающая электронная пара находится в поле притяжения трёх и более ядер атомов, называют делокализованными. Делокализованные ковалентные связи встречаются в так называемых сопряжённых системах. Сопряжёнными называют структуры с чередующимися σ - и π -связями и структуры, в которых рядом с π -связью находятся атомы с неподелёнными электронными парами.

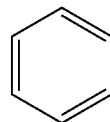
Ниже приведены примеры соединений с сопряжёнными связями: бутадиен-1,3, изопрен, бензол, винилэтиловый эфир, винилхлорид, фенол, анилин, нитробензол, бензальдегид:



бутадиен-1,3



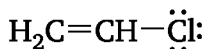
изопропен



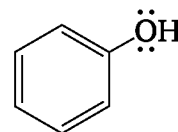
бензол



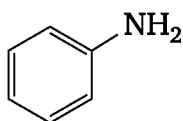
винилэтиловый
эфир



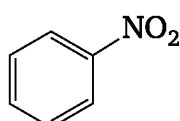
винилхлорид



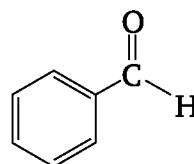
фенол



анилин

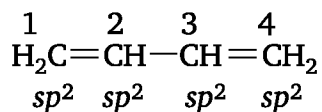


нитробензол



бензальдегид

Своеобразие сопряжённой структуры рассмотрим на примере бутадиена 1,3.



В молекуле бутадиена все атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация). Сопряжённый диен — это не просто дважды алкен, а особая структура с *общей* π -системой. После образования двух π -связей в положениях 1,2 и 3,4 все σ -связи, т.е. все атомы этой структуры лежат в одной плоскости, а π -связи располагаются перпендикулярно этой плоскости. При такой геометрии двух π -связей допускается частичное боковое перекрывание p -орбиталей второго и третьего атомов углерода (рис. 8).

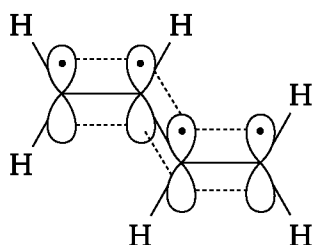
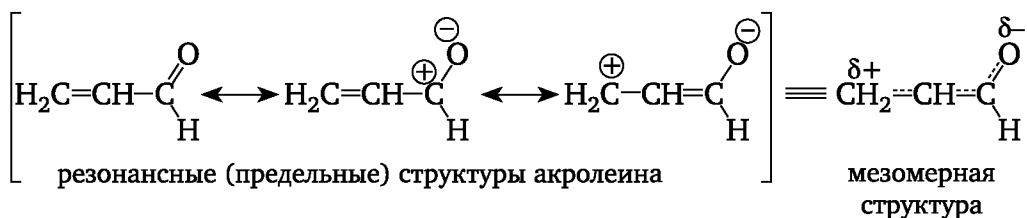


Рис. 8. Сопряжение двойных связей в молекуле бутадиена-1,3

Образование общей π -системы, охватывающей четыре атома углерода, приводит к удлинению связей $\text{C}_1\text{—C}_2$ и $\text{C}_3\text{—C}_4$ и к укорачиванию связи $\text{C}_2\text{—C}_3$. Две π -связи в такой системе ведут себя как *единое целое*, что проявляется в особых свойствах — в присоединении и полимеризации в 1,4-положение.

Выше рассмотрен пример, когда карбонильная группа, связанная с насыщенным атомом углерода, характеризуется $-I$ -эффектом. Теперь рассмотрим пример, когда карбонильная группа является частью сопряжённой системы. Если карбонильная группа связана с атомом углерода второго валентного состояния (sp^2 -гибридный), то образуется сопряжённая система кратных связей, в которой p -орбитали связи $\text{C}=\text{O}$ могут непосредственно взаимодействовать (боковое перекрывание) с орбиталями π -связи $\text{C}=\text{C}$. В такой структуре $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связи выступают не как изолированные фрагменты сложной молекулы, а как единая (сопряжённая) система с делокализованной электронной плотностью.

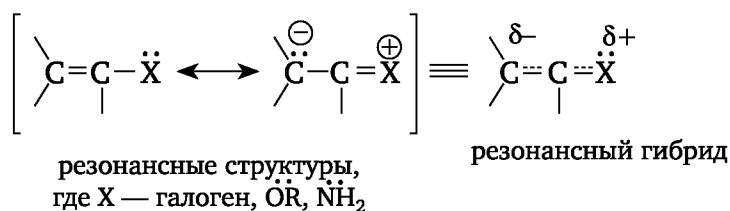
Примером такой системы является простейший непредельный альдегид — акролеин. Ниже в квадратных скобках представлены три резонансных структуры акролеина, а справа их гибрид — мезомерная структура:



Из последней структуры видно, что углерод полярной карбонильной группы свой дефицит электронной плотности восполняет за счёт соседней π -связи, перенося положительный заряд на концевой атом углерода — конечный атом сопряжённой цепи.

Аналогично индуктивному эффекту мезомерный эффект также может быть положительным и отрицательным. Из рассмотренного примера с акролеином следует, что карбонильная группа является акцептором электронов — обладает *отрицательным мезомерным эффектом* ($-M$ -эффект). Подобно карбонильной, отрицательным мезомерным эффектом обладают цианогруппа, нитрогруппа и некоторые другие. Кстати, эти же группы обладают и отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффектом).

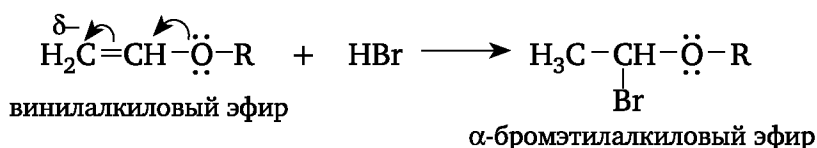
Заместители, способные к полной или частичной передаче пары электронов в сопряжённую систему, обладают *положительным мезомерным эффектом* ($+M$ -эффект). К таким заместителям в первую очередь следует отнести атомы с неподелёнными электронными парами:



В таких соединениях индуктивный и мезомерный эффекты действуют в противоположных направлениях. Сила этих эффектов зависит от электроотрицательности атомов ($-I$ -эффект) и от способности p -электронов к делокализации ($+M$ -эффект). В динамике (в процессе химического превращения) определяющим фактором является влияние M -эффекта.

Примерами, когда индуктивный и мезомерный эффекты имеют противоположную направленность, могут служить винилалкиловые эфиры, в которых алкоксигруппа OR по отношению к соседней $\text{C}=\text{C}$ связи проявляет $-I$ и $+M$ -эффекты. Приоритет $+M$ -эффекта определяет присоединение электро-

фильных реагентов по C=C связи в соответствии с правилом Марковникова:



По сумме двух эффектов алкоксигруппа при C=C связи выступает в качестве электронодонорного заместителя. В итоге концевой атом углерода (более гидрированный) будет иметь более высокую электронную плотность, что и определяет ориентацию присоединения.

К аналогичному итоговому результату приходим, если будем учитывать не распределение электронной плотности в исходной молекуле до реакции (статический фактор), а примем во внимание, что реакции протекают в направлении образования наиболее устойчивых промежуточных продуктов (глава 7). Первоначально образующиеся в этих реакциях карбокатионы лучшим образом стабилизируются рядом расположенным электронодонорным заместителем (динамический фактор), т.е. и в этом случае приходится учитывать роль электронных эффектов.

Довольно часто приходится оценивать влияние заместителя в ароматическом ядре, характеризующегося $-I$ и $+M$ -эффектами (фенолы, ароматические амины), на направление ароматического замещения (правила замещения в ароматическом ядре). И в данном случае соблюдается приоритет $+M$ -эффекта.

В отличие от индуктивного эффекта, который быстро затухает по цепи, мезомерный эффект может охватывать очень длинные цепи и передаваться без ослабления. Естественно, что при этом должны соблюдаться определённые условия. А именно: цепь сопряжения не должна содержать насыщенных атомов углерода (барьер на пути сопряжения). Это означает, что каждый из атомов цепи сопряжения должен иметь негибридизованные p -орбитали. Только такие условия могут обеспечить образование единой π -электронной системы. Наилучшим образом p -электронные облака, образующие π -связи, взаимодействуют, когда их оси параллельны. Из этого следует, что сопряжение наиболее чётко проявляется в плоских молекулах.

В настоящее время электронные эффекты получили вполне конкретные количественные характеристики. Делокализация электронной плотности является стабилизирующим фактором, так как понижает свободную энергию. Энергию сопряжения можно определить экспериментально методами термодимии.

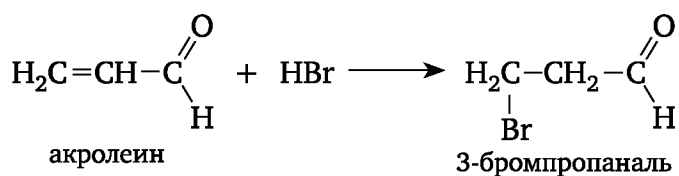
Электронные эффекты могут проявляться как в нереагирующей молекуле, так и в процессе химической реакции. Их соответственно называют *статическими* и *динамическими*. Более существенную роль играют динамические эффекты, которые путём перераспределения электронной плотности влияют на стабилизацию переходного состояния и промежуточных активных частиц.

Анализируя нейтральную молекулу с учётом её конкретной структуры и имея общие представления об электронных смещениях, мы можем определить наиболее полярные связи, а также атомы с повышенной или пониженной электронной плотностью. Это будут реакционные центры молекулы. Оценивая возможность образования промежуточных активных частиц в ходе химической реакции (радикалов или ионов), мы учитываем возможность их стабилизации за счёт делокализации неспаренного электрона в случае радикала или заряда — в случае ионов. И эту работу мы выполняем, оперируя понятиями электронных эффектов.

Подведём определённый итог по рассмотренному материалу об электронных эффектах. В молекулах органических соединений в зависимости от их структуры в перераспределении электронной плотности принимают участие два основных электронных эффекта: индуктивный — во всех молекулах, содержащих хотя бы одну полярную связь, и мезомерный — для соединений, содержащих определённый набор структурных признаков, допускающих боковое перекрывание взаимодействующих орбиталей заместителя и π -связи.

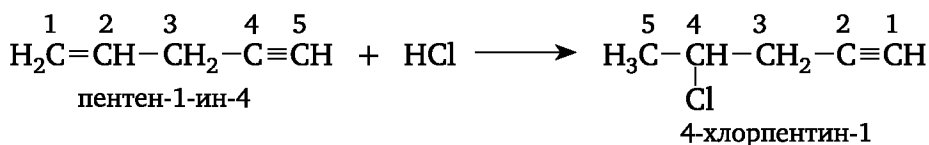
Оба эффекта могут проявлять как электронодонорный, так и электроноакцепторный характер. Если в молекуле один фрагмент характеризуется электроноакцепторным характером по отношению к другому, то последний по отношению к первому проявляет противоположный эффект.

Выше был рассмотрен $-M$ -эффект карбонильной группы в молекуле акролеина. Как это отразится на конкретных свойствах $C=C$ и $C=O$ связей? Понижение электронной плотности в составе $C=C$ связи снижает её активность в реакциях с электрофильными реагентами. А поляризация в направлении карбонильной группы приводит к тому, что присоединение по ней будет протекать против правила Марковникова:

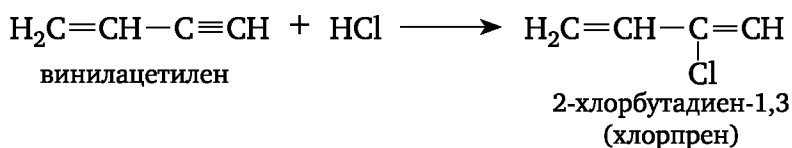


А С=С связь будет влиять на химическую активность карбонильной группы? Активность карбонильной группы определяется величиной заряда на карбонильном атоме углерода (нуклеофильное присоединение). Подача электронной плотности от С=С связи на углерод карбонильной группы гасит этот заряд и снижает её химическую активность. Таким образом, в рассмотренном примере произошла взаимная дезактивация двух реакционных центров.

