

Самарский государственный аэрокосмический университет
Центр новых информационных технологий

Самарский государственный университет
Кафедра органической химии

*Автоматизированный учебный
комплекс для средней школы*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I

Теоретические основы

Учебное пособие

Г.И. Дерябина
Г.В. Кантария
А.В. Соловов

Самара 2000

Дерябина Г.И., Кантария Г.В., Соловов А.В. Органическая химия: часть 1. Теоретические основы / Учебное пособие для средней школы. - Самара: ЦНИТ СГАУ, 2000. - 92 с.

Данное учебное пособие входит в состав первой части автоматизированного учебного комплекса по органической химии, состоящего из шести частей. Пособие содержит общетеоретические основы органической химии, на которые опирается учебный материал следующих частей комплекса (по углеводородам, методике решения задач, кислородсодержащим, азотсодержащим и высокомолекулярным соединениям). В целом его содержание соответствует образовательным стандартам средней школы, а по глубине и обоснованности основных положений несколько выходит за его рамки.

Основное назначение пособия - предварительное знакомство с учебным материалом, осмысление и закрепление которого в ходе компьютерного тренинга, контроль и/или самоконтроль знаний осуществляются с помощью мультимедийного электронного учебника на CD ROM (версии для MS DOS или WINDOWS 95/98) или в Интернет/интранет. Пособие может использоваться и без поддержки компьютерных компонентов комплекса.

Сферы применения пособия: школы, профессионально-технические училища и техникумы с углубленным изучением химии (фармацевтика, биология, нефтехимия), подготовительные курсы для поступления в вуз, младшие курсы вузов.

Пособие подготовлено в центре новых информационных технологий Самарского государственного аэрокосмического университета (ЦНИТ СГАУ) сотрудниками центра, преподавателями кафедры органической химии Самарского государственного университета и школы 124 г. Самары.

© Дерябина Галина Ивановна,
Кантария Галина Валерьевна,
Соловов Александр Васильевич,
2000

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	6
1.1. Углерод.....	8
1.2. Особенности органических соединений.....	9
1.3. Значение органической химии.....	9
Контрольные вопросы.....	10
2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	11
2.1. Основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова.....	11
2.2. Электронные представления в органической химии.....	15
Контрольные вопросы.....	20
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	22
3.1. Электроотрицательность элементов.....	22
3.2. Основные типы химических связей.....	23
Контрольные вопросы.....	27
4. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ.....	28
4.1. Как взаимодействуют атомные орбитали при образовании молекул?.....	28
4.2. Молекулярные орбитали.....	28
4.3. Гибридизация атомных орбиталей.....	33
4.4. Моделирование атомных и молекулярных орбиталей с использованием прикладных программ.....	39
4.5. Механизмы образования ковалентной связи.....	39
4.6. Донорно-акцепторные связи.....	40
4.7. Кратные связи.....	42
4.8. Электронные формулы молекул.....	43
4.9. Атомно-орбитальные модели.....	44
4.10. Дelokализованные π -связи. Сопряжение.....	45
4.11. Водородные связи.....	47
Контрольные вопросы.....	49
5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	53
5.1. Классификация соединений по строению углеродной цепи.....	53
5.2. Классификация соединений по функциональным группам.....	56
Контрольные вопросы.....	57
6. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	58
6.1. Основные понятия о химических реакциях.....	58
6.2. Отличительные особенности органических реакций.....	64
6.3. Понятие о механизме химической реакции.....	65
6.4. Классификация органических реакций.....	66
6.4.1. Классификация реакций по конечному результату.....	66
6.4.2. Классификация реакций по числу частиц, участвующих в элементарной стадии.....	70
6.4.3. Классификация реакций по механизму разрыва связей.....	70
6.5. Взаимное влияние атомов и реакционная способность органических соединений.....	74
6.5.1. Электронные эффекты заместителей.....	75
6.5.2. Пространственные (стерические) эффекты.....	80
6.5.3. Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений.....	81
Контрольные вопросы.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	87
ЛИТЕРАТУРА.....	88
ПРИЛОЖЕНИЕ. Биографии выдающихся ученых.....	89

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия дает научное обоснование строения и функционирования живых организмов, производства различных материалов и изделий. Поэтому знание ее основ является важным элементом в подготовке человека к жизни в современном обществе.

К сожалению, процесс освоения органической химии в средней школе подкрепляется в основном учебной литературой, а современные высокоэффективные информационные технологии обучения используются довольно редко. Кроме того, в типовых школьных учебниках содержание органической химии рассматривается преимущественно на феноменологическом уровне, что не способствует пониманию сути описываемых явлений, вынуждает учащихся прибегать к механическому заучиванию учебного материала.

Автоматизированный учебный комплекс "ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ" состоит из шести частей, охватывающих все разделы школьного курса. Данная часть учебного комплекса содержит учебный материал по основам теории строения органических соединений, их классификации и типам органических реакций. В состав каждой части комплекса входят: учебное пособие для первоначального знакомства с теоретическим материалом; мультимедийный электронный учебник для осмысления, закрепления и контроля знаний с помощью компьютера; прикладные программы для учебных исследований на математических моделях; развивающие игры-тренажеры. Компьютерные средства комплекса существуют на CD ROM (версии для MS DOS и WINDOWS 95/98) и в Интернет/интранет. Совокупность этих дидактических средств комплекса позволяет использовать его на любом уровне изучения учебного материала (от знакомства с теорией до решения нетиповых задач) как под руководством преподавателя, так и при самостоятельной работе.

Учебные тексты комплекса сопровождаются большим количеством графических иллюстраций и компьютерных анимаций, в том числе интерактивных и трехмерных. Они помогают сформировать учащимся образное представление о химическом, электронном и пространственном строении органических соединений. Логически обоснованное изложение теории строения вещества, подкрепленное учебными исследованиями на математических моделях, позволяет ученику прогнозировать (а не заучивать) его основные химические и физические свойства. Облегчают также изучение учебного материала дополнительные опорные сведения из

предшествующих курсов общей химии и физики. Учебный материал, предназначенный для углубленного изучения органической химии, представлен, как правило, мелким шрифтом. Приведены биографические сведения о выдающихся ученых, внесших значительный вклад в развитие органической химии.

Комплекс разработан по технологии системы КАДИС (системы Комплексов Автоматизированных Дидактических Средств) в центре новых информационных технологий при Самарском аэрокосмическом университете (ЦНИТ СГАУ) совместно с кафедрой органической химии Самарского государственного университета (СамГУ). В создании комплекса принимали участие зам. руководителя ЦНИТ СГАУ доцент к.т.н. А.В. Соловов (руководитель работы), доцент СамГУ к.х.н. Г.И. Дерябина (основной разработчик), учитель химии школы № 124 г. Самары Г.В. Кантария (участие в подготовке содержательной и тестовой частей учебного материала), доцент СамГУ к.х.н. В.Ю. Лосев и инженер ИВЦ А.Е. Репин (разработка программ математического моделирования и компьютерных химических игр). В компьютерной подготовке комплекса участвовали также программисты ЦНИТ СГАУ Пряничников Г.Ю., Меньшикова А.А., Мишук В.Т., Чегодаева О.П., студенты СГАУ и СамГУ.

1. ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

• *Органическая химия* - это раздел химической науки, в котором изучаются соединения углерода - их строение, свойства, способы получения и практического использования.

• Соединения, в состав которых входит углерод, называются органическими.

Кроме углерода, они почти всегда содержат водород, довольно часто - кислород, азот и галогены, реже - фосфор, серу и другие элементы.

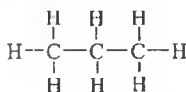
Наиболее распространенные химические элементы, входящие в состав органических соединений, часто называют *элементами-органогенами*, а атомы, кроме углерода и водорода, -- *гетероатомами* (от греч. *heteros* - другой, иной).

Следует отметить, что сам углерод и некоторые простейшие его соединения, такие, как оксид углерода (II), оксид углерода (IV) угольная кислота, карбонаты, карбиды и т.п., по характеру свойств относятся к неорганическим соединениям. Поэтому используется также и другое определение.

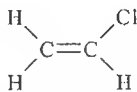
• *Органические соединения* - это углеводороды (соединения углерода с водородом) и их производные.

Благодаря особым свойствам элемента углерода, органические соединения очень многочисленны. Сейчас известно свыше 20 миллионов синтетических и природных органических веществ, и их число постоянно возрастает.

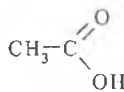
Примеры некоторых органических соединений, широко применяемых в народном хозяйстве:



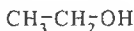
пропан



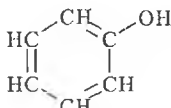
винилхлорид



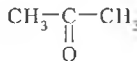
уксусная
кислота



этиловый
спирт



фенол



ацетон

Сырьевыми источниками органических соединений служат нефть и природный газ, каменный и бурый угли, горючие сланцы, торф, древесина, продукты сельского хозяйства.

Нефть – горючее ископаемое, которое представляет собой сложную смесь углеводородов с другими органическими соединениями (сернистыми, азотистыми, кислородными). Нефть – важнейший источник жидкого топлива, смазочных масел и других нефтепродуктов, а также сырья для химической промышленности. В компьютерной части учебника представлена интерактивная (управляемая) анимация, иллюстрирующая процесс первичной переработки нефти (рис. 1.1).

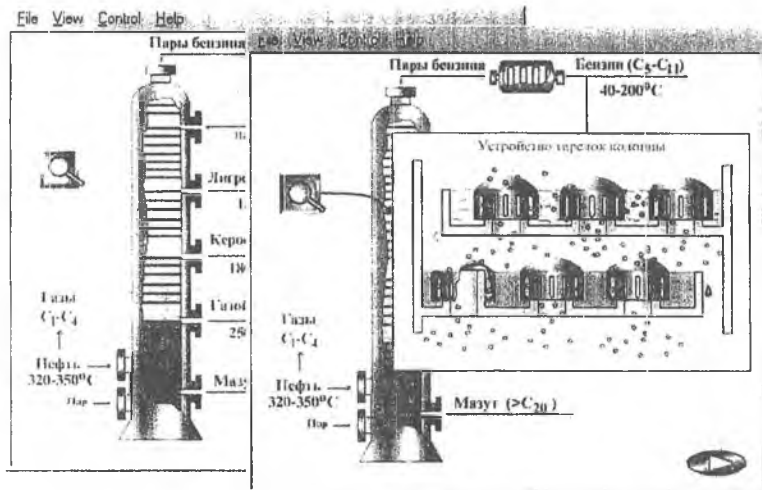


Рис. 1.1. Перегонка сырой нефти в ректификационной колонне (фрагменты компьютерной анимации)

Природный газ (горючий) – естественная смесь газообразных углеводородов, в составе которой преобладает метан CH_4 (80 - 97%). Образуется при медленном разложении растительных остатков без доступа воздуха.

Каменный уголь – сложная смесь органических веществ, которые образовались в результате разложения древесных и растительных остатков в течение миллионов лет.

Бурые угли – твердые горючие ископаемые, относящиеся к группе углеродсодержащих пород гумусовой природы. Произошли из торфа.

Сланцы (горючие) – осадочная горная порода, содержащая горючий органический материал. Используют как местное топливо, сырье для получения жидких топлив, вяжущих строительных материалов, сырье для получения битумов, масел, фенолов, бензола и др.

Торф – вид твердого топлива, являющегося геологически более молодым среди твердых горючих ископаемых. Образовался из скоплений болотных растений, которые вследствие повышенной влажности и недостаточной аэрации

подверглись лишь частичной минерализации. Из торфа получают ряд ценных органических веществ.

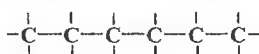
1.1. Углерод

Символ С, элемент IVA группы 2-го периода Периодической системы элементов; порядковый номер 6; атомная масса 12,01115.

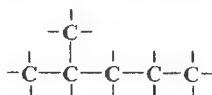
Электронная конфигурация в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$.

Углерод – особый элемент. Ни один другой химический элемент не способен образовывать такое многообразие соединений. Причина этого многообразия в том, что атомы углерода способны:

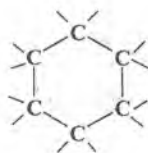
- 1) соединяться друг с другом в цепи различного строения - открытые (неразветвленные, разветвленные), замкнутые:



неразветвленная цепь



разветвленная цепь



замкнутая цепь
(цикл)

- 2) образовывать не только простые (одинарные), но и кратные (двойные, тройные) связи:



- 3) образовывать прочные связи почти с любым другим элементом.

Эти уникальные свойства углерода объясняются сочетанием двух факторов:

- наличие на внешнем энергетическом уровне (2s и 2p) четырех электронов (поэтому атом углерода не склонен ни терять, ни приобретать свободные электроны с образованием ионов);
- малый размер атома (в сравнении с другими элементами IV группы).

Вследствие этого углерод образует главным образом ковалентные, а не ионные связи, и проявляет валентность, равную 4.

Для получения необходимой информации о химических элементах в состав учебного комплекса включена *прикладная программа* "Периодическая таблица". С ее помощью можно быстро найти различные сведения о любом элементе (атомный номер, атомную массу, атомный радиус, электроотрицательность и т.п.).

1.2. Особенности органических соединений

Органические соединения отличаются от неорганических рядом характерных особенностей:

- почти все они горят или легко разрушаются при нагревании с окислителями, выделяя CO_2 (по этому признаку можно установить принадлежность исследуемого вещества к органическим соединениям);
- в молекулах органических соединений углерод может быть соединен почти с любым элементом Периодической системы;
- органические молекулы могут содержать последовательность атомов углерода, соединенных в цепи (открытые или замкнутые);
- большинство органических соединений не диссоциирует на достаточно прочные ионы;
- реакции органических соединений протекают значительно медленнее и в большинстве случаев не доходят до конца;
- среди органических соединений широко распространено явление *изомерии* (раздел 2.1);
- органические вещества имеют более низкие температуры кипения и плавления.

1.3. Значение органической химии

Органическая химия имеет исключительно важное познавательное и народнохозяйственное значение. Природные органические вещества и их превращения лежат в основе явлений жизни. Поэтому органическая химия является химическим фундаментом биологической химии и молекулярной биологии - наук, изучающих процессы, происходящие в клетках организмов на молекулярном уровне. Исследования в этой области позволяют глубже понять суть явлений живой природы.

Множество синтетических органических соединений производится промышленностью для использования в самых разных отраслях человеческой деятельности. Это нефтепродукты, горючее для различных двигателей, полимерные материалы (каучуки, пластмассы, волокна, пленки, лаки, клеи и т.д.), поверхностно-активные вещества, красители, средства защиты растений, лекарственные препараты, вкусовые и парфюмерные вещества и т.п.

Без знания основ органической химии современный человек не способен экологически грамотно использовать все эти продукты цивилизации.

Экология - (от греч. *oikos* - дом, жилище, место пребывания) - наука об отношениях растительных и животных организмов и образуемых ими сообществ между собой и окружающей средой. Объектами экологии являются популяции организмов, виды, сообщества, экосистема и биосфера в целом.

В 20 веке в связи с загрязнением окружающей среды и усилившимся воздействием человека на природу экология приобрела особое значение. Критическое состояние окружающей среды (экологический кризис), угрожающее существованию человека, вызвано не только деятельностью крупных промышленных предприятий и различных видов транспорта, но и отношением к окружающей среде каждого из нас.

Экологически грамотное поведение человека основано, в частности, на ясном представлении о свойствах органических веществ, используемых для изготовления тех или иных изделий. Зная, например, химические свойства предельных углеводородов, Вы задумаетесь, прежде чем выбросить в неполюженном месте ненужную пластиковую бутылку или полиэтиленовый пакет. Материалы, из которых сделаны подобные вещи (полиэтилен, полипропилен и т.п.) относятся к предельным углеводородам, отличающимся своей химической инертностью (они не взаимодействуют с кислородом воздуха, устойчивы к действию микроорганизмов, солнечного света, кислот и щелочей) и поэтому могут пролежать без разложения многие десятилетия, загрязняя окружающую нас среду.

Контрольные вопросы

1. Какие из приведенных соединений относятся к органическим:

- | | | |
|-------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| а) CO_2 | б) CH_3COONa | в) CH_3NHCH_3 |
| г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ | д) CH_3CN | е) Na_2CO_3 |
| ж) CS_2 | з) CaC_2 ? | |

Варианты ответов (выберите правильный).

- | | | | |
|-----------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------|
| <u>Ответ 1.</u> | Все приведенные соединения. | <u>Ответ 3:</u> | б, в, д, е, ж. |
| <u>Ответ 2:</u> | б, в, г, д. | <u>Ответ 4.</u> | Все, кроме "е" и "з". |

2. Что является критерием деления веществ на органические и неорганические?

- | | |
|-----------------|----------------------------------|
| <u>Ответ 1.</u> | Происхождение вещества. |
| <u>Ответ 2.</u> | Элементный состав соединения. |
| <u>Ответ 3.</u> | Способ получения. |
| <u>Ответ 4.</u> | Способность к горению. |
| <u>Ответ 5.</u> | Способность к диссоциации. |
| <u>Ответ 6.</u> | Молекулярная масса. |
| <u>Ответ 7.</u> | Температуры кипения и плавления. |

2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Фундаментом современной органической химии является **теория строения органических соединений**, созданная на базе *теории химического строения* А.М. Бутлерова^{1*} и *электронных (квантовохимических) представлений* о строении атома и природе химической связи.

Современная теория строения позволяет предсказывать основные химические и физические свойства органических соединений, исходя из их химического, пространственного и электронного строения.



Теория строения играет ключевую роль в изучении и систематизации огромного фактического материала органической химии.

2.1. Основные положения теории химического строения А. М. Бутлерова

1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентностям.

¹ Здесь и далее цифровая пометка в конце фамилии ученого означает наличие краткой биографической справки в приложении.

Последовательность межатомных связей в молекуле называется ее *химическим строением* и отражается одной *структурной формулой* (формулой строения).

2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами (В настоящее время используются также современные физические методы).
3. Свойства веществ зависят от их химического строения.
4. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекулы, а по строению молекулы – предвидеть свойства.
5. Атомы и группы атомов в молекуле оказывают взаимное влияние друг на друга.

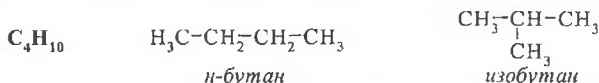
Теория Бутлерова явилась научным фундаментом органической химии и способствовала быстрому ее развитию. Опираясь на положения теории, А.М. Бутлеров дал объяснение явлению *изомерии*, предсказал существование различных изомеров и впервые получил некоторые из них.

Структурные формулы. Формула строения (структурная формула) отражает порядок соединения атомов в молекуле, т.е. ее химическое строение. Химические связи в структурной формуле изображают черточками. Связь между водородом и другими атомами обычно не указывается (такие формулы называются сокращенными структурными). Для примера ниже приведены полная и сокращенная структурные формулы *пропана* C_3H_8 .



Структурные формулы отличаются от молекулярных (брутто) формул, которые показывают только, какие элементы и в каком соотношении входят в состав вещества (т.е. качественный и количественный элементный состав), но не отражают его химическое строение.

Например, изобутан имеет молекулярную формулу C_4H_{10} . Но такая же молекулярная формула соответствует другому соединению – *н-бутану*.



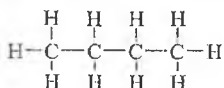
Различие этих веществ обусловлено разным химическим строением, которое можно отразить лишь структурными формулами.

Изомерия. Еще до создания теории строения были известны вещества одинакового элементного состава, но с разными свойствами. Такие вещества были названы изомерами, а само это явление - изомерией.

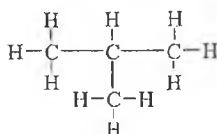
В основе изомерии, как показал Бутлеров А.М., лежит различие в строении молекул, состоящих из одинакового набора атомов.

• *Изомерия – это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства.*

Например, при содержании в молекуле 4-х атомов углерода и 10-ти атомов водорода возможно существование 2-х изомеров:



n-бутан
(т. кип. $-0,5^{\circ}\text{C}$)



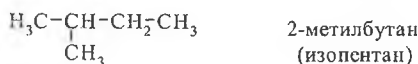
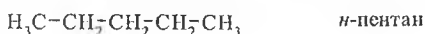
изобутан
(т. кип. $-11,4^{\circ}\text{C}$)

В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную пространственную изомерию.

• *Структурные изомеры – соединения одинакового состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т. е. химическим строением.*

Например:

Структурные изомеры C_5H_{12}



• *Пространственные изомеры (стереоизомеры) имеют одинаковый состав и одинаковое химическое строение молекул, но различаются пространственным расположением атомов. Молекулы стереоизомеров несовместимы в пространстве.*

Для изображения пространственного строения молекул используют стереохимические и проекционные формулы, а также модели молекул.

В компьютерной части учебного комплекса для наглядности представлены виртуальные модели стереоизомеров, которые можно рассматривать в трехмерном пространстве, поворачивать, приближать друг к другу, чтобы убедиться в их несовместимости (рис. 2.1, 2.2).



Рис. 2.1. Модели молекул зеркальных (оптических) изомеров

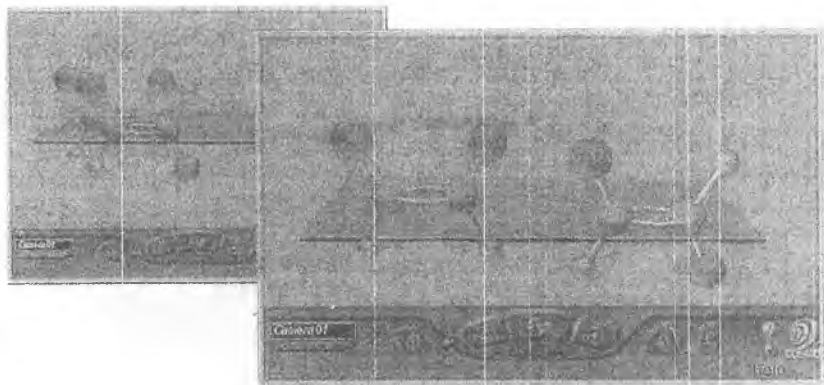


Рис. 2.2. Модели молекул *цис-транс*-изомеров

Стереоизомерия играет важную роль в органической химии. Подробнее эти вопросы рассматриваются при изучении отдельных классов соединений.

2.2. Электронные представления в органической химии

Применение современных электронных теорий строения атома и химической связи в органической химии явилось одним из важнейших этапов ее развития.

Свойства электрона. Электрон имеет двойственную природу. В разных экспериментах он может проявлять свойства как частицы, так и волны. Связь между волновыми и корпускулярными свойствами электрона отражает *соотношение де Бройля*: $\lambda = h/mv$, где λ - длина волны электрона; m - его масса; v - скорость; $h = 6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка.

Движение электрона подчиняется законам *квантовой механики*.

Квантовая механика - физическая теория, устанавливающая законы движения микрочастиц (электронов, ядер и др.). Основные отличия квантовой механики от классической (описывающей движение макрочастиц) заключаются в следующем.

1. Некоторые физические величины в квантовой механике имеют вероятностный характер. Например, положение и скорость микрочастицы, невозможно определить точно, а можно лишь рассчитать вероятность их различных значений.
2. Изменение некоторых физических величин в квантовой механике происходит не непрерывно, а дискретно. Например, энергия микрочастицы может иметь лишь некоторые определенные значения.

Положение и скорость электрона невозможно одновременно измерить с абсолютной точностью (*принцип неопределенности Гейзенберга*). Поэтому движение электрона в атоме или в молекуле нельзя описать с помощью траектории. Электрон может находиться в любой точке пространства, но с разной *вероятностью*.

- Часть пространства, в котором велика вероятность нахождения электрона, называется *орбиталью* или электронным облаком.

Принцип неопределенности Гейзенберга - увеличение точности определения положения частицы вызывает увеличение ошибки определения ее момента, если эти определения проводятся одновременно. В основе принципа неопределенности лежит соотношение неопределенностей: $\Delta x \cdot m \cdot \Delta v > h/4\pi$, где Δx и Δv - погрешности (неопределенности) измерения координаты элементарной частицы и ее скорости, соответственно; h - постоянная Планка.

* Электрон - элементарная частица, входящая в состав атома. Заряд $-1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл (-1 элементарный заряд). Масса 0.0005486 а.е.м. ($1/1836$ массы протона). Спин $1/2$. Открыт Дж.Дж. Томпсоном в 1897 г.

Понятие о химическом строении как последовательности связей между атомами (А.М. Бутлеров) современная электронная теория дополнила представлениями об *электронном и пространственном строении* и их влиянии на свойства органических соединений. Именно эти представления дают возможность понять способы передачи взаимного влияния атомов в молекулах (электронные и пространственные эффекты) и поведение молекул в химических реакциях.

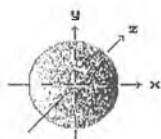
Согласно современным представлениям свойства органических соединений определяются:

- природой и электронным строением атомов;
- типом атомных орбиталей и характером их взаимодействия;
- типом химических связей;
- химическим, электронным и пространственным строением молекул.

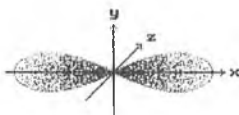
Атомные орбитали

• *Атомная орбиталь (АО) – область наиболее вероятного пребывания электрона (электронное облако) в электрическом поле ядра атома.*

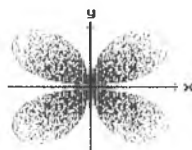
Положение элемента в Периодической системе определяет тип орбиталей его атомов (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-АО и т.д.), различающихся энергией, формой, размерами, пространственной направленностью. Например:



s-орбиталь



p_x-орбиталь



d_{xy}-орбиталь

В элементах 1-го периода (H, He) электроны могут занимать одну орбиталь – *1s*.

Электроны элементов 2-го периода заселяют пять АО на двух энергетических уровнях:

- первый уровень *1s*;
- второй уровень – *2s*, *2p_x*, *2p_y*, *2p_z*.

Цифры обозначают номер энергетического уровня, буквы – форму орбитали.

Состояние электрона в атоме полностью описывают *квантовые числа*.

Квантовые числа - энергетические параметры, определяющие состояние электрона и тип атомной орбитали, на которой он находится.

1. Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона и степень его удаления от ядра (номер энергетического уровня); оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$).

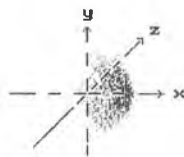
2. Орбитальное (побочное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l = 0, 1, 2, 3, \dots, n-1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. Орбитали с $l = 0$ называются s -орбиталями, при $l = 1$ - p -орбиталями (3 типа, отличающихся магнитным квантовым числом m), при $l = 2$ - d -орбиталями (5 типов), при $l = 3$ - f -орбиталями (7 типов).

3. Магнитное квантовое число m определяет направление орбитали в пространстве. Его значения изменяются от $+l$ до $-l$, включая 0. Например, при $l = 1$ число m принимает три значения: $+1, 0, -1$, поэтому существуют 3 типа p -АО: p_x, p_y, p_z .

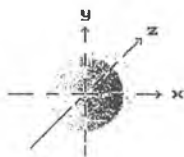
4. Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Форма и энергия атомных орбиталей. Атомные орбитали разных типов отличаются друг от друга формой и энергией и обозначаются символами: s, p, d, f и т.д. Органические соединения состоят в основном из элементов 2-го и 3-го периодов, валентные электроны которых находятся на s - и p -АО.

s -АО имеют форму сферы:



$1s\text{-}AO$

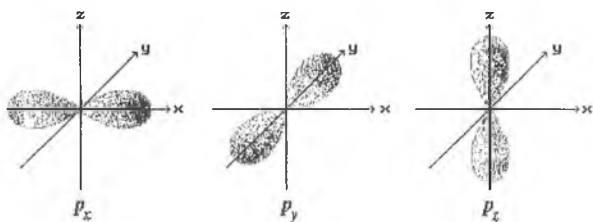


$2s\text{-}AO$

Объем сферы увеличивается с ростом энергетического уровня:

$$1s < 2s < 3s \text{ и т.д.}$$

p-АО имеют форму объемной восьмерки (гантели):



Ее размеры также возрастают с повышением энергетического уровня:
 $2p < 3p < 4p$ и т.д.

Энергия орбитали возрастает по мере удаления электрона от ядра атома, т.е. с увеличением номера электронного уровня.

Так, энергия *s*-АО увеличивается в ряду: $1s < 2s < 3s$ и т.д.

Аналогично изменяется энергия *p*-АО: $2p < 3p < 4p$ и т.д.

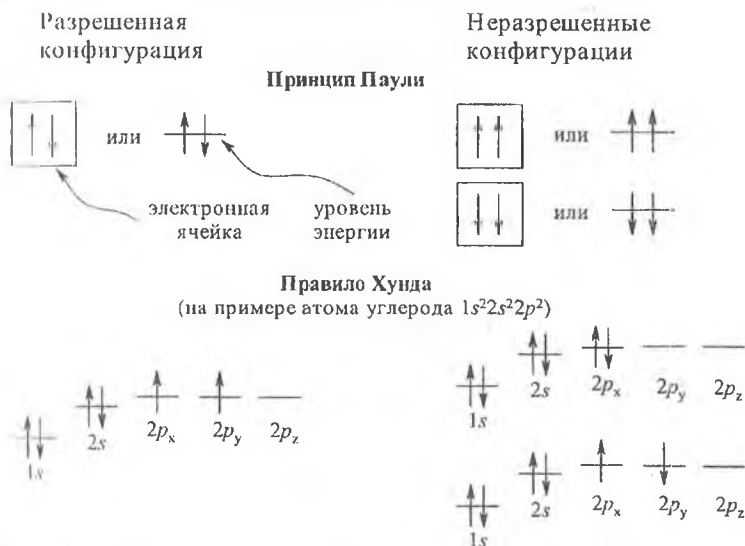
Внутри одного энергетического уровня энергия АО возрастает от *s*-АО к *p*-АО: $2s < 2p$; $3s < 3p$.

Заполнение атомных орбиталей электронами. При заполнении атомных орбиталей электронами соблюдаются три основных правила.

Принцип устойчивости. АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$.

Принцип Паули. На одной АО могут находиться не более 2-х электронов с противоположными спинами.

Правило Хунда. На АО с одинаковой энергией, так называемых вырожденных орбиталях, электроны стремятся расположиться по одному с параллельными спинами.



Нарушение этих правил приводит к неразрешенным по энергии электронным конфигурациям.

В химических превращениях принимают участие электроны внешнего электронного уровня – валентные электроны. Наиболее распространенные в органических соединениях элементы (*элементы-органогены*) относятся в основном ко 2-му (C, N, O) и 3-му (P, S, Cl) периодам Периодической системы. Валентными электронами этих элементов являются $2s$ -, $2p$ - и $3s$ -, $3p$ -электроны, соответственно (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Заполнение орбиталей атомов элементов-органогенов
(валентные электроны выделены жирным шрифтом)

Элемент	Атомный номер	Заполнение орбиталей				
		1s	2s	2p	3s	3p
H	1	1				
C	6	2	2	2		
N	7	2	2	3		
O	8	2	2	4		
P	15	2	2	6	2	3
S	16	2	2	6	2	4
Cl	17	2	2	6	2	5

Контрольные вопросы

1. Какое положение теории Бутлерова объясняет различие в реакциях соединений одинакового состава:



Ответ 1. Атомы в молекулах соединены друг с другом в определенной последовательности согласно их валентности.

Ответ 2. Химическое строение можно устанавливать химическими методами.

Ответ 3. По свойствам данного вещества можно определить строение его молекул, а по строению молекул - предсказать свойства.

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

2. Изомерами называются...

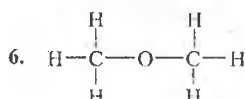
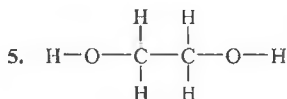
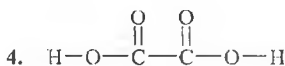
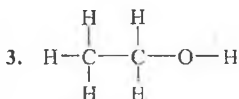
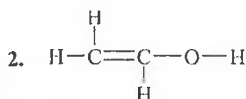
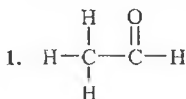
Ответ 1. Вещества, имеющие сходное строение и сходные химические свойства, но разный количественный состав.

Ответ 2. Вещества, имеющие одинаковый качественный состав, но различные свойства.

Ответ 3. Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение молекул.

Ответ 4. Вещества, молекулы которых содержат одинаковое количество атомов углерода, но разное количество атомов других элементов.

3. Какие из приведенных соединений являются изомерами?



Ответ 1: 1, 2 и 1, 5.

Ответ 3: 3, 6 и 1, 5.

Ответ 2: 1, 2 и 3, 6.

Ответ 4: 2, 3 и 1, 5.

4. Что такое атомная орбиталь?

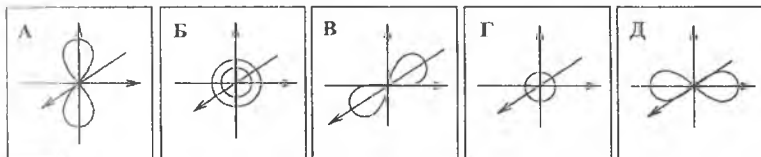
Ответ 1. Орбита, по которой движется электрон в поле ядра атома.

Ответ 2. Часть пространства, в котором вероятность нахождения электрона минимальна.

Ответ 3. Область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядер атомов, составляющих молекулу.

Ответ 4. Область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле ядра атома.

5. Укажите типы орбиталей «А» и «Г».



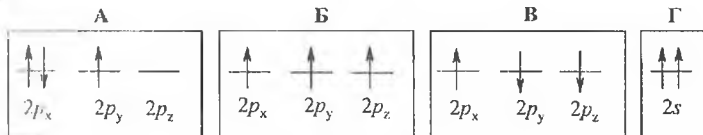
Ответ 1: «А» - p_z ; «Г» - s .

Ответ 3: «А» - p_z ; «Г» - p_x .

Ответ 2: «А» - s ; «Г» - p .

Ответ 4: «А» - p_x ; «Г» - s .

6. Неправильное заполнение атомных орбиталей электронами выражено схемой...



Ответ 1: А, В, Г.

Ответ 3: А, Г.

Ответ 2: В, Г.

Ответ 4: Г.

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Связь между атомами химических элементов (химическая связь) имеет электростатическую природу и осуществляется взаимодействием внешних (валентных) электронов, в большей или меньшей степени удерживаемых положительно заряженными ядрами связываемых атомов.

Тип и свойства химической связи определяются *электроотрицательностью* элементов, участвующих в ее образовании.

Представление о строении и особенностях химических связей между различными атомами необходимо для понимания того, как построены химические соединения и какие свойства (химические, физические) они проявляют.

3.1. Электроотрицательность элементов

• *Электроотрицательность (χ)* - способность атома удерживать внешние (валентные) электроны. Она определяется степенью притяжения этих электронов к положительно заряженному ядру.

Это свойство проявляется в химических связях как смещение электронов связи в сторону более электроотрицательного атома.

Электроотрицательность атомов, участвующих в образовании химической связи, - один из главных факторов, который определяет не только *тип*, но и *свойства* этой связи, и тем самым влияет на характер взаимодействия между атомами при протекании химической реакции.

В шкале относительных электроотрицательностей элементов Л. Полинга², рассчитанных на основании зависимости энергий связей от различий в электроотрицательностях ($\Delta\chi$) связываемых атомов, металлы и элементы-органогены располагаются в следующий ряд:

Элемент	K	Na	Li	Mg	H	S	C	I	Br	Cl	N	O	F
χ	0.8	0.9	1.0	1.2	2.1	2.5	2.5	2.5	2.8	3.0	3.0	3.5	4.0

Электроотрицательность элементов подчиняется Периодическому закону: в периоде она растет с увеличением номера элемента, в группе – уменьшается (т.е. слева направо вдоль периода и снизу вверх в группах Периодической системы Д.И. Менделеева).

3.2. Основные типы химических связей

Основными типами химических связей, отличающихся друг от друга электронным строением и механизмом взаимодействия связываемых атомов, являются *ковалентная* и *ионная* связи.

Тип связи в значительной степени определяется разностью электроотрицательностей ($\Delta\chi$) элементов, участвующих в ее образовании:

$$\Delta\chi = \chi_A - \chi_B,$$

где χ_A и χ_B – электроотрицательности атомов А и В.



Ионная связь. Такая связь возникает при большой разнице в электроотрицательностях связываемых атомов ($\Delta\chi > 2$), когда менее электроотрицательный атом почти полностью отдает свои валентные электроны и превращается в катион, а другой, более электроотрицательный атом, эти электроны присоединяет и становится анионом.

• Химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов, называется ионной связью.

Например, в хлориде натрия NaCl разность электроотрицательностей Cl и Na равна: $\Delta\chi = 3.0_{(Cl)} - 0.9_{(Na)} = 2.1$.

Атом Na (1 электрон на внешнем уровне) и атом Cl (7 внешних электронов) превращаются в ионы Na^+ и Cl^- с завершенными внешними электронными оболочками (по 8 электронов), между которыми возникает электростатическое притяжение, т.е. ионная связь.

Ионная связь не имеет пространственной направленности, так как каждый ион связан с определенным числом противоионов. Поэтому ионно-связанные соединения не имеют молекулярного строения, образуют ионные кристаллические решетки и представляют собой твердые вещества с высокими температурами плавления и кипения, они высокополярны, часто солеобразны, в водных растворах электропроводны. Соединений с чисто ионными связями практически не существует.

В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, т.к. атом углерода не склонен ни терять, ни приобрести электроны с образованием ионов.

Ковалентная связь. В органических соединениях этот тип связи является основным. Ковалентная связь возникает между атомами с относительно малыми различиями в электроотрицательностях ($\Delta\chi < 2$), например, C и H, C и O, C и N, C и Cl, N и O и т.п., которые образуют химическую связь за счет *общей электронной пары*:



• Связь, образованная путем обобществления пары электронов связываемых атомов, называется ковалентной.

Эта связь может рассматриваться как электростатическое притяжение ядер двух атомов к общей электронной паре. Ковалентная связь, в отличие от ионной, обладает определенной *направленностью* (от атома к атому). Ее обозначают валентной чертой, символизирующей эту направленность: $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{CH}_3$.