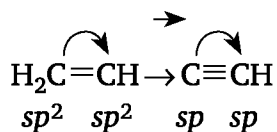
Рассмотрим ещё один пример, иллюстрирующий роль сопряжения в оценке реакционных центров молекулы. Известно, что двойная С=С и тройная С≡С связи вступают в реакции присоединения с галогеноводородами. Причём С=С связь в эти реакции вступает активнее, что объясняется большей подвижностью электронов двойной связи из-за более слабого их притягивания атомами углерода sp^2 -гибридизации по сравнению с атомами углерода sp -гибридизации в составе тройной связи. Например, при гидрохлорировании пентен-1-ина-4 одним молем реагента образуется 4-хлорпентин-1.



В случае гидрохлорирования винилацетилена присоединение протекает по тройной связи:



В чём же причина различной химической активности С=С и С≡С связей в рассмотренных примерах? В первом случае С=С и С≡С связи занимают изолированное положение (между ними находится CH_2 -группа с насыщенным атомом углерода, являющаяся барьером на пути сопряжения). В случае винилацетилена С=С и С≡С связи находятся в сопряжённом положении и оказывают друг на друга сильное взаимное влияние. Смещение электронной плотности в этой системе направлено в сторону фрагмента с более электроотрицательными атомами углерода (см. табл. 7). Этинильный фрагмент по отношению к винильному выступает в качестве электроотрицательного заместителя. Значит, винильный радикал в этой структуре выступает в качестве электронодонора (+I- и +M-эффекты).



Соответственно, этинильный фрагмент в этой структуре характеризуется $-I$ - и $-M$ -эффектами.

Взаимное влияние атомов в молекулах — одно из основных положений теории химического строения. Оно реализуется через электронные эффекты. Химия — наука экспериментальная. Каждый новый экспериментальный факт обсуждается с учётом перераспределения электронной плотности. А последнее осуществляется через электронные эффекты.

В заключение отметим, что, кроме электронных факторов, в ряде случаев приходится принимать во внимание роль *стерических (пространственных) факторов* — насколько тот или иной атом в молекуле доступен для атаки конкретным реагентом.

Глава 7

РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Химию определяют как науку о веществах и их превращениях. Однако не всем аспектам этого определения уделяется достаточное внимание в учебной литературе. На этапе начальной химической подготовки (школьное образование) основное внимание уделяется строению вещества (статическая химия). Вопросам же превращения (вторая часть определения химии), т.е. химическим реакциям, уделяется значительно меньше внимания. Вопрос не в том, что в учебниках мало приводится химических реакций. Их приведено много, но в основном в виде схем возможных превращений (исходные вещества → продукты реакции). Не уделяется достаточно внимания их систематизации, описанию хода реакции по стадиям, вскрытию движущих сил протекающих процессов, освещению факторов, влияющих на ход химических реакций, и возможности ими управлять.

Перечень указанных вопросов в совокупности называют *механизмом* химической реакции. А так как органическая химия является *структурной* химией, то обсуждение любого вопроса основывается на структурных принципах.

Химической реакцией называют процесс разрыва одних (старых) и образование других (новых) химических связей. Химическая реакция — это процесс перераспределения химических связей (или валентных электронов).

В этой главе будут обсуждены общие закономерности протекания химических реакций, позволяющие осознанно подойти к их пониманию.

Автор ряда учебников по органической химии, широко используемых во многих странах (в том числе и в России), Питер Сайкс отмечал, что понять кажущуюся бесконечную сложность органической химии можно с помощью трёх аксиом:

- существуют только три типа реакций — замещение, присоединение и элиминирование;
 - в этих реакциях существуют только три типа реагентов — нуклеофилы, электрофилы и радикалы;
 - существуют только два типа факторов, оказывающих влияние на ход химического процесса, — электронные и стерические.
- Эти принципы автор старался по возможности реализовать в предлагаемом пособии.

7.1. Классификация органических реакций

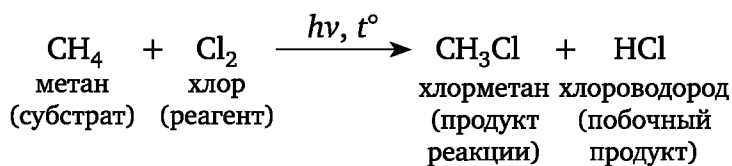
Органические реакции можно классифицировать по двум основным признакам:

- по типу превращения (по направлению);
- по характеру разрыва связи в исходной молекуле (субстрате).

По типу превращения исходного соединения (субстрата) различают следующие реакции.

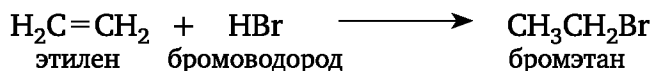
Замещение (символ *S* от английского «*substitution*» — замещение) — реакция, в ходе которой атом водорода или функциональная группа в органической молекуле замещается на другую группу.

Исходные соединения в органических реакциях называют *реагентами*, а образующиеся соединения — *продуктами*. Для удобства один из реагентов принято называть *субстратом*, а другой — *атакующим реагентом*. Как правило, субстрат имеет более сложное строение, атакующий реагент часто имеет неорганическую природу. Символами над стрелкой кратко обозначают условия, требуемые для проведения реакции.



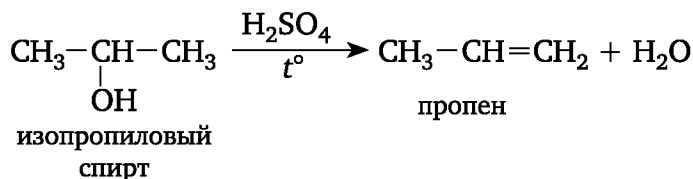
Реакции замещения атома водорода часто называют по вступающей функциональной группе. Приведённую выше реакцию называют *реакцией хлорирования*.

Присоединение (символ *A* от английского «*addition*» — присоединение) — реакция, в ходе которой реагент присоединяется по кратной связи ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$) молекулы субстрата:



Реакция протекает без потери атомов реагирующих молекул. Реакции этого типа называют по присоединяющемуся реагенту (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация и др.)

Элиминирование (символ *E* от английского «*elimination*» — элиминирование, отщепление) — реакция, в ходе которой от субстрата отщепляется молекула или частица (вода, галогенводород и т.д.):

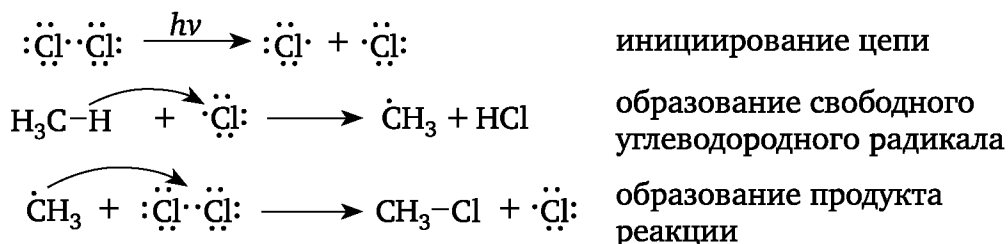


Элиминирование — основной путь образования кратных связей в органических молекулах.

Несмотря на многообразие химических превращений органических соединений, все эти процессы могут быть представлены всего лишь тремя типами органических реакций (*S*, *A*, *E*). В органической химии часто встречаются перегруппировки, представляющие собой многостадийный процесс, в котором с различной очередностью протекают реакции *S*, *A*, *E*. Конечный продукт является итоговым результатом нескольких последовательно протекающих реакций.

По характеру разрыва связи в исходной молекуле (субстрате) органические реакции бывают гомолитические (радикальные) и гетеролитические (ионные).

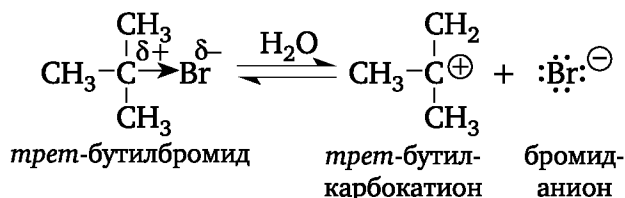
Радикальные реакции характеризуются гомолитическим разрывом ковалентных связей в исходной молекуле и образованием радикалов — нейтральных частиц, содержащих неспаренные электроны. Такой разрыв характерен для неполярных или малополярных ковалентных связей. Активируют такие процессы облучение ($h\nu$), повышенная температура (t°) или давление (p).



Углеводородные радикалы являются нейтральными частицами. Их электронная природа и реакционная способность

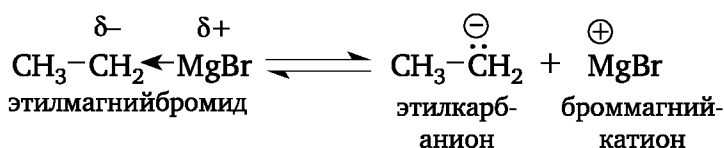
будут рассмотрены ниже. Представленная выше реакция является реакцией замещения по типу превращения (направлению) и радикальной по характеру разрыва связи в исходной молекуле — реакцией *радикального замещения* (символическое обозначение S_R)

Ионные реакции характеризуются гетеролитическим (ионным) разрывом ковалентной связи в субстрате. При этом связывающая электронная пара остаётся у одного из участников связи (обычно у более электроотрицательного атома).



Гетеролитический разрыв связи характерен для полярных и легко поляризуемых связей. Ему способствуют полярные растворители. Заряженную частицу, имеющую вакантную *p*-орбиталь на атоме углерода, называют **карбокатионом**.

Если в результате гетеролитического разрыва связи электронная пара останется у атома углерода, то заряженную частицу, содержащую неподелённую электронную пару на атоме углерода, называют **карбанионом**.



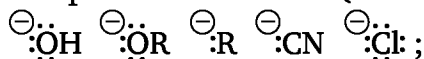
В ионных реакциях реагенты в зависимости от способности предоставлять или принимать электронную пару с последующим образованием ковалентной связи классифицируют на **нуклеофильные** и **электрофильные**.

Реагенты, способные предоставлять пару электронов на образование связи с углеродом субстрата называются **нуклеофильными** или **нуклеофилами**.

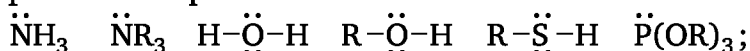
Реагенты, имеющие вакантную орбиталь и образующие связь с углеродом за счет электронов углерода субстрата, называются **электрофильными** или **электрофилами**.

Нуклеофильными реагентами (символическое обозначение Nu) могут быть:

— отрицательно заряженные ионы (ионные нуклеофилы)



— нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподеленными парами электронов



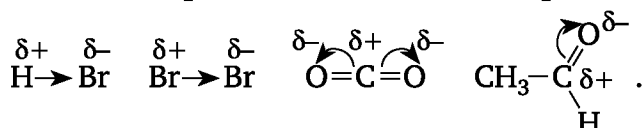
— молекулы, содержащие π -электроны: алкены, ароматические углеводороды.