Ионная связь точнее отражается знаками зарядов ионов: Na^+Cl^- .

Для ковалентных соединений характерно молекулярное строение (молекулярные кристаллические решетки), они имеют относительно низкие температуры плавления и кипения. Такие соединения мало полярны, плохо растворимы в воде, их растворы не проводят электрический ток.

Свойства ковалентной связи. Характерные свойства ковалентной связи: направленность, насыщенность, и поляризуемость. Они и определяют химические и физические свойства органических соединений.

Направленность связи обуславливает молекулярное строение органических веществ и геометрическую форму их молекул. Углы между двумя связями называют валентными.

Насыщаемость – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Количество связей, образуемых атомом, ограничено числом его внешних атомных орбиталей.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности вследствие различий в электроотрицательностях атомов. По этому признаку ковалентные связи подразделяются на *неполярные* и *полярные*.

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

Полярность и поляризуемость ковалентных связей определяют реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

Характеристики ковалентной связи. Важными количественными характеристиками ковалентной связи является энергия связи, ее длина и дипольный момент.

Энергия связи – энергия, выделяемая при образовании связи, или необходимая для разъединения двух связанных атомов. Энергия связи характеризует ее прочность.

Длина связи – расстояние между центрами связанных атомов. Чем меньше длина, тем прочнее химическая связь.

Дипольный момент связи (μ) – векторная величина, характеризующая полярность связи. Длина вектора равна произведению длины связи l на эффективный заряд q , который приобретают атомы при смещении электронной плотности: $|\mu| = l \cdot q$.

Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы (табл. 3.1).

Чем выше полярность связи, тем больше ее энергия и меньше длина.

На характеристики связей влияет их кратность.

Энергия связи увеличивается в ряду: $C-C < C=C < C \equiv C$.

Длина связи растет в обратном порядке : $C \equiv C < C=C < C-C$.

Таблица 3.1

Основные характеристики некоторых ковалентных связей

Связь	Тип гибридизации атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина связи, нм.	Дипольный момент, D
C-C	sp^3	348	0,154	0
C=C	sp^2	620	0,133	0
C≡C	sp	814	0,120	0
C-H	sp^3	414	0,110	0,40
C-H	sp	435	0,107	—
C-O	sp^3	344	0,143	0,70
C=O	sp^2	708	0,121	2,40
C-Cl	sp^3	331	0,176	1,47
C-Br	sp^3	277	0,194	1,42
C-N	sp^3	293	0,147	0,45
O-H	—	460	0,096	1,51
N-H	—	390	0,101	1,31

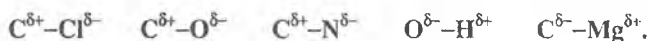
Неполярная ковалентная связь - это связь между атомами с практически равной электроотрицательностью ($0.4 > \Delta\chi = 0$) и, следовательно, равномерным (симметричным) распределением электронной плотности между ядрами атомов. Например: **H-H, F-F, Cl-Cl, C-C.**

Дипольный момент таких связей равен 0.

Связь **C-H** в предельных углеводородах (например, в CH_4) считается практически неполярной, т.к. $\Delta\chi = 2.5_{(C)} - 2.1_{(H)} = 0.4$.

В непредельных углеводородах ($CH_2=CH_2$, $CH\equiv CH$, $RC\equiv CH$ и т.п.) электроотрицательность углерода выше и связь C-H более полярна. Особенно это относится к соединениям с тройной связью $C\equiv C-H$, $RC\equiv C-H$, которые могут проявлять слабые кислотные свойства, т.е. образовывать соли при отщеплении протона H^+ и его замещении на металл).

Полярная ковалентная связь - это связь между атомами с различной электроотрицательностью ($2 > \Delta\chi > 0.5$) и несимметричным распределением общей электронной пары. Электронная плотность такой связи смещена в сторону более электроотрицательного атома, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда δ^- (дельта минус), а на менее электроотрицательном атоме - частичного положительного заряда δ^+ (дельта плюс):



Направление смещения электронов обозначается также стрелкой:



Чем больше различие в электроотрицательности связываемых атомов, тем выше полярность связи и больше ее дипольный момент. Между противоположными по знаку частичными зарядами действуют дополнительные силы притяжения. Поэтому, чем полярнее связь, тем она прочнее.

Контрольные вопросы

1. Что такое электроотрицательность атома?

Ответ 1. Отрицательный заряд атома в молекуле.

Ответ 2. Способность атома переходить в возбужденное состояние.

Ответ 3. Способность атома удерживать валентные электроны и притягивать электроны других атомов.

Ответ 4. Потенциал ионизации атома.

2. Как изменяется электроотрицательность элементов в Периодической системе?

Ответ 1. Не подчиняется периодическому закону.

Ответ 2. С увеличением порядкового номера атома уменьшается в периоде и увеличивается в группе.

Ответ 3. С увеличением порядкового номера атома увеличивается в периоде и уменьшается в группе.

Ответ 4. С увеличением порядкового номера атома увеличивается в периоде и в группе.

3. Укажите соединения, в которых имеются:

а) только ковалентные связи; б) ковалентные и ионные.

А. CH_4 Б. CH_3NH_2 В. MgF_2 Г. CH_3ONa

Ответ 1. а) соединения А, Г; б) соединение Б.

Ответ 2. а) соединения А, Б, В, Г; б) нет.

Ответ 3. а) соединения А, Б; б) соединения В, Г.

Ответ 4. а) соединения А, Б; б) соединение Г.

4. Укажите молекулу с наиболее полярными связями.

Ответ 1: CH_4 .

Ответ 2: CF_4 .

Ответ 5: CS_2 .

Ответ 3: CCl_4 .

Ответ 4: CBr_4 .

4. ПРИРОДА КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Каким образом происходит *обобществление электронов* при образовании ковалентной связи?

Электронная пара становится общей для связываемых атомов и притягивает их ядра при взаимном *объемном перекрывании атомных орбиталей* этих атомов. Поэтому более полным определением понятия ковалентной связи является следующее:

• *связь, образованная путем обобществления пары электронов в результате перекрывания атомных орбиталей связываемых атомов, называется ковалентной.*

4.1. Как взаимодействуют атомные орбитали при образовании молекул?

1. При взаимодействии (перекрывании) атомных орбиталей, принадлежащих двум (или более) атомам, образуются *молекулярные орбитали (МО)*. Причем их число равно числу исходных АО:

$$n \text{ АО} \rightarrow n \text{ МО.}$$

Молекулярные орбитали заселяются обобществленными электронами и таким образом осуществляют ковалентную связь.

2. Образованию молекулярных орбиталей может предшествовать взаимодействие атомных орбиталей *одного* атома, приводящие к гибридизации (смешению) этих орбиталей и возникновению гибридных АО.

Гибридные орбитали в свою очередь могут участвовать в образовании молекулярных орбиталей, перекрываясь с атомными орбиталями других атомов.

Гибридизация атомных орбиталей возможна лишь для атомов, образующих химические связи, но не для свободных атомов!

4.2. Молекулярные орбитали

Взаимодействие (перекрывание) атомных орбиталей двух (или более) атомов приводит к образованию молекулярных орбиталей, которые заселяются обобществленными электронами и связывают ядра атомов в молекуле.

- **Молекулярная орбиталь** – область наиболее вероятного пребывания электрона в электрическом поле двух (или более) ядер атомов, составляющих молекулу.

Молекулярные орбитали подразделяются по двум признакам:

- относительно уровня энергии и степени связывания атомов (связывающие МО, разрыхляющие МО, несвязывающие МО);
- по типу (геометрии) перекрывания исходных АО (σ -МО и π -МО).

Заполнение МО электронами происходит по тем же правилам, что и атомных орбиталей.

Энергия молекулярных орбиталей. По уровню энергии МО подразделяются на три типа:

- **связывающие** (СМО), энергия которых *ниже* энергии исходных АО. Нахождение электронов на СМО уменьшает общую энергию молекулы и определяет связывание атомов – химическую связь;
- **разрыхляющие** (РМО), энергия которых *выше*, чем у исходных АО. В невозбужденном состоянии молекулы ее РМО вакантны, но в ходе реакции эти орбитали могут принимать 1 или 2 электрона (рис. 4.1);
- **несвязывающие** (НСМО), энергия которых *равна* энергии АО.

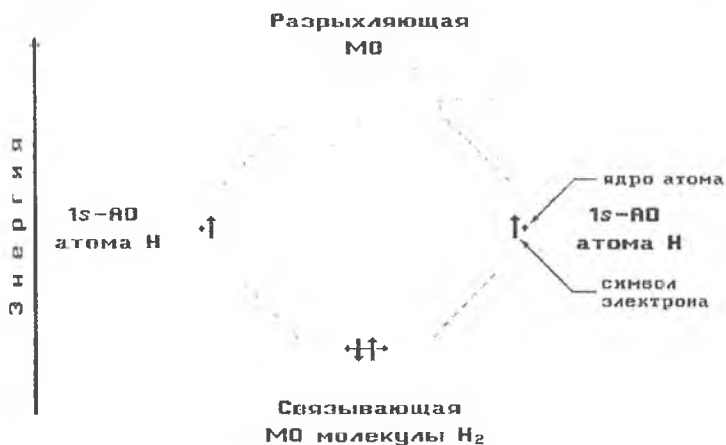


Рис. 4.1. Образование молекулярных орбиталей при взаимодействии АО (на примере водорода: $\text{H}^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{H}_2$)

На несвязывающей МО может размещаться неподеленная электронная пара (несвязывающие электроны) или неспаренный электрон (в свободных радикалах). Эти орбитали сохраняют форму и энергию исходных атомных орбиталей. Электроны на НСМО, не участвуя в образовании связи, влияют на пространственное строение молекулы в соответствии с типом гибридизации НСМО (рис. 4.2).

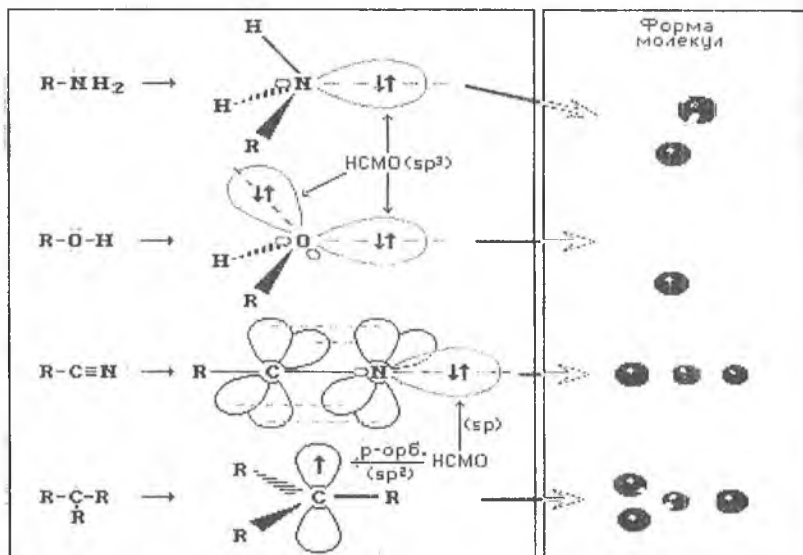


Рис. 4.2. Влияние несвязывающих молекулярных орбиталей на форму молекул

Несвязывающие молекулярные орбитали имеются:

- в молекулах, содержащих атомы с неподеленными электронными парами (например, две неподеленные электронные пары атома кислорода в молекулах воды, спирта ROH или простого эфира ROR занимают две НСМО);
- в свободных радикалах – частицах с неспаренным электроном (так, в метильном радикале $^{\bullet}\text{CH}_3$ неспаренный электрон находится на НСМО);
- в карбокатионах типа $^+\text{CH}_3$, где НСМО свободна.

Молекулы и ионы, имеющие НСМО, в ходе реакции участвуют в образовании ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

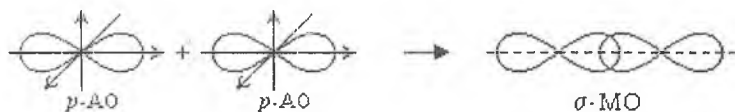
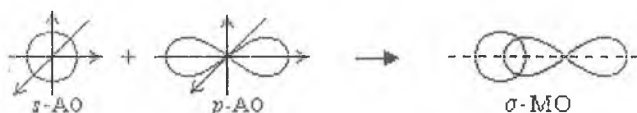
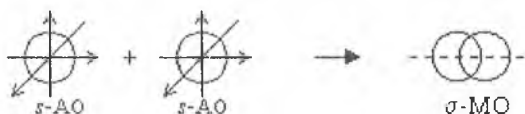
Например: $\text{H}_3\text{C}^+ + :\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2 + \text{H}^+$

Форма молекулярных орбиталей. σ - и π -МО. Форма молекулярных орбиталей определяется геометрией перекрывания атомных орбиталей. Возможны два типа перекрывания атомных орбиталей:

- осевое или σ (сигма)-перекрывание;
- боковое или π (пи)-перекрывание.

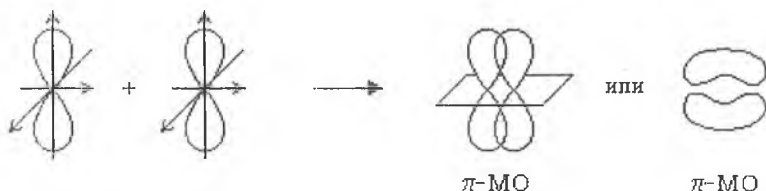
По типу перекрывания исходных АО образующиеся молекулярные орбитали относят к σ -МО:

σ - перекрывание АО



или к π -МО:

π - перекрывание p -АО



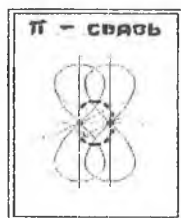
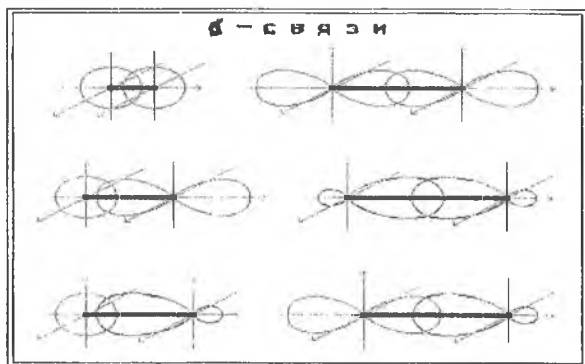
σ -МО образуются при осевом перекрывании s -, p - и гибридных АО, которое происходит вдоль оси, соединяющей ядра атомов.

π -МО возникают при боковом перекрывании лепестков p -орбиталей, ориентированных параллельно друг к другу. Таким образом, π -перекрывание происходит вне линии, соединяющей ядра атомов. Оно не характерно для s - и гибридных АО.

Молекулярные орбитали σ - и π - типа могут быть связывающими, разрыхляющими и несвязывающими.

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

- **σ -Связь** – ковалентная связь, образованная при перекрывании s -, p - и гибридных АО вдоль оси, соединяющей ядра связываемых атомов.
- **π -Связь** – ковалентная связь, возникающая при боковом перекрывании негибридных p -АО. Такое перекрывание происходит вне прямой, соединяющей ядра атомов.



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

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

1. σ -Связь прочнее π -связи. Это обусловлено более эффективным перекрыванием АО при образовании σ -МО и нахождением σ -электронов между ядрами.
2. По σ -связям возможно внутримолекулярное вращение атомов, т.к. форма σ -орбитали допускает такое вращение без ее разрушения. Вращение по π -связи невозможно без ее разрыва.
3. Электроны на π -МО, находясь вне межъядерного пространства, обладают большей подвижностью по сравнению с σ -электронами. Поэтому поляризуемость π -связи значительно выше, чем σ -связи.

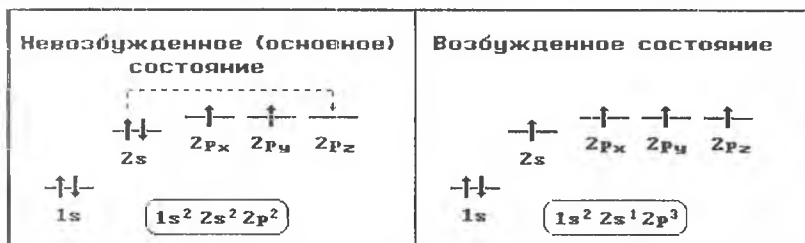
4.3. Гибридизация атомных орбиталей

Для объяснения фактов, когда атом образует большее число связей, чем число неспаренных электронов в его основном состоянии (например, атом углерода), используется постулат о гибридизации близких по энергии атомных орбиталей. Гибридизация АО происходит при образовании ковалентной связи, если при этом достигается более эффективное перекрывание орбиталей.

• Гибридизация АО – это взаимодействие (смешение) разных по типу, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

Например, смешение $2s$ -АО с $2p$ -АО дает две гибридные $2sp$ -АО. Орбитали с большой разницей в энергии (например, $1s$ и $2p$) в гибридизацию не вступают.

Гибридизация атома углерода сопровождается его возбуждением и переносом электрона с $2s$ - на $2p$ -АО:

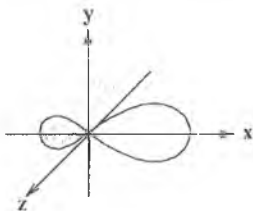


Четыре электрона углерода на $2s$ и $2p$ -АО близки по энергии и, следовательно, способны вступать в гибридизацию.

В зависимости от числа участвующих в гибридизации p -АО возможны следующие виды гибридизации:

- для атомов углерода и азота - sp^3 , sp^2 и sp ;
- для атома кислорода - sp^3 , sp^2 ;
- для галогенов - sp^3 .

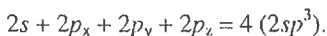
Гибридная АО асимметрична и сильно вытянута в одну сторону от ядра (форма неправильной восьмерки):



В отличие от негибридных s - или p -АО она имеет одну большую долю, которая хорошо образует химическую связь, и малую долю, которую обычно даже не изображают. Гибридные АО при взаимодействии с орбиталями различных типов (s -, p -, или гибридными АО) других атомов обычно дают σ -МО, т.е. образуют σ -связи. Такая связь прочнее связи, образованной электронами негибридных АО, за счет более эффективного перекрывания.

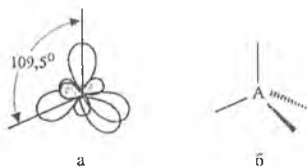
sp^3 -Гибридизация (тетраэдрическая). Одна s - и три p -орбитали смешиваются, образуя четыре равноценные sp^3 -гибридные орбитали, направленные к вершинам правильного тетраэдра. Тетраэдрический угол между sp^3 -орбиталями, равный $109^\circ 28'$, обусловлен минимумом энергии отталкивания электронов, что соответствует наибольшему расстоянию между ними.

Для атома углерода и всех элементов 2-го периода этот процесс происходит по схеме:



sp^3 -Орбитали могут образовывать четыре σ -связи с другими атомами или заполняться неподеленными парами электронов.