Электрофильными реагентами (символическое обозначение E) могут быть:

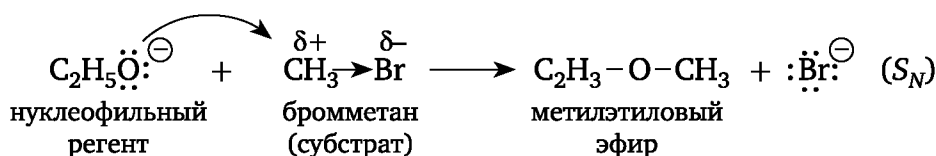
— положительно заряженные ионы



— положительно заряженные атомы нейтральной молекулы

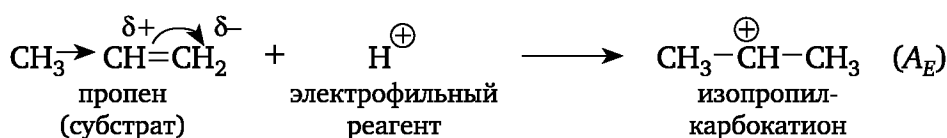


Характер реагента — радикальный, нуклеофильный и электрофильный — позволяет уточнить классификацию реакций по направлению. Например:



По характеру реагента — реакция нуклеофильная. По направлению — реакция замещения. С учётом двух признаков — реакция нуклеофильного замещения, символическое обозначение — S_N .

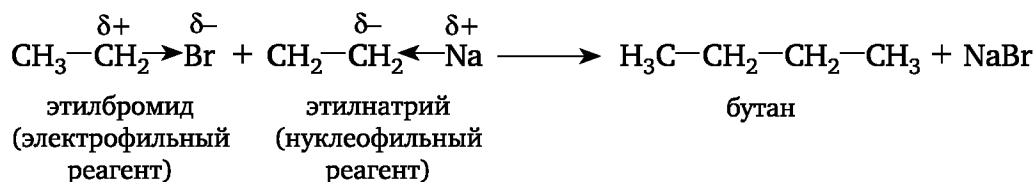
Другой пример:



По характеру реагента — реакция электрофильная. По направлению — реакция присоединения. С учётом двух признаков — реакция электрофильного присоединения, символическое обозначение — A_E .

Аналогичным образом можно представить реакции S_R , A_R , A_N , S_E .

Когда реагируют две органические молекулы не всегда однозначно можно охарактеризовать реакцию по характеру реагента. Например, взаимодействие этилбромид с этилнатрием (вторая стадия реакции Вюрца — Шорыгина) приводит к образованию углеводорода бутана:



В зависимости от того, какое из исходных соединений примем за реагент, реакцию можно назвать как электрофильным, так и нуклеофильным замещением. Приняв в качестве реагента более реакционноспособное соединение (в данном случае этилнатрий), приведённую выше реакцию следует отнести к нуклеофильному замещению (S_N).

7.2. Промежуточные активные частицы в органических реакциях

Промежуточные частицы (интермедиаты), образующиеся в химических реакциях, занимают центральное место при описании механизмов органических реакций.

Оценка реакционной способности молекулы учитывает возможность образования промежуточных соединений, их относительной устойчивости и возможность к дальнейшим превращениям.

Природа промежуточных частиц определяется механизмом реакции. В гомолитических реакциях такими частицами являются свободные радикалы, в ионных реакциях — карбокатионы и карбанионы. Мы ограничимся характеристикой только углеродцентрированных частиц как наиболее часто встречающихся и определяющих химию углерода (табл. 9).

Таблица 9

Типы промежуточных частиц (интермедиатов)

Структура*	Название	Число электронов на внешнем уровне
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}\cdot \\ \\ \text{R} \end{array} $	Радикал	7
$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}^{\oplus} \\ \\ \text{R} \end{array} $	Карбокатион	6

Структура*	Название	Число электронов на внешнем уровне
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{C}:\ominus \\ \\ \text{R} \end{array}$	Карбанион	8

* R — любой моновалентный атом или группа атомов.

7.2.1. Радикалы

Атом или группа атомов, имеющие неспаренный электрон, называются **свободным радикалом**.

Один из основных путей образования интермедиатов радикальной природы — гомолитическое расщепление простых или кратных связей в молекуле. Атом углерода в углеводородном свободном радикале содержит во внешнем электронном слое, кроме обобществлённых, ещё один неспаренный электрон. Углеродный атом, выступающий в роли радикального центра, имеет неустойчивую электронную оболочку недостроенного октета. Этим определяется высокая реакционная способность свободных радикалов. Они возникают в процессе реакций и являются короткоживущими частицами. По экспериментальным данным продолжительность их жизни составляет сотые и тысячные доли секунды.

Установлено, что свободные радикалы имеют плоскую структуру. А это указывает на то, что атом углерода с неспаренным электроном находится во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация) (рис. 9).



Рис. 9. Атомно-орбитальная модель радикала XYZC

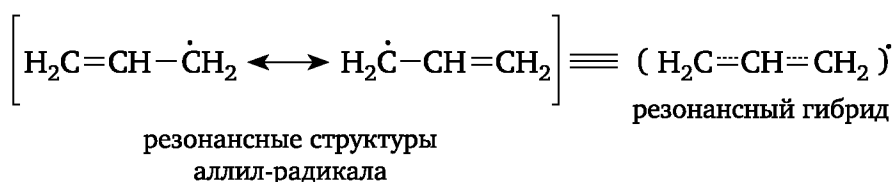
Три sp^2 -гибридные орбитали образуют ковалентные связи с заместителями X, Y и Z. Неспаренный электрон находится на негибридизованной (чистой) p -орбитали. В радикальных частицах неспаренный электрон может быть локализован на одном атоме или делокализован на нескольких атомах

(в сопряжённых системах). Относительная устойчивость свободных радикалов определяется способностью к делокализации неспаренного электрона и снижается в ряду:

третичный > вторичный > первичный > метильный

В таком же порядке они располагаются по лёгкости образования. Чем устойчивее свободный радикал, тем легче он образуется. Устойчивость радикалов определяет ориентацию и реакционную способность во многих реакциях, в которых образуются свободные радикалы.

Высокую стабилизацию аллильного и бензильного радикалов объясняют делокализацией неспаренного электрона за счёт взаимодействия (боковое перекрывание, сопряжение) *p*-орбитали неспаренного электрона с *p*-орбиталями соседней связи.



Аналогичным образом достигается стабилизация бензильного радикала за счёт π -системы ароматического ядра.



Повышение стабильности алкильных радикалов по мере появления заместителей у радикального центра также объясняют делокализацией неспаренного электрона за счёт свободного бокового взаимодействия его *p*-орбитали и соседних C—H σ -связей. Чем больше соседних с радикальным центром C—H связей, тем стабильнее радикал. Можно также принять во внимание электронодонорный эффект (+I-эффект) алкильных групп на недостроенную до октета электронную оболочку центрального атома углерода. Высокую устойчивость *трет*-бутильного радикала объясняют также тем, что реакционный центр заметно экранирован тремя метильными группами, которые понижают число активных столкновений этого радикала с реагентами (роль стерического фактора).

Свободные радикалы являются важнейшими интермедиями свободнорадикальных цепных реакций замещения атома

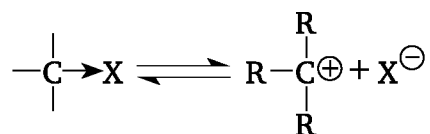
водорода в насыщенных углеводородах и их производных (S_R -реакции) — галогенирование, нитрование, сульфохлорирование алканов, в реакциях радикальной полимеризации алкенов и сопряжённых диенов, в реакциях окисления алканов и циклоалканов кислородом воздуха, в процессах крекинга и пиролиза углеводородов. В этих процессах свободные радикалы выступают как инициаторы химических реакций и активные реагенты.

Многие реакции с участием свободных радикалов протекают по цепному радикальному механизму, когда каждый элементарный акт сложного процесса сопровождается появлением новой активной частицы. В разработку этих реакций огромный вклад внесли русский учёный академик Н. Н. Семёнов и английский учёный С. Хиншелвуд, удостоенные Нобелевской премии в 1956 г.

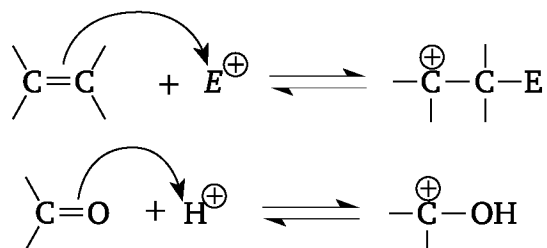
7.2.2. Карбокатионы (карбониевые ионы)

Карбокатионы — координационно ненасыщенные молекулярные частицы, несущие единичный положительный заряд на атомах углерода. Карбокатионы — группы атомов, содержащих атом углерода с шестью электронами.

Карбокатионы образуются или путём гетеролитического разрыва поляной связи $C \rightarrow X$:



или путём присоединения положительно заряженной частицы (протона, катиона) по кратной связи:



Карбокатион — заряженная частица, имеющая вакантную p -орбиталь на атоме углерода, находящегося во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация). Плоская структура

такой частицы однозначно подтверждена экспериментально (рис. 10).

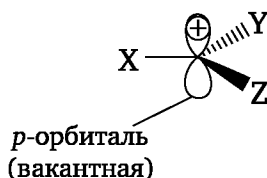
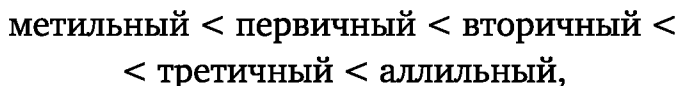


Рис. 10. Атомно-орбитальная модель карбокатиона $XYZC^+$

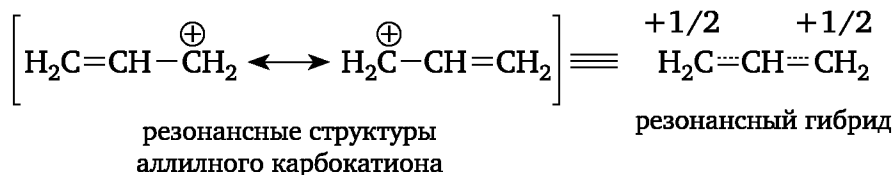
Атомно-орбитальная модель карбокатиона демонстрирует, что три sp^2 -гибридные орбитали образуют ковалентные связи с заместителями X, Y и Z у карбокатионного центра. Вакантная p -орбиталь располагается перпендикулярно плоскости трёх σ -связей.

Лёгкость образования карбокатионов растёт в ряду:

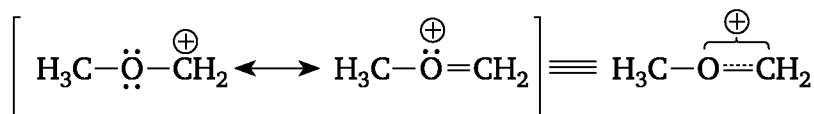


т.е. соблюдается та же закономерность, что и для свободных радикалов. Относительную стабильность карбокатионов объясняют степенью делокализации положительного заряда. Донорные алкильные группы у карбокатионного центра за счёт $+I$ -эффекта частично снижают величину положительного заряда (снижают степень его локализации на конкретном атоме углерода).