Схематически строение атома в sp^3 -гибризованном состоянии можно изобразить следующим образом:



где а - пространственная ориентация четырех sp^3 -АО, б - схематическое изображение.

При таком изображении предполагается, что атом А лежит в плоскости рисунка; простые линии изображают оси орбиталей (или связей), расположенных в той же плоскости; сплошной клин соответствует орбитали (связи), направленной вперед к наблюдателю и расположенной над плоскостью; штрихованный клин изображает АО, расположенную за плоскостью рисунка.

В компьютерной части комплекса представлена виртуальная модель атома в sp^3 -гибризованном состоянии, которую можно рассматривать в трехмерном пространстве, вращать, приближать, удалять и т.п. (рис. 4.3).

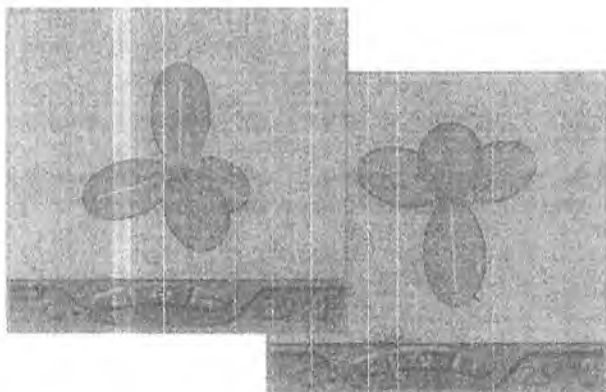


Рис. 4.3. Виртуальная модель sp^3 -атома

В каких случаях проявляется sp^3 -гибридизация атома?

sp^3 -Гибризованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 4.

Углерод в sp^3 -гибридном состоянии встречается в простом веществе алмазе. Это состояние характерно для атомов C, N, O и др., соединенных с другими атомами одинарными связями (sp^3 -атомы выделены жирным шрифтом):



а также в анионах типа **R₃C⁻**, **RO⁻** и т.п. (рис. 4.4).

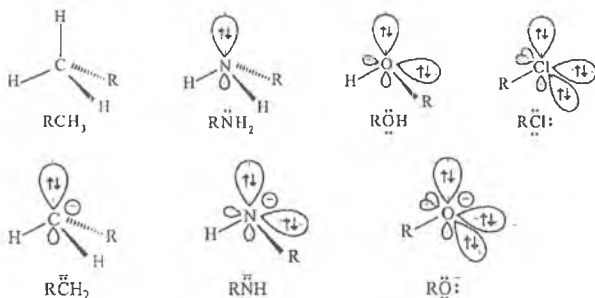
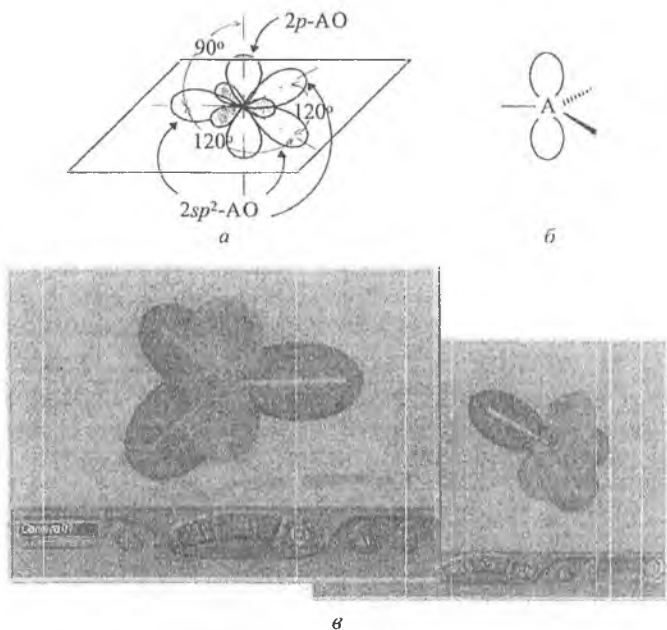


Рис.4.4. Строение молекул и ионов, содержащих атомы в sp^3 -гибризованном состоянии

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

Для элементов 2-го периода процесс sp^2 -гибридизации происходит по схеме:

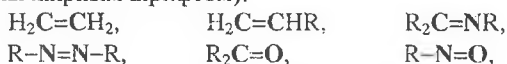
$2s + 2p_x + 2p_y = 3(2sp^2)$, при этом $2p_z$ -АО в гибридизации не участвует. Строение атома в sp^2 -гибридизованном состоянии:



где а - пространственная ориентация АО, б - схематическое изображение, в - виртуальная модель sp^2 -атома.

sp^2 -Гибридизованное состояние свойственно атому, если сумма числа связанных с ним атомов и числа его неподеленных электронных пар равна 3.

Углерод в sp^2 -гибридном состоянии образует простое вещество графит. Это состояние характерно для атомов С, N, О и др. с двойной связью (sp^2 -атомы выделены жирным шрифтом):



а также для катионов типа R_3C^+ и свободных радикалов $R_3C^\bullet$ (рис. 4.5).

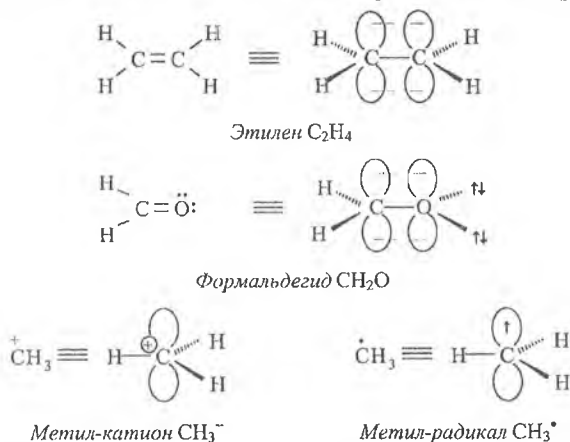
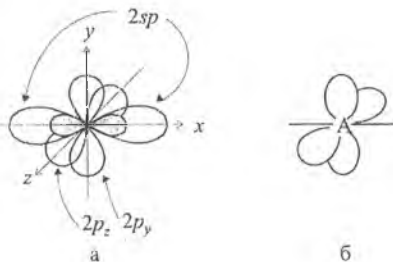


Рис. 4.5. Строение молекул, ионов и свободных радикалов, содержащих атомы в sp^2 -гибризованном состоянии

sp -Гибридизация (линейная). Одна s - и одна p -орбиталь смешиваются, образуя две равноценные sp -орбитали, расположенные под углом 180° , т.е. на одной оси.

Гибридные sp -орбитали участвуют в образовании двух σ -связей. Две p -орбитали не гибридизованы и расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях:



где а - пространственная ориентация АО, б - схематическое изображение атома в sp -гибризованном состоянии.

p -Орбитали образуют в соединениях две π -связи. Для элементов 2-го периода sp -гибридизация происходит по схеме:

$$2s + 2p_x = 2(2sp), \text{ при этом } 2p_y \text{ и } 2p_z\text{-АО не изменяются.}$$

4.4. Моделирование атомных и молекулярных орбиталей с использованием прикладных программ

Прикладные программы (ПП), входящие в состав данного комплекса, предназначены для автоматизации расчетов атомных и молекулярных двухцентровых орбиталей и могут использоваться при изучении строения атома и природы химической связи с позиций квантовой химии.

ПП позволяют представить основные выводы квантовомеханической теории в виде доступных для понимания графических образов. Учебные исследования количественных закономерностей в периодичности электронного строения атомов и двухатомных связей способствуют более глубокому усвоению теории строения органических соединений.

Программа "Атомные орбитали" (версии для MS DOS и WINDOWS) предназначена для моделирования атомных орбиталей. С ее помощью производятся расчеты и построения:

- атомных (в том числе гибридных) орбиталей в виде контуров электронной плотности (WINDOWS-версия выводит также объемные модели электронного облака орбитали и энергетические уровни занятых и вакантных АО выбранного атома в эв);
- набора гибридных орбиталей атома в различных состояниях: sp^3 (четыре АО), sp^2 (три АО) или sp (две АО) с учетом их пространственной ориентации (DOS-версия);
- значений эффективного ядерного заряда атома;
- графиков, демонстрирующих периодический характер таких свойств элементов, как электроотрицательность, первый потенциал ионизации, атомный и ковалентный радиусы (WINDOWS-версия);
- объемных изображений наиболее устойчивых кристаллических решеток элементов (WINDOWS-версия).

Программа "Молекулярные орбитали" (MS DOS) предназначена для моделирования молекулярных орбиталей, образуемых при связывании двух атомов. Программа выполняет расчет и построение:

- молекулярных орбиталей (связывающих и разрыхляющих);
- значений интегралов перекрывания атомных орбиталей связываемых атомов (в первом приближении эта величина может служить мерой прочности связи);
- ядерных зарядов связываемых атомов.

4.5. Механизмы образования ковалентной связи

Связь между атомами возникает при перекрывании их атомных орбиталей с образованием молекулярных орбиталей (МО). Различают два механизма образования ковалентной связи.

Обменный механизм – в образовании связи участвуют одноэлектронные атомные орбитали, т.е. каждый из атомов предоставляет в общее пользование по одному электрону:



Донорно-акцепторный механизм – образование связи происходит за счет пары электронов атома-донора и вакантной орбитали атома-акцептора (рис. 4.6):

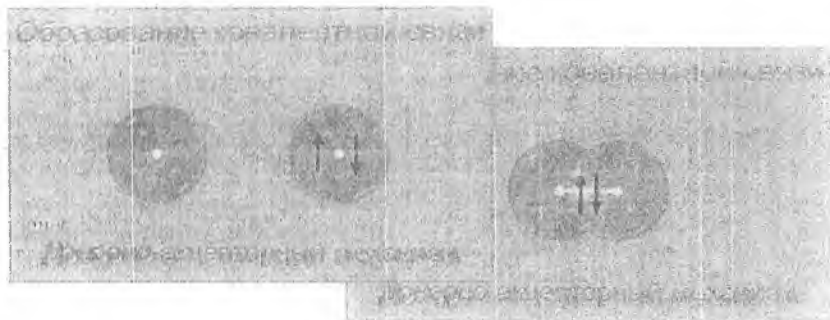
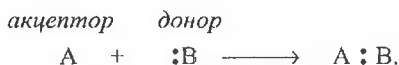


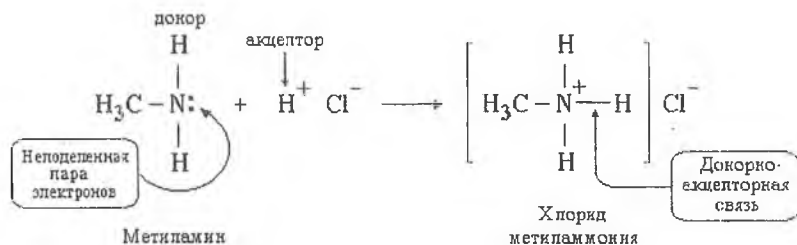
Рис. 4.6. Фрагменты анимации из компьютерной части учебника

Характеристики ковалентной связи не зависят от механизма ее образования.

4.6. Донорно-акцепторные связи

• Ковалентная связь, образуемая за счет пары электронов одного из атомов, т.е. по донорно-акцепторному механизму, называется донорно-акцепторной.

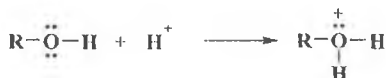
Например, такая связь образуется между атомом азота в молекуле метиламина CH_3NH_2 и протоном H^+ кислоты HCl :



Атом азота отдает свою неподеленную электронную пару на образование связи и выступает в роли донора, а протон предоставляет вакантную орбиталь, играя роль акцептора. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд.

Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями.

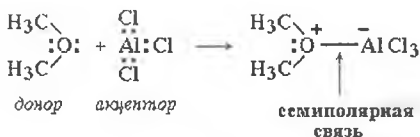
Другой пример - протонирование спирта при действии на него минеральной кислоты (кислотный катализ):



В этом случае донором является атом кислорода за счет одной из своих неподеленных электронных пар, а акцептором - протон (H^+), предоставляющий вакантную орбиталь.

Разновидностью донорно-акцепторной связи является *семиполярная связь*.

Семиполярная связь образуется при взаимодействии атома-донора пары электронов и атома-акцептора, не имеющих формальных зарядов. При этом на атоме-доноре возникает положительный заряд, а на атоме-акцепторе, предоставившем вакантную орбиталь, - отрицательный. Например:



Атом кислорода в молекуле эфира $(\text{CH}_3)_2\text{RO}$ отдает свою неподеленную пару электронов атому алюминия, имеющему во внешнем слое только 6 электронов и готовому его дополнить до 8-ми (правило октета). В результате на атоме кислорода появляется положительный заряд, а на атоме алюминия - отрицательный. Противоположные по знаку заряды на ковалентно-связанных атомах вызывают их дополнительное электростатическое притяжение (ионную связь).

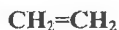
- Сочетание ковалентной и ионной связей называют *семиполярной связью*.

К семиполярным связям относится также связь азот-кислород в нитрогруппе NO_2 , входящей в состав азотной кислоты, ее солей и других нитросоединений $\text{R}-\text{NO}_2$:



4.7. Кратные связи

Встречающиеся в органических соединениях кратные связи (двойные или тройные):

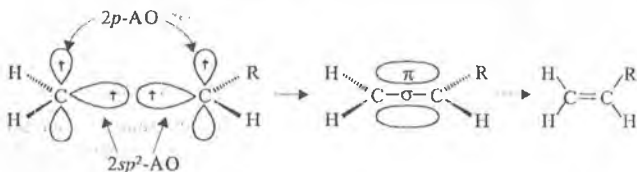


образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:



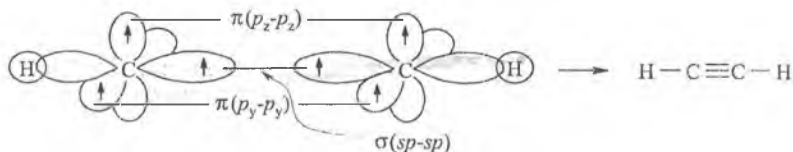
Кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей. Двойная связь состоит из одной σ - и одной π -связей и осуществляется 4-мя общими электронами.

Схема образования двойной связи:



Тройная связь является комбинацией из одной σ - и двух π -связей и включает в себя шесть электронов.

Схема образования тройной связи:

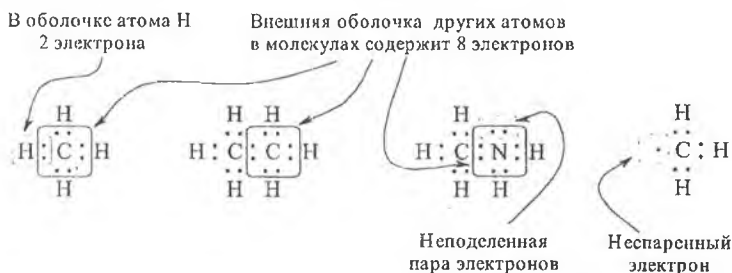


Число электронных пар, участвующих в образовании ковалентной связи, называется *порядком связи*.

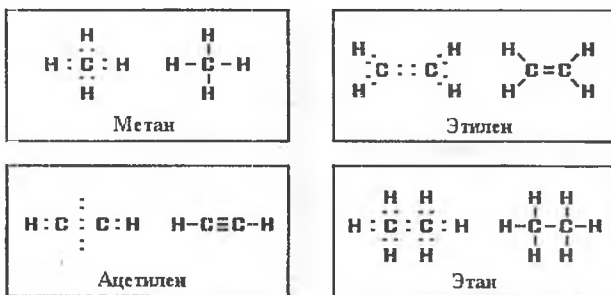
Таким образом, порядок простой связи равен 1 (одна пара электронов), двойной – 2 (две пары электронов), тройной – 3 (три пары электронов). В случае сопряженных (делокализованных) связей (раздел 4.10) порядок связи отличается от этих целочисленных значений.

4.8. Электронные формулы молекул

Для изображения электронного строения молекул, ионов или радикалов используются электронные формулы (структуры Льюиса⁴ или октетные формулы). При написании электронной формулы должно выполняться *правило октета*, согласно которому атом, участвуя в образовании химической связи (отдавая или принимая электроны), стремится приобрести электронную конфигурацию инертного газа - октет (восемь) валентных электронов. Исключение составляет атом водорода, для которого устойчивой является конфигурация гелия, т.е. 2 валентных электрона. Точки между атомами означают связывающие пары электронов (химическую связь). К несвязывающим электронам относятся электроны неподеленных пар и неспаренные электроны.



Примеры электронных и структурных формул некоторых соединений:



Электронные формулы молекул (а также ионов и свободных радикалов) нашли широкое применение в органической химии. Однако они не отражают пространственного строения молекул. Поэтому в тех случаях, когда необходимо иметь представление не только о распределении электронов, но и о пространственном строении органических соединений, используются *атомно-орбитальные модели*, которые служат основой для построения стереохимических (пространственных) формул молекул.

4.9. Атомно-орбитальные модели

Для наглядного изображения пространственного и электронного строения молекул, ионов и свободных радикалов удобно использовать атомно-орбитальные модели, отражающие на основе электронных представлений взаимное расположение атомных орбиталей разного типа:

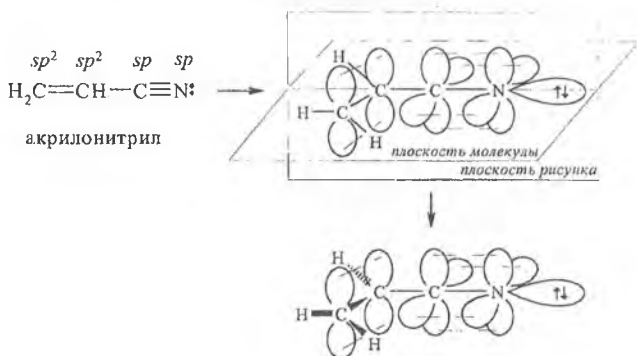
- участвующих в образовании ковалентных связей;
- с неспаренным электроном;
- с неподеленной электронной парой;
- вакантных (например, в карбокатионах).

В виде электронного облака изображают обычно p -АО и не участвующие в образовании σ -связей гибридные АО; остальные АО обозначаются валентной чертой или клиньями в зависимости от их ориентации в пространстве.

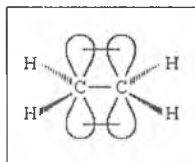
Простая линия (валентная черта) изображает оси орбиталей, лежащие в плоскости рисунка; сплошной клин соответствует АО, расположенной *над* плоскостью рисунка; штрихованный клин изображает АО, направленную *за* эту плоскость.

Для построения АО-моделей сначала следует определить тип гибридизации каждого атома и затем последовательно в порядке химического связывания атомов изобразить их атомные орбитали с учетом образуемых углов.