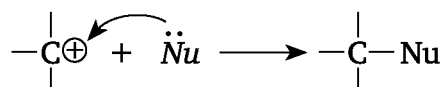
Высокая стабильность (соответственно и лёгкость образования) аллилкарбокатиона объясняется ролью мезомерного эффекта (сопряжение электронов π -связи с вакантной p -орбиталью карбокатионного центра), в результате которого достигается высокая степень делокализации заряда в мезомерном карбокатионе:



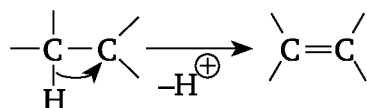
Аналогичным образом достигается стабилизация карбокатиона, если рядом с карбокатионным центром находятся гетероатомы с неподелёнными электронными парами, например, стабилизация метоксиметильного карбокатиона:



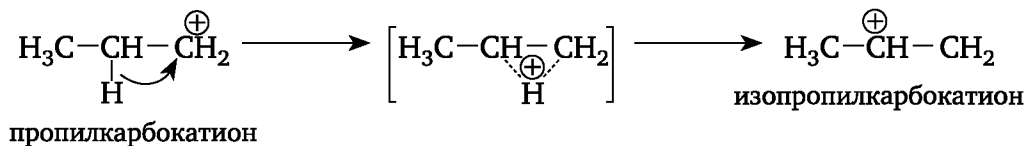
В карбокатионе положительно заряженный атом углерода представляет собой чрезвычайно активный электрофильный центр, который способен образовывать новую ковалентную связь за счёт своей вакантной орбитали. Это происходит при взаимодействии с любым нуклеофильным реагентом (*Nu*), который предоставляет для этого свою электронную пару:



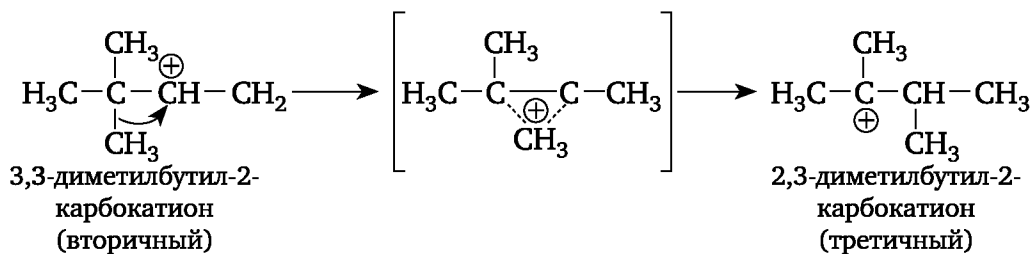
Другим распространённым направлением превращений карбокатионов является их депротонирование с образованием алкенов:



Одно из обобщений в химии карбокатионов (особый признак реакций, протекающих с их участием) состоит в том, что *ионы карбония могут перегруппировываться с образованием более устойчивого карбониевого иона*. Суть перегруппировки: к углероду, несущему положительный заряд, мигрирует атом водорода или алкильная группа с парой электронов от соседнего атома углерода. Углерод, от которого уходит эта группа, приобретает положительный заряд (перенос карбокатионного центра). Миграция водорода с парой электронов известна как *гибридный сдвиг*.



Аналогичная миграция алкильной группы известна как *алкильный сдвиг*.



В последнем случае происходит перестройка углеродного скелета молекулы — явление, весьма распространённое в органической химии. Движущей силой таких перегруппировок является понижение свободной энергии активной частицы.

Участие карбокатионов как промежуточных активных частиц обсуждается в механизмах различных реакций органической химии, в том числе химии алкенов, спиртов, алкилгалогенидов и многих других классов органических соединений.

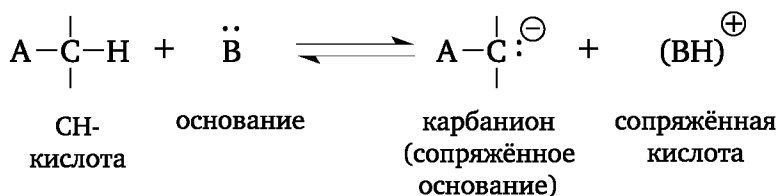
7.2.3. Карбанионы

Третий тип неустойчивых реакционноспособных частиц представляют **карбанионы**.

Карбанионом называют отрицательно заряженную частицу, содержащую неподелённую электронную пару на атоме углерода.

Чаще всего карбанион является продуктом диссоциации C—H связи кислот, т.е. их можно рассматривать как сопряжённые основания соответствующих кислот.

Для органических соединений, содержащих электроноакцепторные заместители, при действии оснований (:B) возможен отрыв водорода в виде протона:

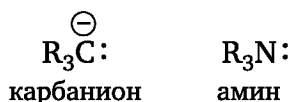


Металлоорганические соединения также являются источниками карбанионов, так как способны диссоциировать по связи металл-углерод:



Карбанион содержит на атоме углерода октет электронов, из которого одна пара (орбиталь) лишена связывающего с ней атома. Поэтому отрицательно заряженный атом углерода оказывается координационно ненасыщенным.

Карбанионы изоэлектронны с аминами, т.е. имеют одинаковое число валентных электронов, что их роднит по ряду свойств (структура и химические превращения).



Атом углерода в карбанионе находится в sp^3 -гибридном состоянии, поэтому его молекулу можно рассматривать как тетраэдрическую с учётом неподелённой электронной пары на правах четвёртого заместителя. Однако тетраэдрическая конфигурация карбанионов, подобно аминам, не является жёсткой и не приводит к идентификации их конкретных стереоизомеров.

Делокализация заряда путём введения в молекулу электроноакцепторных заместителей, способных к сопряжению с карбанионным центром, стабилизирует карбанион. Геометрия молекулы приближается к плоской, так как нахождение неподелённой электронной пары на p -орбитали обеспечивает лучшие условия для сопряжения.

Карбанионы, как высокоэнергетические электронноизбыточные частицы, значительно реже образуются в качестве интермедиатов химических реакций, чем свободные радикалы и карбокатионы. Тем не менее, перечень конкретных процессов, протекающих с их участием, весьма обширный. Наиболее важны реакции, приводящие к образованию связи C—C: нуклеофильное замещение (например, реакция Вюрца), присоединение по карбонильной группе (всевозможные конденсации, в том числе альдольная и др.) и по активированной двойной связи, анионная полимеризация.

7.3. Общие сведения о протекании химических реакций

Химическая реакция — это химическая форма движения материи. Каждое химическое превращение описывается с помощью химических символов *схемами* соответствующих реакций, где в левой части представлены исходные соединения (реагенты), а в правой — продукты реакции. Такие схемы представляют итоговый результат обсуждаемых процессов и не дают информацию о том, как он был достигнут.

Для того чтобы можно было сознательно управлять ходом химического процесса (оптимизировать условия проведения для достижения максимальной скорости превращения, максимального выхода целевого продукта, исключения нежелательных направлений), необходимо иметь информацию о *механизме* реакции.

Механизм реакции — подробное поэтапное описание пути, по которому реагенты превращаются в конечные продукты.

Описание механизма реакции включает перемещение электронов, которое ведёт к разрыву или образованию связей, учитываются термодинамические и кинетические факторы.

Прежде всего, оценим энергетические предпосылки протекания химических реакций, так как все химические реакции подчиняются единым энергетическим закономерностям. Ещё в XIX в. был сформулирован принцип Бертелло-Томсена: *химический процесс стремится протекать в направлении достижения минимума свободной энергии* (осуществляются преимущественно экзотермические процессы).

Химическая энергия вещества сосредоточена в химических связях. Нет необходимости характеризовать абсолютную энергию вещества, важно знать об изменении внутренней энергии в том или ином процессе. По закону сохранения энергии тепловая энергия, выделяющаяся в ходе химического процесса, равна изменению химической энергии. Энергия, которая выделяется (экзотермическая реакция) или поглощается (эндотермическая реакция) в химическом процессе, называется *тепловым эффектом*. Его обозначают символом ΔH и называют также *энтальпией* реакции. Тепловые эффекты реакций относят к одному моллю вещества (исходного соединения или продукта реакции) и выражают в кДж/моль.

Не только стремление к уменьшению свободной энергии системы определяет направление химического процесса. С учётом только энтальпийного фактора нельзя объяснить протекание эндотермических реакций (а их немало).

Любая система имеет тенденцию самопроизвольного перехода к наиболее хаотичному, наиболее беспорядочному состоянию. Степень беспорядочности, хаоса получила название *энтропии* (S). Изменение свободной энергии (энергии Гиббса ΔG) будет определяться вкладом двух факторов (энтальпийного и энтропийного), связанных уравнением Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Изменение энтальпии можно рассчитать, суммируя энергии всех разрывающихся связей и вычитая их этой суммы энергии всех образующихся связей.

Изменение энтропии совершенно иное, оно относится к упорядочиванию системы. Чем менее упорядочена система,

тем больше её энтропия. В реагирующих системах энтальпия спонтанно уменьшается, тогда как энтропия спонтанно растёт. Влияние энтропии на большинство реакций мало, и определяющим фактором становится изменение энтальпии. Энтропийный фактор становится существенным, если в процессе реакции образуются газообразные продукты или увеличивается число молекул. Значение энтропии увеличивается с ростом температуры, что вытекает из приведённого выше уравнения, в котором энтропийный член прямо пропорционален абсолютной температуре, тогда как энтальпия от неё не зависит. Чем выше температура, при которой проводится реакция, тем большее значение будет иметь энтропийный фактор по сравнению с энтальпийным. Итоговый вклад двух термодинамических факторов определяет возможность самопроизвольного протекания реакции между веществами: реакция возможна, если $\Delta G < 0$, и невозможна, если $\Delta G > 0$. А реализация такой возможности зависит от ряда условий.

С чего начинается химическая реакция? Прежде всего, требуется, чтобы реагирующие вещества вступили в непосредственный контакт (столкновение молекул реагентов). Но далеко не всякое столкновение приводит к химическому взаимодействию. Исходя из сущности химической реакции (разрыв и образование химических связей) для того, чтобы химическая реакция прошла, необходимо допустить, что начальная стадия должна сопровождаться разрывом или, по крайней мере, ослаблением связей в исходных веществах. А для этого требуются затраты энергии. Поэтому начальная стадия любой химической реакции должна предусматривать потребление какого-либо количества энергии. Реагировать будут лишь те молекулы, которые в момент столкновения обладают достаточной суммарной энергией, называемой *энергией активации* E_a .

Энергия активации — та минимальная энергия, которой должны обладать реагирующие молекулы, чтобы вступить в химические реакции.

Если изобразить химический процесс графически (рис. 11), то на пути реакции (прямой и обратной) существует определенный энергетический барьер (энергия активации), который необходимо преодолеть. Энергия активации прямой реакции $E_{a1} = E_a - E_1$, а обратной $E_{a2} = E_a - E_2$.

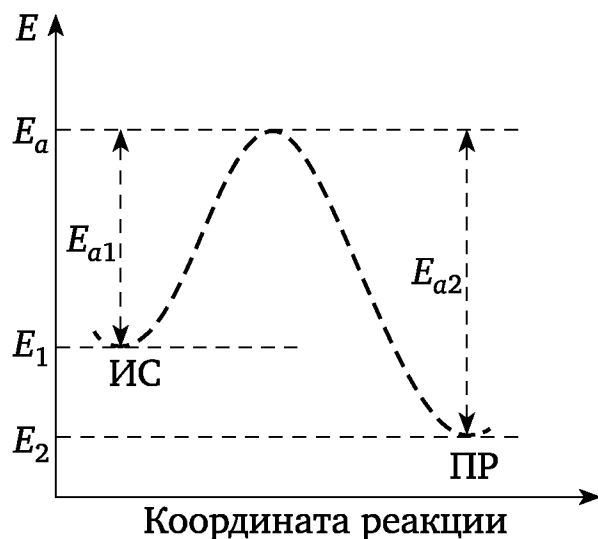


Рис. 11. Энергетический профиль химической реакции превращения исходных соединений (ИС) в продукты реакции (ПР)

Значение энергетического барьера и энергии активации неоценимо. Если бы таковые отсутствовали в природе, не существовали бы и сложные органические вещества (а возможно, и жизнь на Земле), потому что всякая система с энергией как это вытекает из законов термодинамики, тотчас бы переходила на минимально возможный уровень E_2 . Энергию активации можно сравнить с плотиной, которая удерживает воду в водохранилище. Исчезнет плотина — истечет вся вода, исчезнет энергетический барьер — исчезает возможность существования термодинамически неустойчивых соединений. А вся живая природа (включая и нас самих) является термодинамически неустойчивой. Поэтому энергия активации выступает в роли гаранта стабильности в природе.

Химическая реакция представляет собой непрерывный процесс, заключающийся в постепенном переходе от исходных веществ к конечным. Промежуточную структуру, в которой старые связи ещё до конца не разорваны, а образующиеся полностью не сформированы, называют *переходным состоянием* или *активированным комплексом* (уже не реагенты, но ещё не продукты реакции). Нет строгих данных о структуре переходного состояния. Она лишь постулируется с учётом структуры исходных соединений и продуктов реакций.

На энергетической диаграмме химической реакции переходное состояние занимает вершину энергетического барьера (рис. 12).

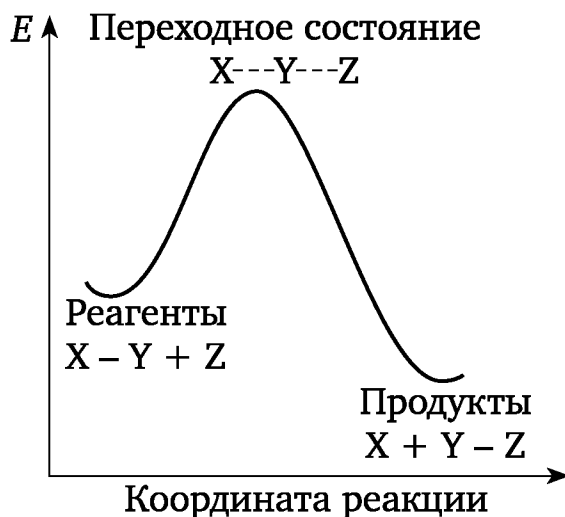


Рис. 12. Энергетическая диаграмма элементарной согласованной реакции $X-Y + Z \rightarrow [X---Y---Z] \rightarrow X + Y-Z$

Химические процессы можно разделить на два типа: согласованные и несогласованные. Первые являются одностадийными с одним энергетическим барьером. Приведённая энергетическая диаграмма (рис. 12) является примером такого согласованного процесса. Несогласованный процесс состоит из двух или большего числа стадий, имеется несколько барьеров и происходит образование промежуточных активных частиц (интермедиатов), структура и другие характеристики которых рассмотрены в предыдущем разделе (7.2).

На рис. 13 приведена энергетическая диаграмма двухстадийного процесса с двумя переходными состояниями ($ПС_1$ и $ПС_2$) и интермедиатом (расположен в ложбине между двумя пиками, соответствующими переходным состояниям).

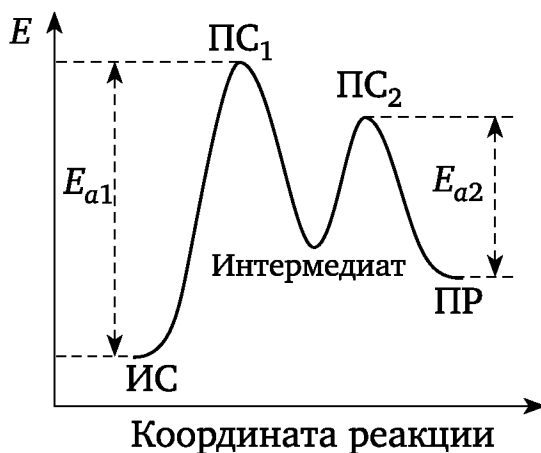


Рис. 13. Энергетическая диаграмма двухстадийного процесса

Интермедиат второй стадии процесса выступает как исходное соединение и через образование PC_2 с энергией активации E_{a2} превращается в конечный продукт реакции (ПР). Интермедиаты по энергии сопоставимы с переходными состояниями, поэтому оценка их устойчивости позволяет сравнивать и барьеры активаций. Активированный комплекс — энергетически очень нестабильное образование, возникающее в динамике, поэтому его, в отличие от интермедиата, нельзя выделить и охарактеризовать.

Реакционная способность органических соединений по существу сводится к тому, насколько легко та или иная структура способна образовывать переходное состояние (чем ниже энергия активации, тем выше реакционная способность). Факторы, влияющие на перераспределение электронной плотности в молекуле до реакции (статика), в еще большей степени будут оказывать влияние в динамике — при образовании активированного комплекса. Все эти факторы уже заложены в структуре вещества. Вспомните, когда было сказано, что структура определяет свойства.

Структура вещества задана природой и от нас не зависит. А можно ли помочь реагентам в осуществлении химического процесса? Можно и способов активного вмешательства немало. Вот некоторые из них.

1. Если химический процесс начинается с соударения молекул, то надо помочь им чаще встречаться. А это значит, что надо увеличивать концентрации реагентов. Для газообразных реагентов росту соударений благоприятствует повышение давления. Общий рост числа соударений увеличивает число «результативных контактов», когда реагенты обладают достаточным запасом энергии для начала химического процесса.

2. Универсальным способом, увеличивающим число «энергичных» молекул, способных преодолеть энергетический барьер, является повышение температуры реакционной среды. Это особенно важно для реакций с высокой энергией активации. Сформулирована и ориентировочная количественная зависимость скорости реакции от температуры: *повышение температуры на 10 °C приводит к увеличению скорости реакции в 2—4 раза* (правило Вант-Гоффа). Эта величина называется температурным коэффициентом реакции.

3. *Катализатор* способствует протеканию химической реакции, хотя сам при этом не расходуется, выполняя роль посредника между реагентами. Предложено много механизмов

каталитического действия в зависимости от природы реагентов. Катализатор может:

а) лучшим образом ориентировать молекулы при соударении, способствуя их контакту активными центрами;

б) способствовать изменению механизма реакции, направляя процесс по более выгодному пути с меньшей энергией активации;

в) существенно влиять на структуру переходного состояния, понижая его энергию;

г) формировать и стабилизировать активные частицы (активную форму реагента). Чем выше стабильность интермедиата, тем ниже энергия активации его образования.

Таким образом, роль катализатора сводится к снижению энергетического барьера реакции. Надо иметь ввиду, что в случае обратимых процессов катализатор способствует ускорению достижения процесса равновесия, но не может повлиять на его смещение, так как он в равной степени снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину.

4. Роль растворителя. Большое влияние на протекание химических реакций (скорость процесса, состояние химического равновесия, выход продуктов реакции) оказывают растворители (эффект среды). Его влияние на ускорение химической реакции сводится к сольватации активированного комплекса с последующим снижением энергии активации. Правильно подобранный растворитель может стать средством управления химическим процессом.

В данном разделе кратко изложена общая концепция механизмов органических реакций. Здесь не приводились конкретные реакции. Используя изложенные здесь принципы, постарайтесь применить их в соответствующих разделах вашего учебника при обсуждении наиболее важных в органической химии реакций: радикального замещения у насыщенного атома углерода (S_R), электрофильного (A_E) и радикального (A_R) присоединения по кратной $C=C$ связи, нуклеофильного присоединения (A_N) по карбонильной группе и электрофильного замещения в ароматическом ядре (S_EAr). Можете воспользоваться также пособиями из списка рекомендованной литературы.

Глава 8

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Множество реакций в органической химии может быть рассмотрено с позиций кислотно-основных взаимодействий. Овладеть оценкой таких взаимодействий — это значит понять сущность химической реакции и возможность управлять ею. Вспомним, что многие реакции в органической химии осуществляются в условиях кислотного или основного катализа.

Первая научная ионная теория кислот и оснований была сформулирована С. Аррениусом в 1890 г. и базировалась на теории электролитической диссоциации. В органической химии, где большинство реакций протекает в неводной среде, концепция Аррениуса была малопродуктивной. Требовалась логическая связь понятий кислот и оснований. Кислотно-основное взаимодействие — это парный процесс: реализация кислотных или основных свойств возможна только в присутствии реагентов противоположного характера.

В 20-х гг. XX в. в органическую химию одновременно вошли две теории кислот и оснований, которые логически связывают эти два фундаментальных понятия. Это *протонная* теория, предложенная датским учёным И. Брёнстедом, и *электронная* теория, разработанная американским химиком Г. Льюисом. Существует два общепринятых определения понятий кислот и оснований — определения Брёнстеда и Льюиса. Рассмотрим их основную сущность.

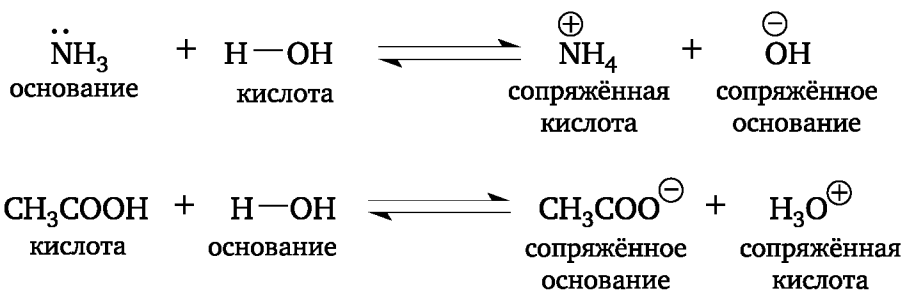
8.1. Кислотность и основность органических соединений по Брёнстеду

Теория Брёнстеда называется протонной потому, что в определении как кислоты, так и основания используется термин «протон». Деление веществ на кислоты и основания производится на основании их отношения к протону.

Кислоты представляют собой вещества, способные отдавать протон H^+ (доноры протонов).

Основания — вещества, присоединяющие протон (акцепторы протонов).

Кислота, потерявшая протон, становится акцептором протонов, т.е. превращается в основание, соответствующее этой кислоте — *сопряженное основание*. Вещество, присоединившее протон, имеет возможность его отдать, т.е. стать донором протона. Поэтому оно превращается в *сопряженную* данному основанию *кислоту*. Иными словами, после передачи протона кислота и основание меняются местами. Рассмотрим это на примерах растворения в воде аммиака и уксусной кислоты:



В приведённых примерах одно и то же вещество (вода) с разными партнёрами ведёт себя двояко: с уксусной кислотой проявляет свойства основания, а с аммиаком — свойства кислоты. Такое явление называют *амфотерностью*, а вещества, проявляющие амфотерные свойства, — *амфотерными*.

Практически все органические соединения содержат водород и поэтому могут выступать в роли потенциальных кислот. К органическим основаниям относят вещества, содержащие электронную пару, способную связать протон с образованием ковалентной связи. Это могут быть соединения, содержащие неподелённые электронные пары на атомах сильно электроотрицательных элементов (азота, кислорода, серы и др.), или соединения с π -связью, также способные связывать протон. Примерами таких оснований являются амины, спирты, алкены, бензол. Кислотными свойствами обладают органические вещества, содержащие в своём составе гидроксил $\text{HO}-$ (карбоновые кислоты, спирты, фенолы), группы $\text{HS}-$ (тиолы), $\text{HN}-$ (амины, амиды), $\text{HC}-$ (углеводороды и их производные). Именно от этих групп отщепляется атом водорода, поэтому их называют *кислотным центром молекулы*.

Кислотность конкретного соединения будет определяться характером связи в кислотном центре Э—Н (где Э = О, S, N, C) с учётом её полярности и прочности. Чем полярнее связь между атомом водорода и элемента, тем больше возможность передачи протона, и кислотность соединения возрастает. Поэтому, соединения, содержащие гидроксильную группу, являются более сильными кислотами, чем соединения, содержащие аминогруппу —NH₂. Однако необходимо учитывать прочность связи в кислотном центре. Прочность связи, как известно, зависит от электронной плотности, создаваемой обобщённой электронной парой. С увеличением радиуса атомов электронная плотность ковалентной связи уменьшается. Например, атом серы имеет радиус больше, чем атом кислорода. Поэтому соединения, содержащие группу S—H, будут проявлять более кислотные свойства, чем соединения с гидроксильной группой О—Н, несмотря на то что полярность связи в гидроксильной группе выше.

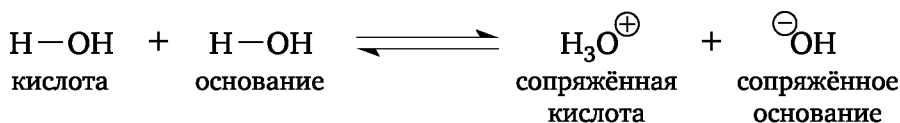
Значительными основными свойствами обладают вещества, в составе которых есть атом с неподелённой электронной парой. Среди органических соединений это главным образом амины, содержащие функциональную группу —NH₂, например анилин C₆H₅—NH₂.