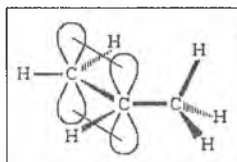
Ниже показан порядок построения атомно-орбитальной модели на примере акрилонитрила (исходное вещество для получения синтетического волокна, используемого в производстве трикотажа, меха и т.п.):



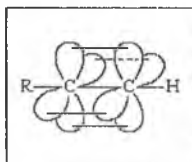
Примеры АО-моделей некоторых молекул:



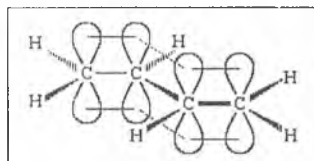
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
этилен



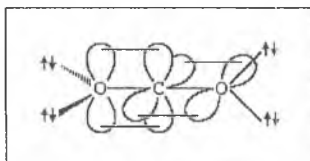
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
пропен (пропилен)



$\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$
алкины



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
бутадиен-1,3



$\text{O}=\text{C}=\text{O}$
диоксид углерода

Умение представить молекулу в виде атомно-орбитальной модели помогает понять не только особенности ее электронного и пространственного строения, но и механизмы передачи взаимного влияния атомов (электронные и пространственные эффекты), которые определяют поведение органических соединений в химических реакциях. Кроме того, с помощью АО-моделей можно объяснить существование *делокализованных π-связей*.

4.10. Делокализованные π-связи. Сопряжение

Ковалентная связь считается локализованной, если ее электронная пара находится в поле двух ядер и связывает только два атома.

• *Делокализованной* называют связь, электронная пара которой *рассредоточена между несколькими (более 2) ядрами атомов*.

Такая делокализация (рассредоточение) электронов характерна для *сопряженных π-связей*, т.е. кратных связей, чередующихся с одинарными.

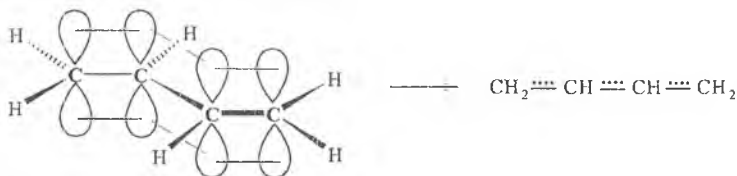
Сопряженная система:



Несопряженная система:

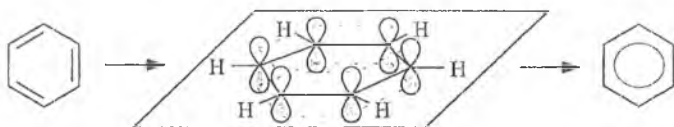


Рассредоточение электронов - энергетически выгодный процесс, т.к. приводит к снижению энергии молекулы. Необходимым условием делокализации π -электронов является π -перекрывание p -АО соседних sp^2 -или sp -атомов, лежащих в одной плоскости. Примером служит молекула бутадиена-1,3 $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$, строение которой можно представить с помощью атомно-орбитальной модели:

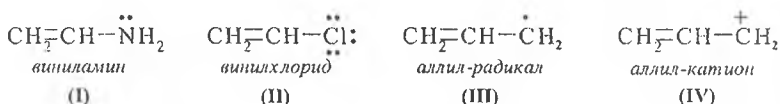


Делокализация π -электронов приводит к тому, что в сопряженной системе связи становятся нецелочисленными (или дробными), т.е. ни двойными или тройными, ни одинарными. Иначе говоря, связи имеют *нецелочисленный порядок* (см. раздел 4.7). Соответственно, длины делокализованных связей имеют промежуточные значения между длинами одинарных и кратных связей.

Типичным примером делокализации связей в циклической молекуле является бензол C_6H_6 :



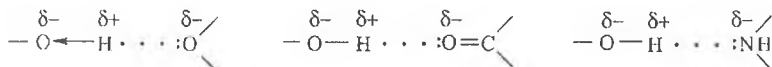
Система сопряжения может быть открытой (например, бутадиен) или замкнутой (бензол) и содержать атом (C, N, O, S, Cl и т.д.) с неподеленной электронной парой (I, II), с неспаренным электроном (III) или с вакантной p -АО (IV):



Делокализация связей оказывает существенное влияние на поведение молекул в химических реакциях.

4.11. Водородные связи

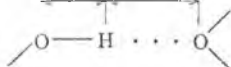
Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и поэтому способен притягивать неподеленную пару электронов другого электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает **водородная связь** (Н-связь). Графически Н-связь обозначается тремя точками:



Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями.

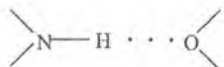
Длина связи, нм:

0,107 0,166



Энергия связи:

25 кДж/моль



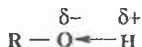
10 кДж/моль

Водородные связи влияют на физические и химические свойства вещества.

Почему связи типа водородных не образуют атомы других элементов?

Это объясняется тем, что силы электростатического притяжения разноименных концов диполей полярных связей (О-Н, N-Н и т.п.) довольно слабы и действуют лишь на малых расстояниях. Водород, обладая наименьшим атомным радиусом (0,37 нм), позволяет сблизиться таким диполям настолько, что силы притяжения становятся заметными. Никакой другой элемент с большим атомным радиусом не способен к образованию подобных связей.

Образование водородных связей (на примере спиртов). В молекуле спирта R-O-H химическая связь между атомом водорода и более электроотрицательным атомом кислорода весьма полярна. Водород имеет частичный положительный заряд ($\delta+$), а кислород – частичный отрицательный ($\delta-$):



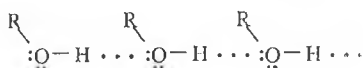
R - углеводородный радикал (CH_3 , C_2H_5 и т.д.)

Следовательно, возможно образование водородных связей между молекулами спирта:



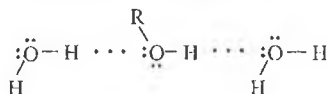
Это приводит к ассоциации молекул и объясняет относительно высокую температуру кипения спиртов.

Ассоциация молекул спирта



В присутствии воды возникают водородные связи между молекулами спирта и воды.

Гидратация молекул спирта



Поэтому низшие спирты хорошо растворимы в воде.

Влияние водородных связей на свойства веществ. Водородные связи существенно влияют на физические (т. кип. и т. пл., летучесть, вязкость, спектральные характеристики) и химические (кисотно-основные) свойства соединений.

Межмолекулярные Н-связи обуславливают ассоциацию молекул, что приводит к повышению температур кипения и плавления вещества. Например, этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, способный к ассоциации, кипит при $+78,3^\circ\text{C}$, а диметилловый эфир CH_3OCH_3 , не образующий водородных связей, лишь при -24°C (молекулярная формула обоих веществ $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$).

Образование Н-связей с молекулами растворителя способствует улучшению растворимости. Так, метиловый и этиловый спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются. При увеличении размеров углеводородного радикала R возникают пространственные затруднения для образования Н-связей. Поэтому с ростом числа атомов углерода в молекулах спиртов их растворимость в воде уменьшается.

Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияют на свойства. Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность (рис. 4.7).

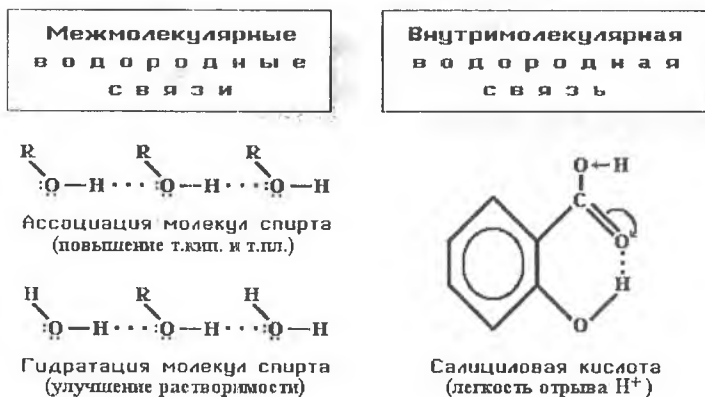


Рис. 4.7. Влияние водородных связей на свойства веществ

Контрольные вопросы

1. Ковалентная связь образуется...

Ответ 1. Парой электронов, предоставляемых атомом.

Ответ 2. За счет обобществления пары электронов при перекрывании атомных орбиталей двух (или более) атомов.

Ответ 3. За счет электростатического притяжения между заряженными частицами с завершенными внешними электронными оболочками.

2. Что такое молекулярная орбиталь?

Ответ 1. Область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядер атомов, составляющих молекулу.

Ответ 2. Область наиболее вероятного пребывания электрона в поле ядра атома, входящего в состав молекулы.

Ответ 3. Орбита, по которой движется электрон в поле ядра атома.

Ответ 4. Электронная орбиталь атома в молекуле.

3. Какая связь называется σ -связью?

Ответ 1. Ковалентная связь, образованная при боковом перекрывании атомных p -орбиталей связываемых атомов.

Ответ 2. Ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных орбиталей вдоль межъядерной оси.

Ответ 3. Ионная связь, образованная при осевом перекрывании атомных орбиталей связываемых атомов.

Ответ 4. Ионная связь, образованная при боковом перекрывании атомных орбиталей связываемых атомов.

4. π -Связью называется . . .

Ответ 1. Ковалентная связь, образованная при осевом перекрывании любых атомных орбиталей связываемых атомов.

Ответ 2. Ковалентная связь, образованная при перекрывании атомных p -орбиталей вдоль межъядерной оси.

Ответ 3. Ковалентная связь, образованная при боковом перекрывании атомных p -орбиталей связываемых атомов.

Ответ 4. Ионная связь, образованная при боковом перекрывании атомных орбиталей связываемых атомов.

5. Гибридизация атомных орбиталей - это . . .

Ответ 1. Взаимодействие атомных орбиталей разных атомов с образованием гибридных орбиталей.

Ответ 2. Взаимодействие разных по типу, но близких по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

Ответ 3. Взаимодействие одинаковых по типу, но разных по энергии атомных орбиталей данного атома с образованием гибридных орбиталей одинаковой формы и энергии.

6. Что представляет собой sp^3 -гибридизация для элементов 2-го периода?

Ответ 1. Взаимодействие s - и p -АО с образованием двух sp^3 -гибридных АО.

Ответ 2. Взаимодействие $2s$ - и двух $2p$ -АО с образованием трех sp^3 -АО.

Ответ 3. Взаимодействие трех $2p$ -АО с образованием $2sp^3$ -АО.

Ответ 4. Взаимодействие $2s$ - и трех $2p$ -АО с образованием четырех равноценных по энергии и форме $2sp^3$ -АО.

7. Какая схема соответствует sp^2 -гибридизации углерода?

Ответ 1. $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z = 4(2sp^2)$.

Ответ 2. $s + p_x + p_y + p_z = 4sp^2$.

Ответ 3. $2s + 2p_x + 2p_y = 3(2sp^2)$.

Ответ 4. $2s + 2p_x = 2(2sp^2)$.

Ответ 5. $1s + p_x + p_y = 3(sp^2)$.

8. Какая модель соответствует sp -гибридизованному состоянию атома?

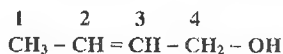
Ответ 1. Модель I.

Ответ 3. Модель III.

Ответ 2. Модель II.

Ответ 4. Модель IV.

9. Укажите тип гибридизации атомов углерода в молекуле:



Ответ 1. 1 - sp^2 , 2 - sp , 3 - sp , 4 - sp^2 .

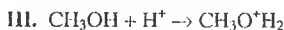
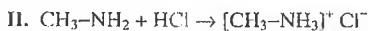
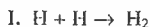
Ответ 2. 1 - sp^3 , 2 - sp^2 , 3 - sp , 4 - sp^3 .

Ответ 3. 1 - sp^3 , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - sp^3 .

Ответ 4. 1 - sp^2d , 2 - sp^2 , 3 - sp^2 , 4 - не гибридизованный.

10. В каких случаях ковалентная связь образуется:

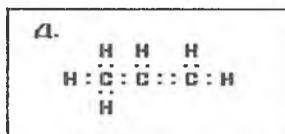
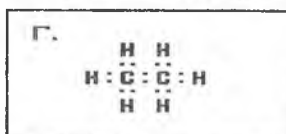
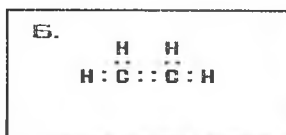
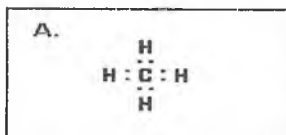
а) по донорно-акцепторному механизму; б) по обменному механизму?



Ответ 1. а) II, III; б) I, IV. Ответ 3: а) II, III, IV; б) I.

Ответ 2: а) I, IV; б) II, III. Ответ 4: а) II; б) I, III, IV.

11. Какие электронные формулы соответствуют соединениям с краткими связями?



Ответ 1: А, Г.

Ответ 3: Б, В, Г, Д.

Ответ 2: А, Б.

Ответ 4: Б, В, Д.

12. В каких молекулах имеются делокализованные π -связи?

- а) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ б) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ в) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

Ответ 1: а, б.

Ответ 3: б.

Ответ 2: б, в.

Ответ 4: а.

13. Укажите соединения, в которых есть атомы водорода, способные к образованию водородной связи:

- а) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ б) CH_3-NH_2 в) CH_3-CH_3 г) CH_3-OH

Ответ 1: а, г.

Ответ 3: а, б, г.

Ответ 2: б, г.

Ответ 4: б, в, г.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Органические соединения отличаются своей многочисленностью и разнообразием. Поэтому необходима их систематизация. Органические соединения классифицируют, учитывая два основных структурных признака:

- строение углеродной цепи (углеродного скелета);
 - наличие и строение функциональных групп.
- Углеродный скелет (углеродная цепь) - последовательность химически связанных между собой атомов углерода.
 - Функциональная группа - атом или группа атомов, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственные за его химические свойства.

5.1. Классификация соединений по строению углеродной цепи

В зависимости от строения углеродной цепи органические соединения делят на *ациклические* и *циклические*.

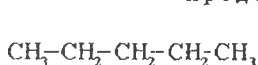


- Ациклические соединения - соединения с *открытой* (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также *алифатическими*.

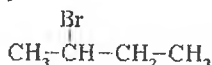
Среди ациклических соединений различают *предельные* (насыщенные), содержащие в скелете только одинарные связи C-C и *непредельные* (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C и C≡C.

Ациклические соединения

предельные

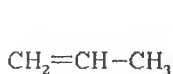


n-Пентан

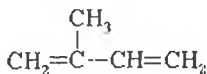


2-Бромбутан

непредельные



Пропилен



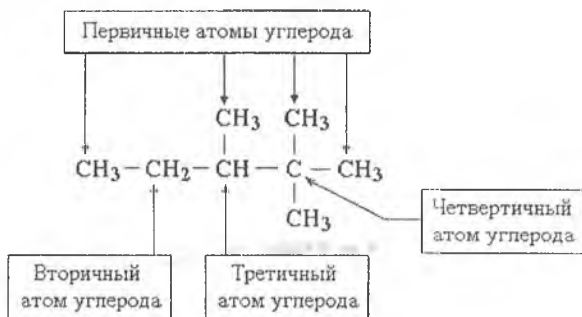
Изопреен



Ацетилен

Ациклические соединения подразделяют также на соединения с *неразветвленной* и *разветвленной цепью*. В этом случае учитывается число связей атома углерода с другими углеродными атомами.

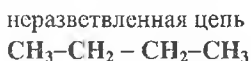
Атом углерода, связанный в цепи только с одним атомом углерода, называют *первичным*, с двумя - *вторичным*, с тремя - *третичным*, с четырьмя - *четвертичным*.



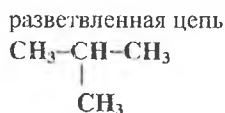
Цепь, содержащая только первичные и вторичные атомы углерода, называется *неразветвленной* (нормальной).

Цепь, в которую входят третичные или четвертичные атомы углерода, является *разветвленной* (в названии часто обозначается приставкой "изо").

Например:



n-бутан



изобутан

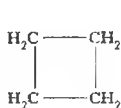
• **Циклические соединения** - это соединения с замкнутой углеродной цепью.

В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения.

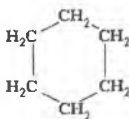
Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода. Они делятся на две существенно различающихся по химическим свойствам группы: алифатические циклические - сокращенно *алициклические* и *ароматические* соединения.

Карбоциклические соединения

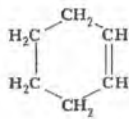
алициклические



Циклобутан

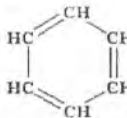


Циклогексан

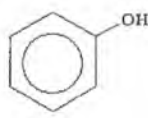


Циклогексен

ароматические



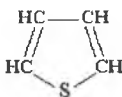
Бензол



Фенол

Гетероциклические соединения содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - *гетероатомов* (от греч. *heteros* - другой, иной) - кислород, азот, серу и др.

Гетероциклические соединения

Этиленоксид
(эпоксид)

Тиофен



Пиридин

5.2. Классификация соединений по функциональным группам

Соединения, в состав которых входят только углерод и водород, называются *углеводородами*. Другие, более многочисленные, органические соединения можно рассматривать как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды *функциональных групп*, содержащих другие элементы.

В зависимости от природы функциональных групп органические соединения делят на *классы*.

Некоторые наиболее характерные функциональные группы и соответствующие им классы соединений приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Классы органических соединений

Функциональная группа	Название группы	Классы соединений	Общая формула	Пример
-ОН	Гидроксип	Спирты	R-OH	C_2H_5OH этиловый спирт
		Фенолы		 -ОН фенол
>C=O	Карбонил	Альдегиды	$\begin{matrix} R \\ \\ H-C=O \end{matrix}$	CH_3CHO уксусный альдегид
		Кетоны	$\begin{matrix} R \\ \\ R-C=O \end{matrix}$	CH_3COCH_3 ацетон
$\begin{matrix} O \\ \\ -C- \\ \\ OH \end{matrix}$	Карбоксип	Карбоновые кислоты	$\begin{matrix} O \\ \\ R-C- \\ \\ OH \end{matrix}$	CH_3COOH уксусная кислота
-NO ₂	Нитрогруппа	Нитро-соединения	R-NO ₂	CH_3NO_2 нитрометан
-NH ₂	Аминогруппа	Амины	R-NH ₂	 -NH ₂ анилин
-F, -Cl, -Br, -I (Hal)	Фтор, хлор, бром, иод (галоген)	Галогено-производные	R Hal	CH_3Cl хлористый метил

Примечание: к функциональным группам иногда относят двойную и тройную связи.

В состав молекул органических соединений могут входить две или более одинаковых или различных функциональных групп.

Например: $HO-CH_2-CH_2-OH$ (этиленгликоль);

NH_2-CH_2-COOH (аминокислота *глицин*).

Все классы органических соединений взаимосвязаны. Переход от одних классов соединений к другим осуществляется в основном за счет превращения функциональных групп без изменения углеродного скелета.

Соединения каждого класса составляют *гомологический ряд*.

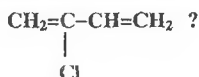
Гомологический ряд - ряд родственных органических соединений с однотипной структурой, каждый последующий член которого отличается от предыдущего на постоянную группу атомов (гомологическую разность).

Для углеводородов и их производных гомологической разностью является метиленовая группа $-\text{CH}_2-$. Например, гомологами (членами гомологического ряда) являются метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , и бутан C_4H_{10} , отличающиеся друг от друга на одну CH_2 -группу.

Для получения гомологов используют единые методы. Гомологи обладают близкими химическими свойствами и закономерно изменяющимися физическими свойствами.

Контрольные вопросы

1. К какому типу органических соединений относится **ХЛОРОПРЕН** (исходное вещество для получения некоторых сортов синтетического каучука):



Ответ 1. К непредельным алициклическим.

Ответ 2. К непредельным ациклическим

Ответ 3. К предельным алифатическим.

Ответ 4. К непредельным гетероциклическим.

2. Функциональной группой фенолов является . . .

Ответ 1. Группа $-\text{NH}_2$. Ответ 3. Группа $-\text{OH}$.

Ответ 2. Группа $-\text{COOH}$. Ответ 4. Группа $-\text{NO}_2$.

3. Какие из приведенных соединений относятся к классу:

а) спиртов; б) карбоновых кислот.

I. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; II. CH_3CHO ; III. CH_3COOH ; IV. CH_3NO_2

Ответ 1: а) III; б) IV. Ответ 3: а) II; б) I.

Ответ 2: а) I; б) II. Ответ 4: а) I; б) III.

6. ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции органических соединений (органические реакции) подчиняются общим закономерностям протекания химических реакций. Однако их ход часто более сложен, чем в случае взаимодействия неорганических соединений. Поэтому в органической химии большое внимание уделяется изучению механизмов реакций. Тем более, что общее число органических реакций очень велико, а число механизмов их протекания значительно меньше. Представления о механизмах реакций позволяют систематизировать огромный фактический материал, а при изучении органической химии помогают легче преодолеть трудности ее усвоения.

Для более глубокого понимания сути реакций органических соединений необходимо вспомнить основные понятия общей химии, которые изучаются в 8-9 классах: *химическая реакция, скорость химической реакции, энергия активации, тепловой эффект реакции, химическое равновесие, катализ.*

6.1. Основные понятия о химических реакциях

• *Процесс превращения веществ, сопровождающийся изменением их состава и (или) строения, называется химической реакцией.*

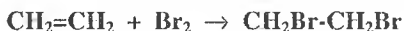
Суть этого процесса заключается в разрыве химических связей в исходных веществах и образовании новых связей в продуктах реакции. Реакция считается законченной, если вещественный состав реакционной смеси больше не изменяется.

Химическая реакция записывается в виде уравнения, например:



исходные	продукт
вещества	реакции

В уравнениях реакций с участием органических соединений знак равенства обычно заменяется стрелкой (поскольку знак равенства обозначается тем же символом, что и двойная связь):



Скорость реакции

• Скоростью химической реакции называют скорость изменения количества (молярной концентрации) одного из реагирующих веществ.

Скорость реакции определяется изменением количества вещества в единице объема за единицу времени, т.е. изменением концентрации Δc вещества за единицу времени Δt :

$$v_{\text{ср}} = \pm \Delta c / \Delta t = \pm (c_2 - c_1) / (t_2 - t_1),$$

где c_1 и c_2 - молярные концентрации вещества в моменты времени t_1 и t_2 , соответственно; знак «+» ставится, если скорость определяется по продукту реакции, знак «-» - по исходному веществу.

Отношение $\Delta c / \Delta t$ определяет скорость за какой-то промежуток времени и называется средней скоростью. Чем меньше интервал Δt и изменение Δc , тем точнее отношение $\Delta c / \Delta t$ соответствует истинной (мгновенной) скорости в данный момент. Математически это представляется в виде производной от концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm dc/dt.$$

На скорость химической реакции влияют следующие факторы:

- концентрация реагирующих веществ (закон действующих масс);
- температура (правило Вант-Гоффа³);
- давление (для реакций в газовой фазе);
- наличие катализатора, его природа и концентрация.

Закон действующих масс - скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции типа $A+B \rightarrow \text{продукты реакции}$ этот закон выражается уравнением:

$$v = k c_A c_B,$$

где v - скорость реакции; c_A и c_B - концентрации веществ A и B , моль/л; k - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции.

Физический смысл константы скорости реакции k следует из уравнения закона действующих масс: k численно равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л или их произведение равно единице. Константа скорости реакции зависит от температуры, от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Правило Вант-Гоффа - при повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в 2-4 раза.

Это правило является приближенным и применимо лишь для ориентировочной оценки влияния температуры на скорость реакции.

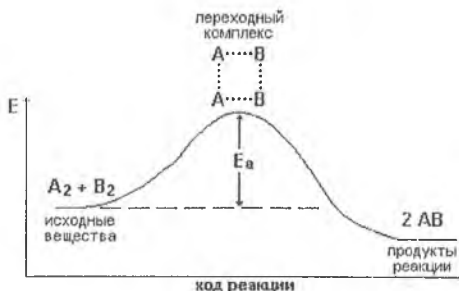
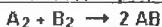
Катализатор - вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается.

Механизм действия катализаторов связан с тем, что они изменяют энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений.

Энергия активации. Скорость химической реакции зависит от энергии ее активации. Эта энергия необходима для эффективного соударения молекул (частиц), приводящего к их взаимодействию.

- *Энергия активации - энергия, необходимая для достижения системой переходного состояния, называемого активированным (или переходным) комплексом, который превращается в продукты реакции уже самопроизвольно.*

Энергетическая диаграмма реакции



Энергия активации (E_a) равна разности энергий переходного и исходного состояний:

$$E_a = E_{\text{перех. сост.}} - E_{\text{исх. сост.}}$$

Чем меньше энергия активации реакции, тем выше ее скорость. Эта зависимость выражается уравнением Аррениуса, которое связывает константу скорости реакции k с энергией активации E_a :

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где e – основание натурального логарифма;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

A – коэффициент пропорциональности.

Тепловой эффект реакции. В ходе реакции происходит разрыв связей в исходных веществах и образование новых связей в продуктах реакции. Поскольку образование связи идет с выделением, а ее разрыв - с поглощением энергии, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Энергия выделяется, если рвущиеся связи в исходных веществах менее прочны, чем связи, образующиеся в продуктах реакции, в противном случае энергия поглощается. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты, т.е. химическая форма энергии преобразуется в тепловую.

Таким образом, химические реакции сопровождаются *тепловыми эффектами*.

• *Тепловой эффект - количество теплоты, выделившееся или поглощенное химической системой при протекании в ней химической реакции.*

Тепловой эффект обозначается символами Q или ΔH ($Q = -\Delta H$). Его величина соответствует разности между энергиями исходного и конечного состояний реакции:

$$\Delta H = H_{\text{кон.}} - H_{\text{исх.}} = E_{\text{кон.}} - E_{\text{исх.}}$$

• Реакции, протекающие с выделением теплоты, проявляют положительный тепловой эффект ($Q > 0$, $\Delta H < 0$) и называются *экзотермическими*.

• Реакции, которые идут с поглощением теплоты из окружающей среды ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), являются *эндотермическими*. Эти реакции сопровождаются отрицательным тепловым эффектом.

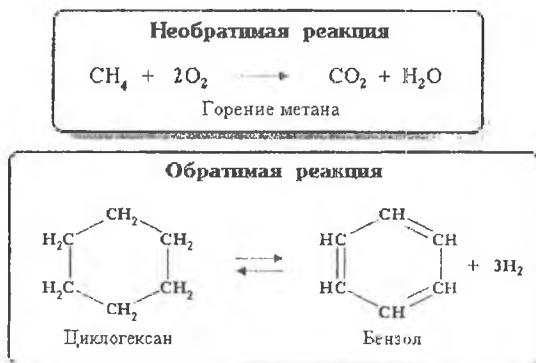
Энергетические диаграммы реакций:
экзотермической (1) и эндотермической (2)



Химическое равновесие. Состояние равновесия характерно для обратимых химических реакций.

- *Обратимая реакция* - химическая реакция, которая при одних и тех же условиях может идти в прямом и в обратном направлениях.
- *Необратимой* называется реакция, которая идет практически до конца в одном направлении.

Примеры:



- *Химическое равновесие* - состояние системы, в котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции.

Концентрации всех веществ в состоянии равновесия (равновесные концентрации) постоянны. Химическое равновесие имеет *динамический* характер. Это значит, что и прямая и обратная реакции при равновесии не прекращаются.

Для обратимой химической реакции типа



выражения для скоростей прямой V_1 и обратной V_2 реакций имеют вид:

$$V_1 = k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b \quad \text{и} \quad V_2 = k_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d,$$

где $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ – равновесные концентрации веществ А, В, С и D;

k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, называемые константами скоростей.

Из условия равновесия $V_1 = V_2$ следует:

$$k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b = k_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d.$$

Отсюда получаем выражение для константы равновесия K_p :

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Чем выше величина K_p , тем больше в равновесной смеси продуктов прямой реакции.

Смещение равновесия в нужном направлении достигается изменением условий реакции (*принцип Ле-Шателье*).

Принцип Ле-Шателье - внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Увеличение давления смещает равновесие в сторону реакции, ведущей к уменьшению объема.

Повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции.

Увеличение концентрации исходных веществ и удаление продуктов из сферы реакции смещают равновесие в сторону прямой реакции.

Катализаторы не влияют на положение равновесия.

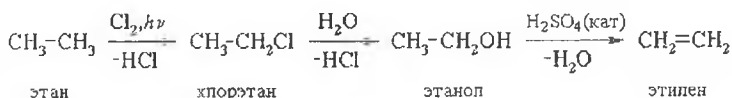
Катализ - изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, которые, участвуя в реакции, к моменту окончания процесса остаются количественно неизменными.

Вещество, участвующее в реакции и изменяющее ее скорость, но остающееся неизменным после того, как химическая реакция заканчивается, называется *катализатором*.

Катализ называется *положительным*, если скорость реакции увеличивается, и *отрицательным*, если скорость уменьшается. При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе (жидкой или газообразной), при *гетерогенном катализе* - в разных фазах (например, катализатор в твердом состоянии, а реагенты - в жидком или газообразном).

Механизм действия катализаторов, ускоряющих реакцию, связан с тем, что они снижают энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений с реагирующими веществами (каталитических комплексов), обладающих меньшей энергией.

Пример записи схемы превращений



6.3. Понятие о механизме химической реакции

Механизм реакции - детальное ее описание с учетом всех промежуточных стадий и промежуточных веществ, природы взаимодействия реагирующих частиц, характера разрыва связей, изменения энергии химической системы на всем пути ее перехода из исходного в конечное состояние. Цель изучения механизма реакции - возможность управлять ходом реакции, ее направлением и эффективностью.

Многие органические реакции являются сложными и идут в несколько элементарных стадий (последовательных и/или параллельных).

Общая скорость сложной химической реакции определяется скоростью ее наиболее медленной (лимитирующей) стадии. Например, в приведенной ниже диаграмме лимитирующей является стадия 1 с более высокой энергией активации E_a' .

Энергетическая диаграмма
двухстадийной реакции



В случае сложных реакций на отдельных стадиях образуются нестабильные *промежуточные частицы* - органические ионы или свободные радикалы. Их относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования растут с увеличением возможности *делокализации* (рассредоточения) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале.

Примером *многостадийной* реакции может служить цепная реакция хлорирования метана CH_4 .

Общая схема реакции: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.

Стадии процесса:

$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$ (на свету)	I стадия (зарождение цепи)
$\text{Cl}\cdot + \text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{HCl} + \cdot\text{CH}_3$	II стадия (развитие цепи)
$\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$	III стадия (развитие цепи)
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{HCl} + \cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ и т.д.	IV стадия (развитие цепи)
$\text{H}_3\text{C}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	V стадия (обрыв цепи)
$\text{Cl}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$	VI стадия (обрыв цепи).

Последовательными являются стадии: I, II (или III, IV) и V (или VI); параллельными - стадии II, III, IV и V, VI.

6.4. Классификация органических реакций

Классификацию органических реакций проводят на основе общих для всех реакций признаков: строение и состав исходных и конечных продуктов; изменение степеней окисления реагирующих частиц; тепловой эффект реакции; ее обратимость и т.п.

Наиболее часто органические реакции классифицируют по следующим признакам:

- по конечному результату реакции (на основе сопоставления строения исходных и конечных продуктов);
- по минимальному числу частиц, участвующих в элементарной реакции;
- по механизму разрыва ковалентных связей в реагирующих молекулах.

Тип многостадийной реакции определяют по самой медленной (лимитирующей) стадии.

Различные способы классификации обычно сочетаются друг с другом.

6.4.1. Классификация реакций по конечному результату

В основе этой классификации лежит сопоставление числа, состава и строения исходных и конечных продуктов *по уравнению реакции*. В соответствии с конечным результатом различают следующие типы органических реакций:

- разложение;
- соединение;
- замещение;
- перегруппировка (изомеризация).

Если процесс сопровождается изменением *степени окисления атома углерода* в органическом соединении, то выделяют также реакции *окисления и восстановления*. Окисление и восстановление органических веществ может проходить по какому-либо из названных выше типов реакций.

Реакции разложения. В результате реакции разложения из молекулы сложного органического вещества образуется несколько менее сложных или простых веществ:



К этому типу реакций относятся:

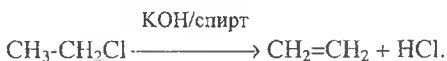
а) реакции *крекинга* - расщепление углеродного скелета крупных молекул при нагревании и в присутствии катализаторов (реакции разложения при высокой температуре называют *пиролизом*).



Пример: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{12} + \text{C}_5\text{H}_{10}$;

б) реакции *отщепления* (элиминирования) - отрыв от молекулы исходного органического соединения отдельных атомных групп при сохранении ее углеродного скелета.

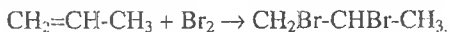
Например, дегидрохлорирование хлорэтана:



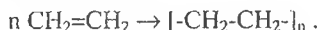
Реакции соединения. Молекула органического соединения и молекула простого или сложного вещества соединяются в новую молекулу, при этом другие продукты реакции не образуются:



Такие химические реакции в органической химии обычно называют реакциями **присоединения**. Пример - бромирование пропена:



К реакциям присоединения относятся также реакции *полимеризации*. Например, образование полиэтилена:



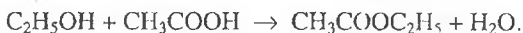
Реакции замещения. Атом или атомная группировка в молекуле органического соединения замещается на другой атом (или атомную группировку):



Реакции этого типа можно рассматривать как реакции обмена, но в органической химии предпочтительней термин "замещение", поскольку в обмене участвует (замещается) лишь меньшая часть органической молекулы. Примеры:



Реакциями замещения являются также реакции *конденсации*, в которых из двух молекул образуется одна более крупная молекула, и процесс сопровождается отщеплением небольшой молекулы (воды, аммиака или галогеноводорода). Например:



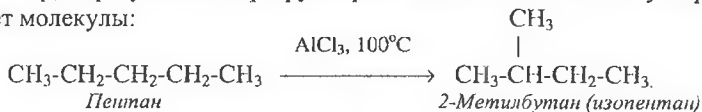
Здесь происходит замещение группы OH
в молекуле C_2H_5OH на группу CH_3COO .

Реакции изомеризации или перегруппировки. В органическом соединении происходит переход (миграция) отдельных атомов или групп атомов от одного участка молекулы к другому без изменения ее качественного и количественного состава:



В этом случае исходное вещество и продукт реакции являются *изомерами* (структурными или пространственными).

Например, в результате перегруппировки может изменяться углеродный скелет молекулы:



Реакции окисления и восстановления. Окислительно-восстановительными называют реакции, в ходе которых меняется *степень окисления* атомов, входящих в молекулу.

Для органических реакций этого типа применимы те же законы, что и для неорганических. Отличием является то, что в органической химии окислительно-восстановительные процессы рассматриваются, прежде всего, по отношению к органическому веществу и связываются с *изменением степени окисления углерода*, являющегося реакционным

центром молекулы. Эти реакции могут проходить по типу реакций присоединения, отщепления, замещения и т.п.

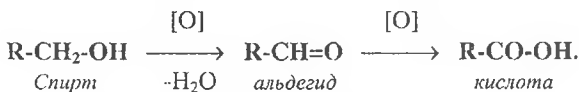
Степень окисления - условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что все связи имеют ионный характер. Это означает, что более электроотрицательный атом, смещая к себе одну электронную пару, приобретает заряд -1, две электронных пары - заряд -2. Связь между одинаковыми атомами не дает вклада в степень окисления. Таким образом, связь между атомами C-C соответствует нулевой степени их окисления. В связи C-H углероду как более электроотрицательному атому соответствует заряд -1, а в связи C-O заряд углерода (менее электроотрицательного) равен +1. Степень окисления атома в молекуле подсчитывается как алгебраическая сумма зарядов, которые дают все связи данного атома.

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

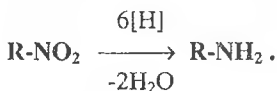
Если атом углерода в органической молекуле окисляется (отдает электроны более электроотрицательному атому), то этот процесс относят к реакциям окисления, т.к. продукт восстановления окислителя (обычно неорганическое вещество) не является конечной целью данной реакции. И наоборот, реакцией восстановления считают процесс восстановления атома углерода в органическом веществе.

Часто в органической химии ограничиваются рассмотрением реакций окисления и восстановления как реакций, связанных с потерей и приобретением атомов водорода и кислорода.

Вещество окисляется, если оно теряет атомы водорода и (или) приобретает атомы кислорода. Кислородсодержащий окислитель обозначают символом [O]:



Вещество восстанавливается, если оно приобретает атомы H водорода и (или) теряет атомы кислорода. Восстановитель обозначают символом [H]:



Степень окисления углерода в его соединениях изменяется в диапазоне от -4 (например, в метане CH_4) до +4 (в CO_2). В органических соединениях атомы углерода в одной и той же молекуле могут иметь разные степени окисления:



6.4.2. Классификация реакций по числу частиц, участвующих в элементарной стадии

По этому признаку все реакции можно разделить на диссоциативные (мономолекулярные) и ассоциативные (бимолекулярные, тримолекулярные и т.д.).

Мономолекулярные реакции - реакции, в которых участвует только одна молекула (частица): $A \rightarrow B + \dots$

К этому типу относятся реакции распада и изомеризации.

Процессы электролитической диссоциации также соответствуют этому типу, например: $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{Cl}^-$

Бимолекулярные реакции - реакции типа $A + B \rightarrow C + \dots$, в которых происходит столкновение двух молекул (частиц). Это самый распространенный тип элементарных реакций.

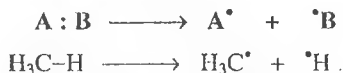
Тримолекулярные реакции - реакции типа $2A + B \rightarrow C + \dots$, в которых происходит столкновение трех молекул. Тримолекулярные реакции встречаются довольно редко, поскольку одновременное соударение большого числа частиц маловероятно.

6.4.3. Классификация реакций по механизму разрыва связей

В зависимости от способа разрыва ковалентной связи в реагирующей молекуле органические реакции подразделяются на *радикальные* и *ионные реакции*. Ионные реакции в свою очередь делятся по характеру реагента, действующего на молекулу, на *электрофильные* и *нуклеофильные*.