Нужно иметь в виду, что кислотные и основные свойства проявляются в конкретных реакциях. В зависимости от реагента многие вещества, подобно воде, проявляют амфотерные свойства: с более сильной кислотой — основные свойства, а с более сильным основанием — кислотные.

Деление веществ на кислоты и основания носит относительный характер. Вещества, потенциально способные быть кислотами, становятся таковыми только в присутствии основания и, наоборот.

Несмотря на относительный характер деление веществ на кислоты и основания существует, и в основу такого деления положены кислотно-основные взаимодействия в воде, т.е. вода принята за своеобразный стандарт для оценки кислотно-основных свойств веществ — стандарт нейтральной среды. Если в аналогичных условиях рассматриваемое вещество способно отдавать водород в виде протона легче, чем вода, то его следует отнести к группе кислот. Если вещество по способности присоединять (связывать) протон превосходит воду — это основание (основность выше, чем у воды). Отнесение веществ к кислотам или основаниям не мешает рассматривать их кислотно-основные свойства во всем диапазоне кислотно-основных взаимодействий, т.е. кислоту в роли основания и, наоборот.

Почему все-таки воде досталась роль своеобразного стандарта в делении веществ на кислоты и основания? Вода — одно из самых распространённых на Земле соединений. Её кислотно-основные свойства определяют естественный фон (атмосфера, почва, моря и океаны). Вода хорошо растворяет многие полярные и диссоциирующие на ионы вещества. По физическим характеристикам вода хорошо сольватирует как недиссоциированные молекулы, так и свободные ионы. Кроме того, молекулы воды способны к автопротолизу — передаче протона между молекулами одного и того же вещества:

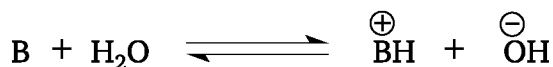


Кислотность соединений количественно оценивается долей ионизированной формы вещества в растворе (воде) или константой равновесия (K) реакции переноса протона от кислоты к воде как основанию. Так, для уксусной кислоты (вода взята в значительном избытке, и её концентрация практически не меняется) константа кислотности K_a (где a — начальная буква от англ. *acid* — кислота) выводится из выражения:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Чем больше K_a (соответственно чем выше доля ионизированной формы вещества), тем сильнее кислота. Для уксусной кислоты K_a равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Такими очень малыми величинами неудобно пользоваться, поэтому используют отрицательный логарифм $-\lg K_a = pK_a$. Для уксусной кислоты значение $pK_a = 4,75$. Надо иметь в виду, что чем меньше величина pK_a , тем сильнее кислота.

При растворении в воде оснований В вода выполняет роль кислоты. В результате переноса протона от воды к основанию образуются сопряжённая кислота HB^+ и сопряжённое основание OH^- :

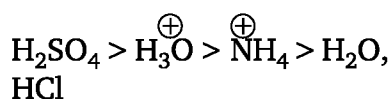


Константа основности K_b (b — начальная буква от англ. *basic* — основной) основания В в воде определяется выражением:

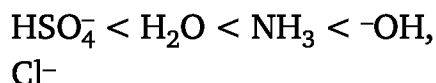
$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{HO}^-]}{[\text{В}]}$$

В рассмотренных примерах кислотно-основных взаимодействий образуются сопряжённые кислотно-основные пары. Между силой кислоты и сопряжённого с ней основания существует следующая зависимость: чем слабее кислота, тем больше сила сопряжённого с ней основания и, наоборот. Так, вода как слабая кислота и слабое основание, теряя или присоединяя протон, превращается в сопряженное сильное основание (OH^-) или сопряженную сильную кислоту (H_3O^+). Кислотно-основные равновесия смещены в направлении образования более слабой кислоты и более слабого основания. Поэтому в схеме автопротолиза воды равновесие практически полностью смещено в сторону неионизированной формы. Если расположить кислоты в порядке уменьшения их силы, то сила соответствующих (сопряжённых) оснований будет изменяться в обратном порядке:

сила кислот:



сила оснований:



Основность соединений оценивают по величине pK_a сопряжённых с ними кислот. Чем больше величина pK_a сопряжённой кислоты, тем больше основность соединения. Для этих же целей можно воспользоваться известной зависимостью: произведение константы кислотности кислоты и константы основности сопряжённого с ней основания в любом растворителе равно константе автопротолиза этого растворителя:

$$pK_a + pK_b = pK_{\text{авто}},$$

тогда $pK_b = pK_{\text{авто}} - pK_a$.

Подставляя известные значения: $pK_{\text{НОН}} = 14$, pK_a уксусной кислоты равно 4,75, определяем pK_b — основность сопряжённого основания (ацетат-иона CH_3COO^-): $14 - 4,75 = 9,25$. В табл. 10 приведены pK_a для различных типов брёнстедовских кислот.

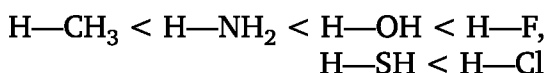
Для удобства оценки кислотности растворов или смесей введено выражение pH (водородный показатель, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$). Для нейтральной среды (дистиллированная вода) pH равно 7. Увеличение значения pH с 7 до 14 характеризует увеличение основности среды. Область pH от 7 до 1 характерна для кислот-

ной среды, и чем меньше значение рН, тем выше кислотность. Кислотность и основность количественно определяются методами аналитической химии. Значение рН можно определить экспресс-методами с помощью специальных индикаторов.

Согласно Брёнстеду, для того чтобы быть кислотой, соединение должно иметь водород. За редким исключением почти все органические соединения отвечают этому условию. Поэтому все они являются потенциальными брёнстедовскими кислотами. А вот сила этих кислот определяется конкретной структурой соединений.

Степень кислотности определяется главным образом характером атома, с которым связан водород. Элемент и связанный с ним атом водорода называют кислотным центром. Кислотность соединения будет определяться как характером связи элемент-водород в кислотном центре (статический фактор), так и способностью атома удерживать электронную пару после ухода иона водорода (динамический фактор). Способность удерживать электронную пару зависит от различных факторов, в том числе от электроотрицательности атомов и их размера. Таким образом, в периодах таблицы Менделеева кислотность возрастает с увеличением электроотрицательности.

Кислотность:



В группах кислотность возрастает с увеличением размеров атома.

Кислотность:

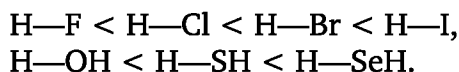


Таблица 10

Значения pK_a для различных типов брёнстедовских кислот

Кислота	Сопряженное основание	pK_a	Кислота	Сопряженное основание	pK_a
Неорганические кислоты			Органические кислоты		
Сильные кислоты			ОН-кислоты		
HI	I ⁻	-11	ROH	RO ⁻	16—18
HBr	Br ⁻	-9	ArOH	ArO ⁻	8—11

Кислота	Сопряженное основание	pK_a	Кислота	Сопряженное основание	pK_a
HCl	Cl ⁻	-7	HCOOH	HCOO ⁻	3,7
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-9	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	4,7
Слабые кислоты			RCOOH	RCOO ⁻	4,7—4,9
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2,1	ArCOOH	ArCOO ⁻	3,5—4,5
HF	F ⁻	3,4	ClCH ₂ COOH	ClCH ₂ COO ⁻	2,8
H ₂ S	HS ⁻	7,0	Cl ₂ CHCOOH	Cl ₂ CHCOO ⁻	1,3
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6,4	Cl ₃ CCOOH	Cl ₃ CCOO ⁻	0,6
H ₂ O	HO ⁻	15,7	NH-кислоты		
Органические кислоты			NH ₃	NH ₂ ⁻	30
SH-кислоты			C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NH ⁻	27
RSH	RS'	10—11	CH-кислоты		
C ₆ H ₅ SH	C ₆ H ₅ S ⁻	6,5	CH ₃ NO ₂	O ₂ NCH ₂ ⁻	11
CH ₃ C(O)SH	CH ₃ C(O)S ⁻	3,4	Cl ₃ CH	Cl ₃ C ⁻	15,7
			CH ₃ COCH ₃	CH ₃ COCH ₂ ⁻	20
			HC≡CH	HC≡C ⁻	25
			C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂ ⁻	35
			CH ₄	CH ₃ ⁻	40

Проанализировав количественные характеристики (pK_a) указанных кислот (табл. 10), убеждаемся в достоверности приведённых рядов. Рост электроотрицательности атома в кислотном центре или его поляризуемости (с увеличением размеров атома) способствует делокализации отрицательного заряда, образующегося после отрыва водорода в виде протона, что приводит к повышению кислотности.

Наибольшую кислотность иодистоводородной кислоты в ряду галогеноводородных кислот можно связать с высокой поляризуемостью иодид-аниона по сравнению с другими галогенид-ионами, хотя электроотрицательность изменяется в обратном порядке. По природе кислотного центра большинство брёнстедовских кислот может быть представлено

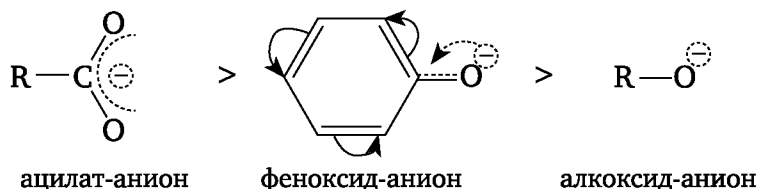
четырьмя типами: ОН-кислоты (карбоновые кислоты, фенолы, спирты), SH-кислоты (тиолы), NH-кислоты (амины, амиды, имиды), СН-кислоты (углеводороды и их производные).

В соответствии с приведённой выше оценкой роли природы атома в кислотном центре можно было бы ожидать, что кислотность будет снижаться при переходе от SH- к ОН-, NH- и СН-кислотам. Если примыкающие к кислотным центрам замещающие группы одинаковы или близки по природе (например, алкильные группы), то такая закономерность действительно соблюдается. Если с кислотными центрами связаны разные по природе заместители, то однозначную оценку кислотности соединений разных типов сделать трудно. Влияние примыкающего к кислотному центру радикала может стать более существенным, чем природа центрального атома в кислотном центре. Например, нитрометан (СН-кислота) по кислотности находится на уровне тиолов (SH-кислоты) и превосходит ряд ОН- и NH-кислот (см. табл. 10).

Относительную кислотность соединений, в том числе относящихся к кислотам различного типа, можно определить пользуясь известным правилом: более сильные кислоты вытесняют более слабые из их солей. Так, для определения относительной кислотности воды, аммиака и ацетилена (соответственно ОН-, NH- и СН-кислоты) можно использовать тот факт, что ацетилен разрушает амид натрия с образованием ацетиленида, а последний разлагается водой. Таким образом, ацетилен по кислотности находится между водой и аммиаком: $\text{H}_2\text{O} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3$, что согласуется с данными табл. 10. Общим подходом к оценке тех или иных свойств органических веществ является бутлеровский тезис: структура определяет свойства. Структура предопределяет взаимное влияние атомов в молекулах, что в конечном итоге реализуется в конкретных свойствах.