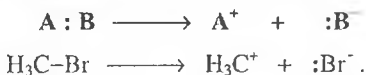
Разрыв ковалентной связи может происходить двумя способами, обратными механизмам ее образования (см. раздел 4.5).

1. Разрыв связи, при котором каждый атом получает по одному электрону из общей пары, называется *гомолитическим*:



При этом образуются сходные по электронному строению частицы, каждая из которых имеет неспаренный электрон. Такие частицы называются *свободными радикалами*.

2. Если при разрыве связи общая электронная пара остается у одного атома, то такой разрыв называется *гетеролитическим*:



В результате образуются разноименно заряженные ионы – *катион* и *анион*. Если заряд иона сосредоточен на атоме углерода, то катион называют *карбокатионом*, а анион – *карбанионом*.

Гомолитический (симметричный) разрыв более характерен для неполярных связей, а гетеролитический (несимметричный) – для полярных или легко поляризуемых.

Ионы и свободные радикалы, возникающие при разрыве ковалентных связей, не являются конечными продуктами реакции. Это *неустойчивые промежуточные частицы* (интермедиаты), которые образуются на отдельных стадиях реакции и сразу же вступают в дальнейшие превращения. Органические катионы и анионы, в отличие от неорганических ионов, постоянно присутствующих в водных растворах, появляются только в момент реакции.

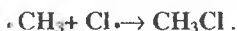
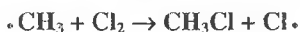
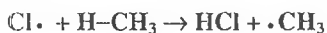
Радикальные реакции

Реакции, в которых происходит *гомолитический* разрыв связей и образуются свободно-радикальные промежуточные частицы называются *радикальными реакциями*.

Пример - реакция *радикального замещения* при хлорировании метана:

Общая схема реакции: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$.

Стадии процесса:



Реакции с участием свободных радикалов характерны для соединений с *неполярными* и *слабополярными* связями. Такие связи (например, C–C, C–H, Cl–Cl, O–O и т.п.) склонны к симметричному, т.е. гомолитическому разрыву.

Условия проведения радикальных реакций: повышенная температура (часто реакцию проводят в газовой фазе), действие света или радиоактивного излучения, присутствие соединений - источников свободных радикалов (инициаторов), неполярные растворители.

Ионные реакции

Реакции, в которых происходит *гетеролитический* разрыв связей и образуются промежуточные частицы ионного типа, называются *ионными реакциями*.

Такие реакции характерны для соединений с полярными связями (C–O, C–N, C–Cl) и связями с высокой поляризуемостью (C=C, C=C–C=C, C=O и т.п.), благодаря их склонности к гетеролитическому (несимметричному) разрыву.

Пример ионной реакции – гидролиз 2-метил-2-хлорпропана (триметилхлорметана, *трет.*бутилхлорида).

Общая схема реакции: $(\text{CH}_3)_3\text{C-Cl} + \text{KOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C-OH} + \text{KCl}$.

Стадии процесса:



Условия ионных реакций: невысокая температура, полярные растворители, способные к сольватации образующихся ионов. Действие света или радиоактивного излучения не влияет на скорость ионных реакций.

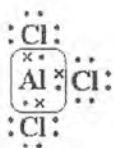
В зависимости от характера действующего реагента ионные реакции подразделяются на *электрофильные* и *нуклеофильные*.

Электрофильные реакции. Электрофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию *электрофильного реагента*.

Электрофильные ("любящие электроны") реагенты, или короче, *электрофилы* – это частицы (катионы или молекулы), имеющие свободную орбиталь на внешнем электронном уровне.

Примеры электрофильных частиц: H^+ , CH_3^+ и другие карбокатионы, NO_2^+ , ZnCl_2 , AlCl_3 .

Почему, такие соединения как AlCl_3 проявляют свойства электрофила, становится понятным при построении электронной формулы.



Атом алюминия в AlCl_3 содержит на внешнем электронном уровне 6 электронов (3 собственных и 3 от атомов хлора). Он имеет незавершенную электронную конфигурацию и способен принять еще 2 электрона на вакантную орбиталь (*правило октета*). Аналогично

построены FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 и т.п.

Соединения, способные принять электрошную пару на незаполненную орбиталь, или короче – акцепторы пары электронов, называются *кислотами Льюиса*.

Электрофильные свойства этих веществ используются в катализе органических реакций.

Примеры электрофильных реакций

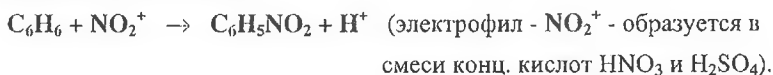
Электрофильное присоединение:



Стадии: I. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}^{\delta+} - \text{Cl}^{\delta-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^+ + \text{Cl}^-$ (медленная).



Электрофильное замещение:



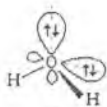
Нуклеофильные реакции. Нуклеофильной называется реакция, в которой молекула органического вещества подвергается действию *нуклеофильного реагента*.

Нуклеофильные ("любящие ядро") реагенты, или *нуклеофилы*, – это частицы (анионы или молекулы), имеющие неподеленную пару электронов на внешнем электронном уровне и способные отдать эту пару на образование ковалентной связи.

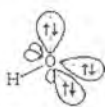
Примеры нуклеофильных частиц: OH^- , Cl^- , Br^- , CN^- , H_2O , CH_3OH , NH_3 .

Нуклеофилы являются донорами пары электронов и с этой точки зрения рассматриваются как *основания Льюиса*.

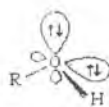
Ниже показано электронное строение некоторых нуклеофилов:



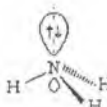
Вода



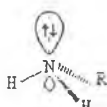
Гидроксид-анион



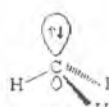
Спирт



Аммиак



Амин



Метил-анион

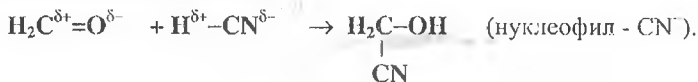
Благодаря подвижности π -электронов, нуклеофильными свойствами обладают также молекулы, содержащие π -связи: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, C_6H_6 и т.п. Между прочим, это объясняет, почему этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ и бензол C_6H_6 , имея неполярные углерод-углеродные связи, вступают в ионные реакции с электрофильными реагентами.

Примеры нуклеофильных реакций

Нуклеофильное замещение:



Нуклеофильное присоединение:



6.5. Взаимное влияние атомов и реакционная способность органических соединений

В этом разделе мы попытаемся ответить на ряд вопросов, возникающих при изучении органических реакций.

- Каким образом посредствуется взаимное влияние атомов в молекуле, ионе и свободном радикале?
- Как отражается взаимное влияние атомов на химических свойствах вещества и направлении реакций с его участием?

Хотя этот материал не входит в общеобразовательную программу средней школы, знакомство с ним может облегчить изучение химических свойств

различных классов органических соединений, понимание механизмов реакций и избежать их механического заучивания.

Каким же образом передается влияние атомов друг на друга? Что нужно знать, чтобы определить характер этого влияния?

Современные представления о строении атома, природе и свойствах химической связи, электронном и пространственном строении органических молекул позволяют сделать заключение:

- взаимное влияние атомов в молекулах, ионах и свободных радикалах осуществляется посредством *электронных и пространственных эффектов*.

Понимание этих эффектов помогает оценить реакционную способность органических соединений, исходя из их строения, и таким образом, предсказать ход и результаты планируемых реакций.

6.5.1. Электронные эффекты заместителей

- Электронные эффекты – смещение электронной плотности в молекуле, ионе или радикале под влиянием *заместителей*.

Заместителем считается любой атом (кроме водорода) или группа атомов, связанная с атомом углерода.

В зависимости от направления смещения облака электронной плотности заместители подразделяются на *электронодонорные* и *электроакцепторные*.

Электронодонорные заместители – атомы или атомные группировки, повышающие электронную плотность на остальной части молекулы. Заместители этого типа увеличивают отрицательный заряд на остатке молекулы, снижают энергию промежуточных катионов за счет делокализации положительного заряда и увеличивают скорость реакции, если на самой медленной (лимитирующей) стадии, образуется катион. Напротив, они уменьшают скорость реакции, если на лимитирующей стадии образуется анион.

Электроакцепторные заместители – атомы и группы атомов, понижающие электронную плотность на связанном с ним углеводородном фрагменте. Такие заместители увеличивают положительный заряд на остальной части молекулы, стабилизируют промежуточные анионы и увеличивают скорость реакции, если на лимитирующей стадии образуется анион.

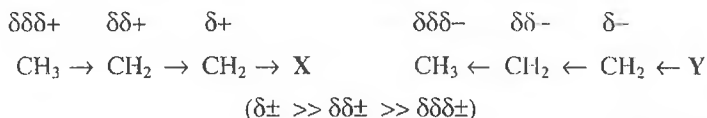
Различают два основных вида электронных влияний заместителей: индуктивный (*I*) и мезомерный (*M*) эффекты. В зависимости от того, в

какую сторону смещаются электроны – *от* заместителя или *к* заместителю – различают, соответственно, положительные (+*I*, +*M*)- и отрицательные (–*I*, –*M*)-эффекты.

Заместители, проявляющие положительные эффекты, относятся к электронодонорным, а отрицательные – к электроноакцепторам заместителям. При сочетании эффектов разных знаков (например, –*I* и +*M*) общий характер заместителя определяется более сильным эффектом.

Индуктивный эффект (*I*-эффект)

Известно, что полярная ковалентная связь образуется между атомами с различной электроотрицательностью. Наличие в молекуле полярной σ-связи вызывает поляризацию ближайших двух–трех σ-связей и ведет к возникновению частичных зарядов δ+ (дельта плюс) или δ– (дельта минус) на соседних атомах. Направление смещения электронной плотности всех σ-связей обозначается прямыми стрелками (по линии связи) и символами частичных зарядов, индуцируемых заместителем:



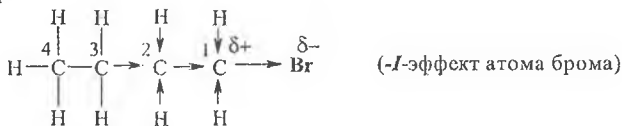
Таким образом, заместители (X или Y) вызывают поляризацию не только "своей", но и соседних связей. Такой вид передачи влияния атомов, приводящий к поляризации ковалентных связей и индуцированию зарядов на атомах, называется индуктивным (индукционным) электронным эффектом.

• Индуктивный эффект - смещение электронной плотности по цепи σ-связей, которое обусловлено различиями в электроотрицательности атомов.

Из-за слабой поляризуемости σ-связей *I*-эффект быстро затухает с удалением от заместителя и через 3-4 связи становится практически равным нулю.

Индуктивный эффект называют *отрицательным* (–*I*), если заместитель уменьшает электронную плотность на атоме углерода, с которым связан этот заместитель. При этом заместитель приобретает частичный отрицательный заряд (δ–), а атом углерода - частичный положительный заряд (δ+).

Например:



Индуктивный эффект называется *положительным* (+I), если заместитель увеличивает электронную плотность на атоме углерода, индуцируя на нем частичный отрицательный заряд δ^- , сам при этом приобретая заряд δ^+ .

Направление (знак) I-эффекта заместителя качественно оценивается путем сравнения со стандартом - атомом водорода, индуктивный эффект которого принят за 0.

-I-эффект проявляют заместители, которые содержат более электроотрицательные атомы, чем атом водорода:



а также ненасыщенные группировки (например, $-\text{CH}=\text{CHR}$) и катионы ($-\text{CH}_2^+$, $-\text{OH}_2^+$, $-\text{NH}_3^+$).

+I-эффект проявляют заместители, содержащие атомы с относительно низкой электроотрицательностью: металлы ($-\text{Mg}$ -, $-\text{Li}$ и др.), алкильные группы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$) и анионы ($-\text{CH}_2^-$, $-\text{O}^-$).

+I-эффект алкильных групп обусловлен суммарным действием нескольких слабополярных C-H-связей ($\text{C}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$).

Мезомерный эффект (M-эффект)

В отличие от несопряженных соединений, в которых влияние заместителей передается посредством индуктивного эффекта по σ -связям, в сопряженных системах в передаче электронного влияния основную роль играют более подвижные π -электроны делокализованных ковалентных связей. Эффект, проявляющийся в смещении электронной плотности делокализованной (сопряженной) π -системы, называют мезомерным или эффектом сопряжения.

• Мезомерный эффект - передача электронного влияния заместителей по сопряженной π -системе.

Данный эффект отмечается лишь в том случае, если заместитель связан с sp^2 - или с sp -гибридизованным атомом и сам является участником сопряженной системы. Заместитель может вносить в систему сопряжения π -связь ($>\text{C}=\text{C}<$, $-\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{N}$, $-\text{C}\equiv\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ и др.), неподеленную пару электронов гетероатома (галогены, группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$ и

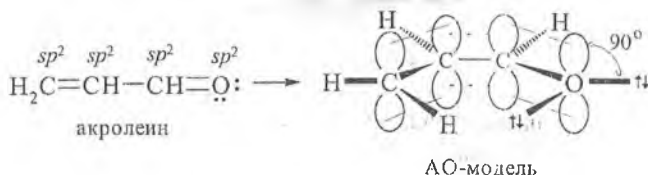
др.), вакантную или заполненную одним, либо двумя электронами p -орбиталь.

В отличие от индуктивного, мезомерный эффект передается по системе сопряженных связей на значительно большее расстояние, благодаря подвижности π -электронов.

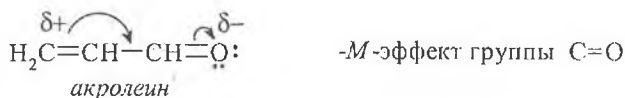
+М-эффект. Заместители, повышающие электронную плотность в сопряженной системе, проявляют положительный мезомерный эффект и являются электронодонорными. +М-эффектом обладают заместители, содержащие атомы с неподеленной парой электронов или целым отрицательным зарядом, и способные к передаче пары электронов в общую сопряженную систему.

-М-эффект проявляют заместители с электроотрицательными атомами и смещающие электронную плотность на себя. -М-эффект характерен для групп $-\text{CH}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$. Хотя эти группы имеют неподеленные электронные пары, пространственное расположение орбиталей с этими электронами не позволяет им вступать в систему сопряжения. Таким образом, в данном случае заместитель может лишь оттягивать электроны из общей системы сопряжения за счет своей более высокой электроотрицательности.

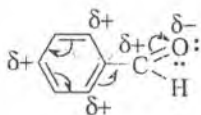
Для определения знака М-эффекта полезно построить *атомно-орбитальную модель*, которая покажет пространственную ориентацию орбиталей и возможности их перекрывания (раздел 4.9). Так, если π -орбиталь кратной связи $\text{C}=\text{O}$ и sp^2 -орбитали с неподеленными парами электронов атома кислорода расположены перпендикулярно друг другу, то их перекрывание невозможно и ни одна электронная пара кислорода не может передаваться в π -систему.



Следовательно, заместитель, содержащий группу $\text{C}=\text{O}$, проявляет не +М-эффект, а -М-эффект.

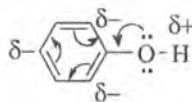


Направление смещения электронной плотности под влиянием *M*-эффекта обозначается изогнутыми стрелками:



бензальдегид

-*M*-эффект группы C=O

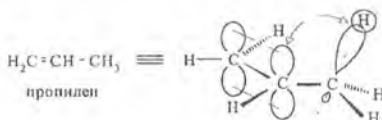


фенол

+*M*-эффект группы -OH

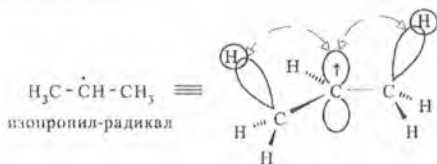
Эффект сверхсопряжения

Особое место занимает такая разновидность электронных взаимодействий, как σ, π - и σ, p -сопряжение, называемая *сверхсопряжением*. Дело в том, что в некоторых несопряженных системах могут иметь место слабые взаимодействия электронов, которые объясняются как их делокализация. К таким взаимодействиям относят перекрывание σ -молекулярной орбитали связи C—H с π -молекулярной орбиталью кратной связи (σ, π -сопряжение):



пропилен

или с *p*-АО (σ, p -сопряжение):



изопропил-радикал

В наибольшей степени сверхсопряжение характерно для метильной группы CH_3 . Значительно меньший эффект проявляют группы CH_2R и CHNR_2 .

Хотя сверхсопряжение является слабым эффектом, его роль в стабилизации вторичных и, тем более третичных свободных радикалов и ионов за счет делокализации электронов весьма значительна.

Именно этим фактором, в частности, объясняется увеличение устойчивости свободных радикалов в ряду:



Электронные эффекты некоторых заместителей представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1
Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты	
	индуктивный	мезомерный
Алкильные группы (R)	$+I$	слабый $+M^*$
$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$	$-I$	$+M$ (больше, чем $-I$)
$-\text{OH}$	$-I$	$+M$ (больше, чем $-I$)
$-\text{OR}$	$-I$	$+M$ (больше, чем $-I$)
Галогены	$-I$	$+M$ (меньше, чем $-I$)
$-\text{NO}_2$	$-I$	$-M$
$>\text{C}=\text{O}$	$-I$	$-M$
$-\text{COOH}$	$-I$	$-M$
$-\text{SO}_3\text{H}$	$-I$	$-M$

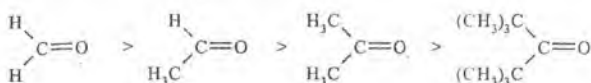
* Если алкильная группа содержит C–H-связи, способные к сверхсопряжению.

6.5.2. Пространственные (стерические) эффекты

Помимо электронных эффектов заместители оказывают влияние на реакционную способность соединений также и вследствие того, что имеют определенные размеры в пространстве. Такое влияние, как правило, тем больше, чем ближе расположен соответствующий заместитель к реакционному центру молекулы.

Пространственные (стерические) эффекты определяют доступность реакционных центров в молекуле.

С одной стороны, объемные группы могут пространственно блокировать реакционный центр и снижать реакционную способность молекулы. Так, скорость реакции присоединения по связи C=O убывает в ряду:



С другой стороны, известны случаи, когда взаимное отталкивание объемных заместителей приводит к возникновению в молекуле дополнительного напряжения и способствует повышению ее реакционной способности.

6.5.3. Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений.

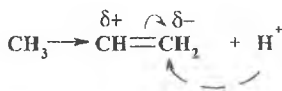
• Способность вещества вступать в ту или иную реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью называется его *реакционной способностью*.

Реакционная способность органического соединения зависит от ряда факторов. При прогнозировании направления конкретной реакции необходимо учитывать взаимодействие этих факторов и роль каждого из них. Факторы, определяющие реакционную способность органических соединений, можно разделить на две группы:

- 1) распределение электронной плотности в молекуле и ее пространственное строение до вступления в реакцию (статический фактор);
- 2) относительная устойчивость образующихся в процессе реакции промежуточных частиц – ионов и радикалов (динамический фактор).