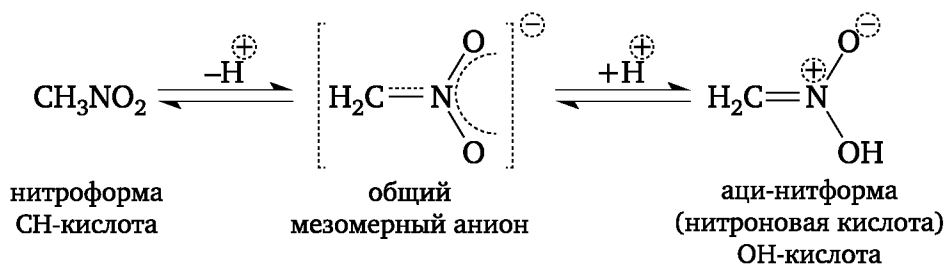
Рассмотрим несколько примеров, как структура (природа радикала у кислотного центра) влияет на кислотность органических соединений. Известно, что в ряду ОН-кислот кислотные свойства убывают в следующем порядке: карбоновые кислоты > фенолы > спирты. В этом ряду радикалами у кислотных центров соответственно являются ацил с ярко выраженным акцепторным характером, арил, относящийся к акцепторным заместителям, но уступающий ацилам, и алкил, характеризующийся хотя и слабым, но электронодонорным эффектом. Указанные радикалы до разрыва связи О—Н будут различным образом влиять на её поляризацию: чем выше акцепторность радикала, тем выше полярность связи (статический фактор). Однако более

существенное влияние заместителей будет проявляться после разрыва O—H-связи: чем выше степень делокализации заряда аниона, тем выше его устойчивость (динамический фактор). А чем стабильнее частица (в нашем случае кислородцентрированный анион), тем ниже энергетические барьеры на пути её образования. В рассматриваемых примерах устойчивость анионов будет уменьшаться в следующем порядке:



В первом случае делокализация заряда достигается за счёт его распределения между двумя эквивалентными атомами кислорода. В феноксид-анионе делокализация заряда достигается за счёт сопряжения электронных пар атома кислорода с π -системой ароматического ядра, в результате чего часть электронной плотности с атома кислорода переносится на ароматическое ядро (отрицательный заряд на атоме кислорода снижается). Высокая степень локализации заряда на атоме кислорода в алкоксид-анионе делает его наименее стабильным и соответственно наиболее трудно образующимся.

Легко понять, что введение в радикал у кислотного центра электроноакцепторных заместителей будет способствовать повышению кислотности всех типов кислот. Особенно резкое повышение кислотности СН-кислот наступает в случае, если введение такого заместителя придаёт соединению возможность существовать в нескольких таутомерных формах. Сравните кислотность двух СН-кислот: хлороформа и нитрометана (см. табл. 10). Из таблицы видно, что кислотность последнего почти на пять порядков выше. Столь значительная разница в кислотности двух указанных соединений обусловлена тем, что нитрометан может существовать в двух таутомерных формах с общим мезомерным анионом.



Аналогичный подход можно использовать для объяснения подвижности α -водородных атомов в карбонильных соединениях.

Кратко остановимся на влиянии электронных факторов на основность органических соединений. В качестве оснований могут выступать анионы или нейтральные молекулы, содержащие атомы с неподелёнными электронными парами. В роли последних чаще всего выступают азот- и кислородсодержащие соединения. Сила оснований будет определяться концентрацией электронной плотности на основных центрах (центрах протонирования). Влияние электронных факторов на основность органических соединений будет прямо противоположным влиянию на кислотность: электронодонорные заместители у основных центров будут усиливать основность, акцепторные — её понижать.

Кроме оснований, понимаемых в рамках широкой трактовки этого термина, существует более узкая трактовка — органические основания. Это органические соединения, используемые на практике в качестве акцепторов протонов. К ним относятся нейтральные основания (третичные амины, амидины) и анионные основания (алкоголяты и амиды щелочных металлов, металлоорганические соединения). В препаративных синтезах эту роль чаще всего выполняют третичные амины: триэтиламин, диметиланилин, пиридин. Используя рассмотренные выше подходы в оценке кислотно-основных свойств органических соединений, можно на качественном уровне дать характеристику любому органическому соединению.

8.2. Кислотность и основность органических соединений по Льюису

По Льюису, кислотные и основные свойства органических соединений оцениваются по способности принимать или предоставлять электронную пару с последующим образованием связи.

Кислота Льюиса — любая молекула или частица, способная принимать электронную пару на вакантную орбиталь.

Основание Льюиса — любая частица, способная выступать донором пары электронов.

К кислотам Льюиса относят:

- незаряженные (нейтральные) молекулы, содержащие атомы с вакантными (незаполненными до октета) орбиталями:

BF_3 AlCl_3 FeBr_3 ZnCl_2 SnCl_4 и др.

- положительно заряженные частицы (катионы):

Br^+ CH_3^+ R_3C^+ NO^+ H^+ и др.

К основаниям Льюиса относят:

- нейтральные молекулы, содержащие на отдельных атомах неподеленные электронные пары:

$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ $\text{R}_3\ddot{\text{N}}$ $\text{R}-\ddot{\text{O}}-\text{R}$ $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ и др.

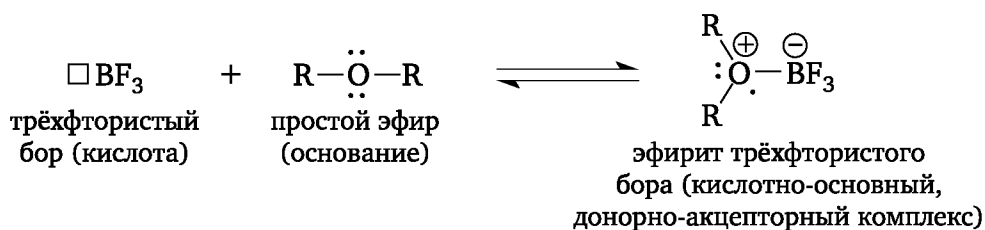
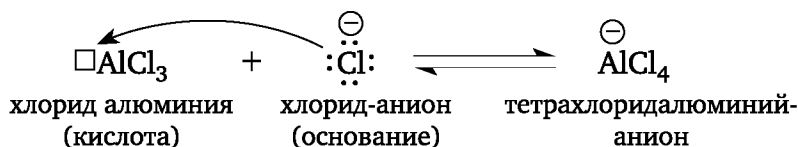
- отрицательно заряженные частицы (анионы):

R_3C^- $\text{R}\ddot{\text{O}}^-$ $\text{R}_2\ddot{\text{N}}^-$ $:\text{C}\equiv\text{N}^-$ и др.

- π -доноры (π -основания): алкены, бензол и его производные, другие арены.

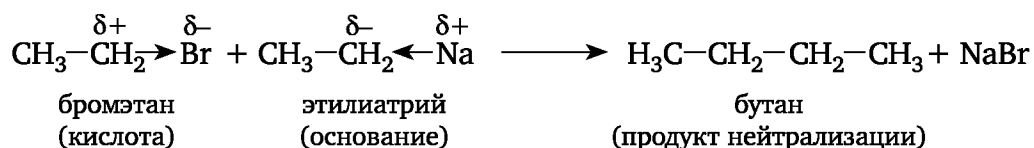
По сравнению с протонной теорией Брэнстеда теория Льюиса носит более общий характер и охватывает более широкий круг соединений. Как видно из определений, основания Льюиса тождественны основаниям Брэнстеда: те и другие являются донорами пары электронов. Разница лишь в том, куда расходуется эта электронная пара. Основания Брэнстеда предоставляют её для связи с протоном и поэтому являются частным случаем оснований Льюиса, которые предоставляют электронную пару любой частице с вакантной орбиталью. Более существенные различия отмечаются в трактовке кислот. Теория Брэнстеда охватывает лишь протонные кислоты, тогда как кислоты Льюиса — это любые соединения, содержащие атомы со свободной орбиталью.

При взаимодействии кислот и оснований Льюиса образуются донорно-акцепторные комплексы самой различной природы, например:



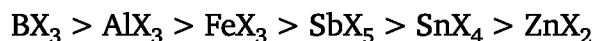
Органическая химия богата примерами подобных взаимодействий, в которых ковалентная связь образуется в результате взаимодействия частицы, имеющей заполненную орбиталь, с частицей, имеющей вакантную орбиталь.

В разделе 7.1 приведена реакция бромэтана с этилнатрием. Этот процесс мы рассматривали как взаимодействие нуклеофила (этилнатрия) с электрофилом (бромэтаном). Эту же реакцию можно рассматривать как кислотно-основное взаимодействие: реакция основания (этилнатрия) с кислотой (бромэтаном):



Продукт реакции (бутан) можно рассматривать как результат нейтрализации указанных кислоты и основания. Аналогичный подход можно распространить на многие другие реакции.

Многие процессы могут рассматриваться как кислотно-основные реакции Льюиса. Более широкий охват конкретных объектов, характерный для теории Льюиса, более существенные различия в природе соединений приводят к тому, что ряд относительной силы кислот и оснований Льюиса не носит столь универсального характера, как для кислот и оснований Брёнстеда. Для кислот Льюиса невозможно составить таблицу со строгими количественными характеристиками кислотности, как это сделано для кислот Брёнстеда (см. табл. 10). Для них имеется лишь качественная приблизительная последовательность кислотности. Так, для кислот Льюиса типа галогенидов металлов кислотность падает в ряду:



Суммируя изложенное, отметим, что в настоящее время в оценке кислотно-основных свойств органических соединений есть две теории. Можно ли сказать, что одна из них имеет существенные преимущества перед другой? Однозначного ответа на подобный вопрос не может быть. Да, теория Льюиса имеет более общий характер и охватывает более широкий круг конкретных объектов. Теория Брёнстеда характеризуется более строгим учётом количественных характеристик кислотности и основности. Предпочтение той или другой теории можно дать лишь с учётом конкретного содержания обсуждаемого

вопроса. Если обсуждаются процессы, протекающие с участием водородсодержащих веществ, в которых важную роль играют реакции переноса протона и существенное влияние оказывают водородные связи, видимо, предпочтение надо отдать теории Брёнстеда.

Важным достоинством теории Льюиса является то, что любое органическое соединение может быть представлено как кислотно-основной комплекс. При обсуждении гетеролитических реакций, в которых кислоты Льюиса участвуют как электрофильные реагенты, а основания Льюиса — как нуклеофилы, предпочтение должно быть отдано теории Льюиса. Химики научились умело использовать достоинства каждой из названных теорий.

8.3. Концепция жёстких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО, принцип Пирсона)

Как уже отмечалось, кислотно-основную реакцию можно охарактеризовать как взаимодействие частиц, содержащих заполненную и вакантную орбитали. Лёгкость протекания кислотно-основных реакций зависит не только от силы кислоты и основания, но и от другого свойства, учитывающего соответствие друг другу взаимодействующих (граничных) орбиталей. Учёт этого свойства позволил Пирсону конкретизировать свойства льюисовских кислот и оснований, введя представление о жёстких и мягких кислотах и основаниях (принцип ЖМКО или принцип Пирсона). Общий подход деления кислот и оснований на жёсткие и мягкие может быть охарактеризован следующим образом.

Жёсткие кислоты — кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы по размеру, обладают большим положительным зарядом, большой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь жёстких кислот, на которую переходят электроны донора, имеет низкий уровень энергии.

Мягкие кислоты — кислоты Льюиса, содержащие акцепторные атомы большого размера с малым положительным зарядом, с небольшой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью. Молекулярная орбиталь мягких кислот, принимающая электроны донора, имеет высокий уровень энергии.

Жёсткие основания — донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют высокую электроотрицательность и низкую

поляризуемость. Валентные электроны удерживаются прочно, продукт окисляется с трудом. Орбиталь, пара электронов которой передаётся акцептору, имеет низкий уровень энергии. Донорными атомами в жёстких основаниях могут быть кислород, азот, фтор, хлор.

Мягкие основания — донорные частицы, в которых атомы-доноры имеют низкую электроотрицательность и высокую поляризуемость, они легко окисляются; валентные электроны удерживаются слабо. Орбиталь, пара электронов которой передаётся акцептору, обладает высоким уровнем энергии. Донорными атомами в мягких основаниях выступают атомы углерода, серы, иода.

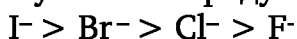
Так как свойства атомов меняются плавно и учитывая взаимное влияние атомов в молекулах, значительная группа кислот и оснований Льюиса по приведённым выше характеристикам занимает промежуточное положение. Их принято называть промежуточными. Классификация кислот и оснований по Пирсону приведена в табл. 11.