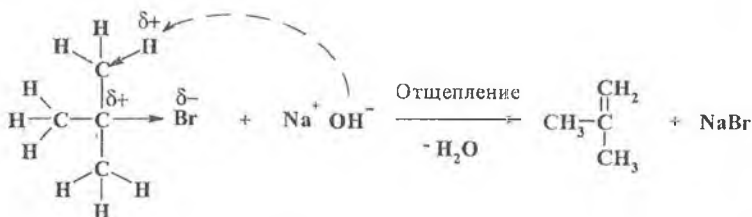
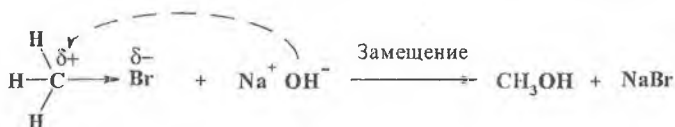
Первая группа. Реакционная способность соединений существенно зависит от распределения в их молекулах электронной плотности, которое в свою очередь определяется электронными эффектами заместителей. Характерная для большинства соединений неравномерность в распределении электронной плотности является причиной появления в молекуле реакционных центров, определяющих направление атаки тем или иным реагентом.

Например, в молекуле $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ группа CH_3 проявляет $+I$ -эффект, который вызывает смещение электронов π -связи в сторону группы CH_2 и появление частичного отрицательного заряда δ^- на атоме углерода в этой группе. Поэтому положительно заряженный реагент (в данном случае протон H^+) преимущественно будет взаимодействовать именно с этим атомом углерода:



Другим важным обстоятельством, влияющим на реакционную способность, является пространственное строение молекулы.

Например, реакция с водным раствором гидроксида натрия двух одготипных соединений CH_3Br и $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$, принадлежащих к классу алкилгалогенидов, протекает по-разному вследствие пространственных затруднений в молекуле $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$.



Вторая группа. Многостадийные реакции обычно включают стадии образования неустойчивых промежуточных частиц (катионов, анионов или свободных радикалов). Во многих случаях можно предположить не одно, а несколько возможных направлений такой реакции, на каждом из которых появляются промежуточные частицы разного строения.

Как же выбрать наиболее вероятное направление реакции?

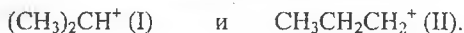
- Направление реакции зависит от устойчивости промежуточных частиц.

Относительная устойчивость и, следовательно, вероятность образования той или иной промежуточной частицы определяются возможностью рассредоточения (делокализации) заряда в ионе или неспаренного электрона в радикале. Чем больше рассредоточен заряд в ионе или неспаренный электрон в радикале, тем меньшим запасом энергии обладают эти частицы и тем они стабильнее. Поэтому образование более устойчивых частиц требует меньших затрат энергии, т.е. происходит при более низкой энергии активации.

- Реакция предпочтительно будет происходить в том направлении, которое сопровождается образованием относительно более устойчивых промежуточных частиц.

Возможность делокализации электронов в ионе или радикале зависит от их строения и определяется электронными эффектами заместителей, связанных с атомом, несущим заряд или неспаренный электрон.

Для примера сравним устойчивость двух карбокатионов

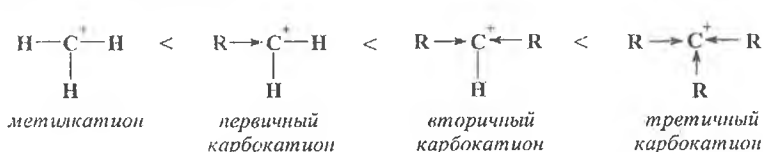


Изобразим строение катионов с учетом электронных эффектов заместителей при положительно заряженном атоме углерода:



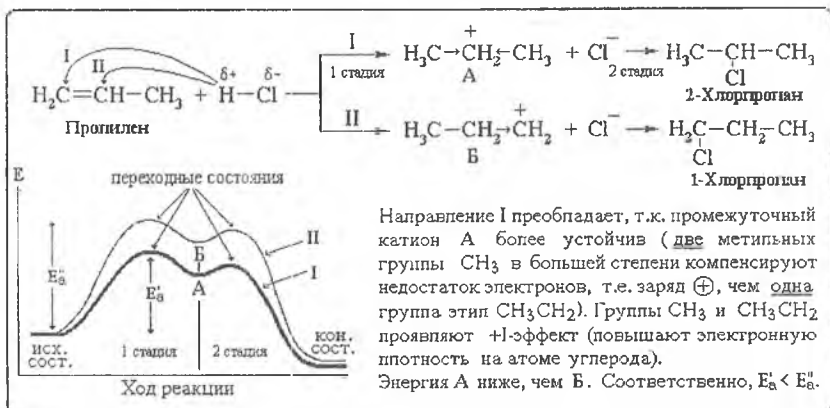
В карбокатионе I положительный заряд делокализован в большей степени, т.к. действует +I-эффект *двух* алкильных групп CH₃. В делокализации заряда карбокатиона II участвует +I-эффект *лишь одной* алкильной группы CH₃CH₂. Следовательно, катион I более устойчив, чем катион II.

В целом, устойчивость карбокатионов возрастает с увеличением числа алкильных групп, которые за счет +I-эффекта уменьшают положительный заряд на атоме углерода:



Увеличение устойчивости карбокатионов

Влияние устойчивости промежуточного катиона на направление реакции можно продемонстрировать на примере присоединения полярного реагента HCl по двойной связи в несимметричной молекуле CH₂=CH-CH₃, которое предположительно может происходить по двум направлениям:



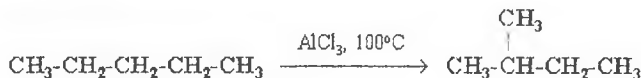
Следует отметить, что в радикальных реакциях, идущих с участием электронейтральных частиц (молекул и радикалов), определяющим фактором является устойчивость промежуточно образующихся свободных радикалов, а не распределение электронной плотности в исходной молекуле.

Таким образом, для определения наиболее вероятного направления реакции применяется следующее правило:

- реакция идет через образование наиболее устойчивых промежуточных частиц.

Контрольные вопросы

1. В соответствии с конечным результатом данная реакция



является . . .

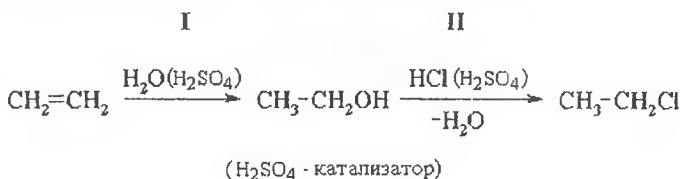
Ответ 1. Реакцией присоединения.

Ответ 3. Реакцией замещения.

Ответ 2. Реакцией разложения.

Ответ 4. Реакцией изомеризации.

2. Какие типы реакций представлены в схеме превращений?



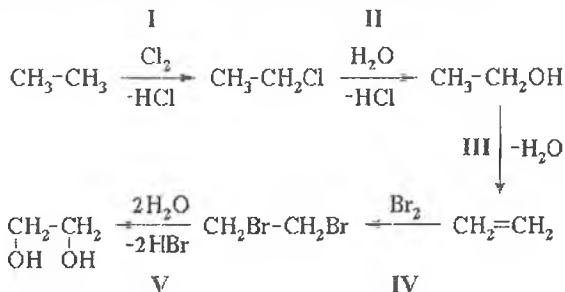
Ответ 1. I - присоединение; II - разложение.

Ответ 2. I - разложение; II - замещение.

Ответ 3. I - присоединение; II - замещение.

Ответ 4. I - замещение; II - присоединение.

3. Укажите реакции замещения в следующей схеме превращений:



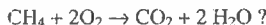
Ответ 1. I, II.

Ответ 3. II, IV.

Ответ 2. I, II, V.

Ответ 4. III, V.

4. Как изменяется степень окисления атома углерода при горении метана:



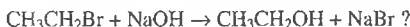
Ответ 1. +4 на -4.

Ответ 3. -2 на +4.

Ответ 2. -4 на +4.

Ответ 4. -4 на +2.

5. По какому механизму идет реакция:



Ответ 1. Нуклеофильное присоединение.

Ответ 2. Электрофильное замещение.

Ответ 3. Нуклеофильное замещение.

Ответ 4. Радикальное замещение.

6. Какие группы атомов могут быть только акцепторами электронов?

а) -OH б) -NH₂ в) >C=O г) -NO₂ д) -CH₃

Ответ 1: а, б.

Ответ 3: б, д.

Ответ 2: а, д.

Ответ 4: в, г.

7. Какие группы проявляют положительный индуктивный эффект?

а) -CH₃ б) -CH₂Cl в) -OH г) -CH(CH₃)₂ д) -CH=CH₂

Ответ 1: а, б.

Ответ 3: а, г.

Ответ 2: б, в.

Ответ 4: б, д.

8. В каких соединениях группа $-OH$ проявляет мезомерный эффект?

а) CH_3-CH_2-OH б) $CH_2=CH-CH_2OH$ в) $CH_2=CH-OH$ г) C_6H_5OH

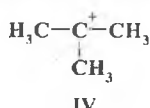
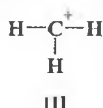
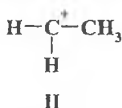
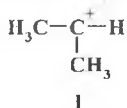
Ответ 1: а, б.

Ответ 3: в, г.

Ответ 2: б, в.

Ответ 4: а, в.

9. Расположите в порядке увеличения устойчивости следующие карбокатионы:



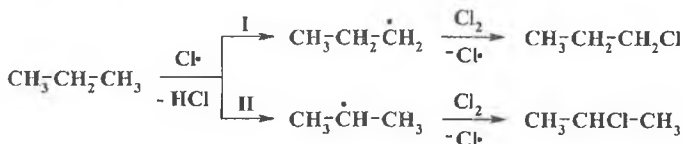
Ответ 1: $IV < I < II < III$.

Ответ 2: $III < II < I < IV$.

Ответ 3: $I < II < III < IV$.

Ответ 4: $II < I < IV < III$.

10. Укажите более вероятное направление реакции:



Ответ 1. Направление I.

Ответ 2. Направление II.

Ответ 3. Оба направления равновероятны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учебный материал данного пособия является теоретической базой для успешного освоения органической химии в общеобразовательной школе, в специализированных средних учебных заведениях, на младших курсах вузов.

Более глубоко изучить этот материал может помочь компьютерная часть учебного комплекса, которая имеется в 3-х версиях:

- на дискетах в MS DOS;
- на CD ROM для WINDOWS-9X/NT;
- на WWW-сервере Internet: 1) <http://cnit.ssau.ru/organics> ;
2) <http://www.uic.ssu.samara.ru/~chemistry>.

Компьютерные средства поддержки комплекса позволяют проводить тренинг, учебные исследования на математических моделях, промежуточный и итоговый контроль знаний.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Нифантьев Э.Е., Цветков Л.А. Химия. 10-11. - М.: Просвещение, 1998.
2. Рудзитис Г.Е. и др. Химия 10. - М.: Просвещение, 1994-1996.
3. Артеменко А.И., Тикунова И.В. Химия 10-11. - М.: Просвещение, 1993.
4. Хомченко Г. П. Химия для поступающих в вузы. - М.: Высшая школа, 1993.
5. Еремина Е.А., Еремин В.В., Кузьменко Н.Е. Справочник школьника по химии. - М.: Издательский дом «Дрофа», 1996.

Дополнительная

6. Потапов В.М. Органическая химия. 10-11кл. - М.: 1995, 1997.
7. Чертков И.Н., Корощенко А.С. и др. Обучение химии в 10 классе. Часть I, - М.: Просвещение, 1992.
8. Энциклопедия для детей. Том 17. Химия. /Глав. ред. В.А. Володин. - М.: Аванта+, 2000.
9. Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. 2-е изд., часть 1. М.: Медицина, 1991.
10. Лосев В.Ю., Дерябина Г.И. Компьютерное моделирование атомных и молекулярных орбиталей. - "Самарский университет", 1996.
11. Дерябина Г.И., Названова Г.Ф., Соловов А.В. Введение в органическую химию. Часть I. Химическая связь и взаимное влияние атомов в органических соединениях. - "Самарский университет", 1997.

Биографии выдающихся ученых

1. БУТЛЕРОВ Александр Михайлович (15.IX.1828 - 17.VIII.1886)



Русский химик, академик Петербургской Академии Наук (с 1874 г.), председатель Отделения химии Русского физико-химического общества (1878-1882), почетный член многих научных обществ. А.М. Бутлеров родился в 1828 г. в Чистополе, в 1849 г. окончил Казанский университет. Работал там же: с 1857 г. - профессор, в 1860 и 1863 - ректор. С 1868 г. профессор Петербургского университета.

А.М. Бутлеров - создатель теории химического строения органических веществ, лежащей в основе современной химии. В

1861 г. впервые выступил с сообщением "О химическом строении веществ", в котором:

- показал ограниченность существовавших теорий строения в химии;
- подчеркнул основополагающее значение теории атомности;
- дал определение понятия химического строения как распределения принадлежащих атомам сил родства, вследствие которых образуются химические связи различной прочности;
- впервые обратил внимание на то, что различная реакционная способность разных соединений объясняется "большей или меньшей энергией", с которой связываются атомы (т.е. энергией связей), а также полным или неполным потреблением единиц родства при образовании связи (в углекислом газе - полное, в угарном газе - неполное).

Бутлеров А.М. обосновал идею о взаимном влиянии атомов в молекуле. Предсказал и объяснил (1864 г.) изомерию многих органических соединений, в том числе двух изомерных бутанов, трех пентанов и различных спиртов до амиловых (C_5) включительно. Провел большое число экспериментов, подтверждающих выдвинутую им теорию. Написал "Введение к полному изучению органической химии" (1964 г.) - первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения. Создал школу русских химиков, в которую входили В.В. Марковников, А.М. Зайцев, Е.Е. Вагнер, А.Е. Фаворский, И.Л. Кондаков и др.

2. ПОЛИНГ Лайнус Карл (28.II.1901 - 1994)



Американский физик и химик, член Национальной АН США (с 1933). Родился в Портленде. Учился в Орегонском государственном сельскохозяйственном колледже (до 1922) и в Калифорнийском технологическом институте в Пасадене (доктор философии, 1925). Работал в том же институте (с 1931 профессор). В 1926-1927 совершенствовал образование в Мюнхенском, Копенгагенском и Цюрихском университетах. В 1969-1974 - профессор Станфордского университета. Один из инициаторов Пагоушских конференций.

Президент Американского химического общества (1949). Член многих Академий наук и научных обществ. Иностранный член АН СССР (с 1958). Член Американской

академии искусств и наук (с 1944). Нобелевская премия (1954), Нобелевская премия мира (1962), Международная Ленинская премия "За укрепление мира между народами" (1970).

Работы посвящены главным образом изучению строения молекул и природы химической связи.

- Первые исследования относятся к кристаллографии.
- Наряду с американским физико-химиком Дж. Слейтером разработал (1931-1934) квантовомеханический метод изучения и описания структуры молекул - метод валентных связей.
- Создал (1931-1933) теорию резонанса, представляющую собой модернизацию классической структурной теории с ее формульной символикой в рамках квантовомеханического метода валентных связей.
- Количественно определил (1932) понятие электроотрицательности (ЭО), предложил шкалу ЭО и выразил зависимость между ЭО и энергией связи атомов.
- Совместно с Дж. Берналом и У.Л. Брегом заложил (1946-1950) основы структурного анализа белка.
- Разработал представления о структуре полипептидной цепи в белках, впервые высказав мысль о ее спиральном строении и дав описание α -спирали (1951, совместно с американским биохимиком Р. Кори).
- Занимался изучением строения дезоксирибонуклеиновой кислоты, проблемами эволюционной биологии.

3. ВАНТ-ГОФФ Якоб Хендрик (30.VIII.1852 - 1.III.1911)



Голландский химик. Родился в Роттердаме. Окончил Политехническую школу в Делфте (1871). Совершенствовал образование в Лейденском и Боннском (у Ф.А. Кекуле) университетах, Высшей медицинской школе (у Ш.А. Вюрца) и Утрехтском университете (доктор философии, 1874). С 1876 работал в Ветеринарной школе в Утрехте, в 1878-1896 профессор Амстердамского, в 1896-1911 Берлинского университетов. Член ряда академий наук и научных обществ. Иностранный член-корреспондент Петербургской АН (с 1895). Лауреат Нобелевской премии (1901).

- Один из основателей физической химии и стереохимии.
- Одновременно с Ж.А. Ле Белем и независимо от него сформулировал (1874) основные положения теории пространственного расположения атомов в молекулах органических соединений, лежащей в основе современной стереохимии. Выдвинул идеи:
 - о направленности единиц сродства атома углерода по углам тетраэдра;
 - о наличии двух стереоизомеров у соединения, содержащего атом углерода с четырьмя разными заместителями;
 - о реберном соединении тетраэдров при наличии двойной связи;
 - предсказал изомерию алленовых соединений.
- Исследовал (с 1880-х) кинетику реакций и химическое сродство.
- Предложил классификацию химических реакций.

- Установил, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа).
- Вывел ряд основных уравнений химической термодинамики.
- Впервые ввел количественную оценку реакционной способности веществ на основе констант скоростей реакций.
- Заложил (1886-1889) основы количественной теории разбавленных растворов, а также (1890) основы теории твердых растворов.
- Вывел закон осмотического давления (закон Вант-Гоффа).

4. ЛЬЮИС Гилберт Ньютон (23.X.1875 - 23.III.1946)

Американский физико-химик, член Национальной АН США (с 1913). Родился в Уэймуте (штат Массачусетс). Окончил Гарвардский университет (1896), совершенствовал образование (1900-1901) в Лейпцигском университете (у В.Ф. Оствальда) и в Геттингенском университете (у В.Ф. Нернста). Работал в Гарвардском университете (1896-1900, 1901-1903, 1906-1907). 1904-1905 - управляющий Палаты мер и весов и химиком в Бюро науки в Маниле (Филиппины). 1907-1912 - ассистент профессора, затем профессор в Массачусетском технологическом институте в Кембридже. С 1912 - Калифорнийский университет в Беркли. Во время первой мировой войны - полковник Военно-химической службы США (разрабатывал способы защиты от отравляющих газов). Иностранный почетный член АН СССР (с 1942).

Основные работы посвящены химической термодинамике и теории строения вещества.

- Определил свободную энергию многих соединений. Ввел (1907) понятие термодинамической активности.
- Уточнил формулировку закона действующих масс, предложенную К.М. Гульдбергом и П. Вааге.
- Развил (1916) теорию ковалентной связи. Его концепция обобщенной электронной пары оказалась очень плодотворной для органической химии.
- Предложил новую теорию кислот как акцепторов пары электронов и оснований как доноров пары электронов.
- Ввел (1929) термин "фотон".
- Совместно с Р. Макдональдом и Ф. Спеддингом разработал (1933) метод получения тяжелой воды.

Г.И. Дерябина
Г.В. Кантария
А.В. Соловов

Автоматизированный учебный комплекс для средней школы

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Часть I
Теоретические основы

Учебное пособие

Подписано в печать 08.09.2000.
Формат 60х84 /16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Объем 5,57 усл. печ. л. Тираж 200 экз. Заказ 109.

Типография ООО "ОФОРТ"
443068, Самара, ул. Межевая, 7.
Лицензия ПД 7-0050 от 30.08.2000 г.