Таблица 11

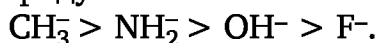
Жёсткие и мягкие кислоты и основания

Кислоты		Основания	
Жёсткие	Мягкие	Жёсткие	Мягкие
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , $B(OR)_3$, AlR_3 , $AlCl_3$, SO_3 , RC^+O , CO_2 , RSO_2^+	Ag^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , RS^+ , I^+ , Br^+ , Pt^{2+} , BH_3 , кар- бены	HO^- , RO^- , F^- , Cl^- , $RCOO^-$, NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , R_2O , NR_2 , NH_2^-	RS^- , RSH , R_2S , I^- , H^- , R_3C^- , $R_2C=CR_2$, C_6H_6 , R_3P , $(RO)_3P$
Промежуточные			
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , SO_2 , R_3C^+ , $C_6H_5^+$, NO^+		Br^- , $C_6H_5NH_2$, NO_2^- , C_5H_5N	

Строгой количественной оценки «жёсткости» и «мягкости» кислот и оснований пока не существует. Их можно лишь приблизительно расположить в ряды. Например, мягкость оснований убывает в ряду:



и в ряду



Объяснить отмеченное (в пределах узких рядов) можно изменением электроотрицательности элементов и их поляризуемости.

Понятия жёсткие и мягкие кислоты и основания неравноценны понятиям сильные и слабые кислоты и основания. Это две независимые характеристики кислот и оснований. Например, слабое основание — вода и сильное основание — алкоксид-анион оба попадают в группу жёстких оснований, а сильные основания RO^- и R_3C^- надо отнести соответственно к жёстким и мягким основаниям. Деление кислот и оснований на жёсткие и мягкие позволяет руководствоваться простым правилом: жёсткие кислоты преимущественно взаимодействуют с жёсткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями (принцип ЖМКО). Правило не имеет строгой теоретической основы (хотя принцип орбитального соответствия можно считать весомым обоснованием), а является обобщением, выдвинутым из экспериментальных данных, т.е. носит эмпирический характер. Последнее явилось причиной того, что принцип ЖМКО химиками принимался неоднозначно, подвергался критике. Тем не менее принцип ЖМКО помогает не только объяснить конкретные экспериментальные результаты из области кислотно-основных взаимодействий, но и в значительной степени обладает предсказательным характером. Так, если в молекуле имеются несколько реакционных центров, то в зависимости от характеристики реагента (его жёсткости или мягкости) можно прогнозировать направление реакции. Концепция ЖМКО как сравнительно молодая теория (ей всего 40 лет) в настоящее время пополняется новым экспериментальным материалом, идёт теоретическое осмысление эмпирических данных, в том числе поиск количественных характеристик жёсткости и мягкости кислот и оснований.

В главе 8 затронута лишь часть, но наиболее важных вопросов, связанных с учётом кислотно-основных свойств органических соединений. В основном обсуждено лишь влияние электронных факторов (статических и динамических) на кислотность или основность. Изложенный материал является базовым для понимания той роли, которая отводится кислотно-основным взаимодействиям в трактовке органических реакций. Ряд вопросов, имеющих непосредственное отношение к кислотно-основным взаимодействиям (роль стерических факторов, водородных связей, кислотноосновного катализа, природы растворителя) не обсуждался. Это уже следующий этап в познании кислотно-основных свойств органических соединений.

Список рекомендуемой литературы

1. Терней, А. Современная органическая химия. В 2 т. : пер. с англ. — М. : Мир, 1981. — 1329 с.
2. Реутов, О. А. Органическая химия. В 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 2464 с.
3. Травень, В. Ф. Органическая химия. В 3 т. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. — 1273 с.
4. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — М. : Высшая школа, 1999. — 578 с.
5. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии. Вводный курс. — М. : Химия, 2000. — 172 с.
6. Моррисон, Р. Органическая химия : пер. с англ. / Р. Моррисон, Р. Бойд. — М. : Мир, 1974. — 1132 с.
7. Петров, А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Балья, А. Т. Трощенко. — СПб. : Иван Фёдоров, 2002. — 622 с.
8. Робертс, Дж. Основы органической химии. В 2 т. : пер. с англ. / Дж. Робертс, М. Кассерио. — М. : Мир, 1978. — 1730 с.
9. Грандберг, И. И. Органическая химия. — М. : Дрофа, 2001. — 672 с.
10. Рэмсден, Э. Н. Начала современной химии : пер. с англ. — Ленинград : Химия, 1989. — 784 с.
11. Химия. Профильный уровень. 10 класс, 11 класс / В. В. Ерёмин, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин, А. А. Дроздов, В. И. Теренин. — М. : Дрофа, 2013. — 678 с.
12. Кемпбел, Дж. А. Почему происходят химические реакции? : пер. с англ. — М. : Мир, 1967. — 146 с.
13. Леенсон, И. А. Почему и как идут химические реакции. М. : Мирос, 1995. — 176 с.
14. Леенсон, И. А. Химические реакции. — М. : Астрель, 2002. — 192 с.
15. Соросовский образовательный журнал. — М., 1995 — 2001.

Новые издания по дисциплине «Химия» и смежным дисциплинам

1. *Александрова, Э. А.* Химия неметаллов : учебник и практикум для вузов / Э. А. Александрова, И. И. Сидорова. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

2. *Англо-русский словарь химико-технологических терминов / Е. С. Бушмелева, Л. К. Генг, А. А. Карпова, Т. П. Рассказова.* — М. : Издательство Юрайт, 2017.

3. *Арутюнов, В. С.* Органическая химия: окислительные превращения метана : учебное пособие для вузов / В. С. Арутюнов, О. В. Крылов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

4. *Бабков, А. В.* Химия в медицине : учебник для вузов / А. В. Бабков, О. В. Нестерова ; под ред. В. А. Попкова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

5. *Бекман, И. Н.* Неорганическая химия. Радиоактивные элементы : учебник для бакалавриата и магистратуры / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

6. *Березин, Б. Д.* Органическая химия : учебное пособие для бакалавров / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2014.

7. *Березин, Б. Д.* Органическая химия. В 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

8. *Биоорганическая химия : учебное пособие для вузов / Н. Н. Мочульская, Н. Е. Максимова, В. В. Емельянов ; под науч. ред. В. Н. Чарушина.* — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

9. *Бутлеров, А. М.* Введение к полному изучению органической химии / А. М. Бутлеров. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

10. *Вайтнер, В. В.* Химия : учебное пособие для вузов / В. В. Вайтнер. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

11. *Вшивков, А. А.* Органическая химия. Задачи и упражнения : учебное пособие для вузов / А. А. Вшивков, А. В. Пестов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

12. *Гаршин, А. П.* Органическая химия в рисунках, таблицах, схемах : учебное пособие для прикладного бакалавриата / А. П. Гаршин. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

13. *Гаршин, А. П.* Химические термины. Словарь : учебное пособие для вузов / А. П. Гаршин, В. В. Морковкин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

14. *Глинка, Н. Л.* Задачи и упражнения по общей химии : учеб.-практ. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 14-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

15. *Глинка, Н. Л.* Общая химия. В 2 т. : учебник для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 20-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

16. *Грандберг, И. И.* Органическая химия : учебник для бакалавров / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 8-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

17. *Грандберг, И. И.* Практические работы и семинарские занятия по органической химии : учебное пособие для академического бакалавриата / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

18. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. В 2 кн. : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд. — 10-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

19. *Ершов, Ю. А.* Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. : учебник для вузов / Ю. А. Ершов, В. А. Попков, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. — 10-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2015.

20. *Желтов, А. Я.* Химия и технология органических красителей. Цветность соединений : учебное пособие для бакалавриата и магистратуры / А. Я. Желтов, В. П. Перевалов. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

21. *Зайцев, О. С.* Химия : учебник для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

22. *Зайцев, О. С.* Химия. Лабораторный практикум и сборник задач : учебное пособие для академического бакалавриата / О. С. Зайцев. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

23. *Каминский, В. А.* Органическая химия : тестовые задания, задачи, вопросы : учебное пособие для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

24. Каминский, В. А. Органическая химия. В 2 ч. : учебник для академического бакалавриата / В. А. Каминский. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

25. Ломоносов, М. В. Избранные произведения. Естественные науки и философия / М. В. Ломоносов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

26. Ломоносов, М. В. Об истории и литературе. Избранное / М. В. Ломоносов. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

27. Мартынова, Т. В. Химия : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Т. В. Мартынова, И. В. Артамонова, Е. Б. Годунов ; под ред. Т. В. Мартыновой. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

28. Менделеев, Д. И. Основы химии. В 4 т. / Д. И. Менделеев. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

29. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 1. Теоретические основы : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

30. Никитина, Н. Г. Общая и неорганическая химия. В 2 ч. Часть 2. Химия элементов : учебник и практикум для прикладного бакалавриата / Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

31. Никольский, А. Б. Химия : учебник и практикум для академического бакалавриата / А. Б. Никольский, А. В. Суворов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

32. Новокшанова, А. Л. Органическая, биологическая и физколлоидная химия. Практикум : учебное пособие для академического бакалавриата / А. Л. Новокшанова. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

33. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / И. Б. Аликина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

34. Олейников, Н. Н. Химия. Алгоритмы решения задач и тесты : учебное пособие для прикладного бакалавриата / Н. Н. Олейников, Г. П. Муравьева. — 3-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

35. Петровская, Т. С. Английский язык для инженеров-химиков : учебное пособие для академического бакалавриата / Т. С. Петровская, И. Е. Рыманова, А. В. Макаровских. — 2-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

36. Практикум по общей химии : учебное пособие для академического бакалавриата / В. А. Попков, А. В. Бабков, С. А. Пуза-

ков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

37. Практикум по общей химии : учебное пособие для академического бакалавриата / Н. Л. Глинка, В. А. Попков, А. В. Бабков, О. В. Нестерова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

38. Пузаков, С. А. Сборник задач и упражнений по общей химии : учебное пособие для академического бакалавриата / С. А. Пузаков, В. А. Попков, А. А. Филиппова. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

39. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 1. Общая химия : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

40. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 2. Химия s-, d- и f- элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

41. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. В 3 т. Т. 3. Химия p-элементов : учебник для академического бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

42. Росин, И. В. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учебное пособие для бакалавров / И. В. Росин, Л. Д. Томина. — М. : Издательство Юрайт, 2016.

43. Росин, И. В. Химия. Учебник и задачник : для прикладного бакалавриата / И. В. Росин, Л. Д. Томина, С. Н. Соловьев. — М. : Издательство Юрайт, 2018.

44. Стась, Н. Ф. Справочник по общей и неорганической химии : учебное пособие для прикладного бакалавриата / Н. Ф. Стась. — 4-е изд. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

45. Суворов, А. В. Общая и неорганическая химия. В 2 т. : учебник для академического бакалавриата / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

46. Тупикин, Е. И. Химия в сельском хозяйстве : учебное пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

47. Тупикин, Е. И. Химия в строительстве : учебное пособие для вузов / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

48. Тупикин, Е. И. Химия. В 2 ч. Общая и неорганическая химия : учебник для прикладного бакалавриата / Е. И. Тупикин. — 2-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

49. *Фоминых, В. Л.* Органическая химия и основы биохимии. Практикум : учебное пособие для вузов / В. Л. Фоминых, Е. В. Тарасенко, О. Н. Денисова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

50. *Хаханина, Т. И.* Общая и неорганическая химия : учебное пособие для прикладного бакалавриата / Т. И. Хаханина, Н. Г. Никитина, В. И. Гребенькова. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

51. Химия : учебник для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев, Г. Н. Фадеев, А. М. Голубев, В. Н. Шаповал. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2017.

52. Химия. Задачник : учебное пособие для академического бакалавриата / Ю. А. Лебедев [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2018.