

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией Н.А. Тюкавкиной

УЧЕБНИК

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный
медицинский университет им. И.М. Сеченова» в качестве
учебника для студентов учреждений высшего профессионального
образования, обучающихся по специальности «Фармация»
по дисциплине «Органическая химия»



Москва
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА
«ГЭОТАР-Медиа»
2019

Оглавление

Предисловие	13
Часть I. Основы строения и реакционной способности органических соединений	15
Глава 1. Классификация и номенклатура органических соединений	17
1.1. Классификация	17
1.2. Номенклатура	19
1.2.1. Общие положения номенклатуры ИЮПАК	19
1.2.2. Заместительная номенклатура	20
1.2.3. Принципы построения заместительных названий	21
1.2.4. Примеры использования заместительной номенклатуры	25
1.2.5. Радикально-функциональная номенклатура	27
1.3. Международные непатентованные наименования	28
Задания	30
Глава 2. Химические связи и взаимное влияние атомов в органических соединениях	31
2.1. Локализованная химическая связь	31
2.1.1. Ковалентные σ - и π -связи	31
2.1.2. Донорно-акцепторные связи	35
2.1.3. Характеристики ковалентной связи	36
2.1.4. Водородная связь и другие слабые межмолекулярные взаимодействия	39
2.2. Делокализованная химическая связь	41
2.2.1. Сопряжённые системы с открытой цепью	41
2.2.2. Сопряжённые системы с замкнутой цепью	43
2.3. Взаимное влияние атомов в молекулах и способы его передачи	47
2.3.1. Индуктивный эффект	47
2.3.2. Мезомерный эффект	49
Задания	51
Глава 3.стереоизомерия органических молекул	52
3.1. Способы изображения пространственного строения молекул	52
3.2. Конфигурационные стереоизомеры	56
3.2.1. Хиральность	56
3.2.2. Стереохимическая номенклатура	58
3.2.3. Энантиомерия	60
3.2.4. σ -Диастереомерия	63
3.2.5. π -Диастереомерия	65
3.3. Конформации	66
3.4. Роль стереохимического строения в проявлении фармакологического действия	69
3.4.1. Стереоспецифичность фармакологического действия энантиомеров	70

3.4.2. Стереоспецифичность фармакологического действия диастереомеров	73
Задания	75
Глава 4. Классификация реакций органических соединений	76
4.1. Типы органических реакций и реагентов	76
4.1.1. Характер изменения связей в субстрате и реагенте	76
4.1.2. Направление реакции	78
4.1.3. Молекулярность реакций	80
4.2. Представления о механизме реакции	80
Глава 5. Кислотность и основность органических соединений	86
5.1. Кислотность и основность по Брэнстеду–Лоури	86
5.1.1. Кислоты Брэнстеда	88
5.1.2. Основания Брэнстеда	93
5.1.3. Слабые кислоты и основания в биологических системах	95
5.2. Кислоты и основания Льюиса	96
5.3. Жёсткие и мягкие кислоты и основания	97
Задания	98
Глава 6. Спектральные методы исследования органических соединений	100
6.1. Электронная спектроскопия (УФ-спектроскопия)	101
6.2. Инфракрасная спектроскопия	107
6.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	117
6.4. Масс-спектрометрия	124
Часть II. Углеводороды	133
Глава 7. Насыщенные углеводороды	135
7.1. Классификация, изомерия и номенклатура	135
7.2. Конформации циклоалканов	138
7.3. Физические свойства	140
7.4. Химические свойства	141
7.4.1. Реакции радикального замещения	141
7.4.2. Окисление	143
7.5. Особенности реакционной способности малых циклов	145
7.5.1. Строение циклопропана	145
7.5.2. Реакции малых циклов	146
7.6. Отдельные представители	147
7.7. Спектральная идентификация	148
Задания	152
Глава 8. Ненасыщенные углеводороды	154
8.1. Классификация, изомерия и номенклатура	154
8.2. Физические свойства	155
8.3. Алкены и диены	155
8.3.1. Реакции электрофильного присоединения	155
8.3.2. Реакции нуклеофильного присоединения	162

8.3.3. Реакции радикального замещения	163
8.3.4. Окисление и восстановление	163
8.3.5. Особенности реакций присоединения в сопряжённых диенах	166
8.3.6. Полимеризация	168
8.4. Алкины	173
8.4.1. Реакции присоединения	173
8.4.2. Кислотные свойства	175
8.4.3. Окисление и восстановление	176
8.5. Отдельные представители	177
8.6. Спектральная идентификация	180
Задания	185
Глава 9. Ароматические углеводороды (арены)	186
9.1. Классификация и номенклатура	186
9.2. Физические свойства	187
9.3. Химические свойства	187
9.3.1. Механизм реакций электрофильного замещения	189
9.3.2. Влияние заместителей на реакционную способность и ориентацию электрофильного замещения	190
9.3.3. Реакции моноядерных аренов	192
9.3.4. Реакции конденсированных аренов	200
9.3.5. Реакции небензоидных ароматических соединений	204
9.4. Отдельные представители	204
9.5. Спектральная идентификация	205
Задания	210
Часть III. Функциональные классы органических соединений	211
Глава 10. Галогенуглеводороды	213
10.1. Классификация и номенклатура	213
10.2. Физические свойства	214
10.3. Химические свойства	215
10.3.1. Реакции нуклеофильного замещения у sp^3 -гибризованного атома углерода	216
10.3.2. Механизм реакций нуклеофильного замещения	218
10.3.3. Реакции элиминирования	223
10.3.4. Конкурентность реакций нуклеофильного замещения и элиминирования	225
10.3.5. Реакционная способность аллил- и бензилгалогенидов	226
10.3.6. Реакционная способность винил- и арилгалогенидов	228
10.4. Отдельные представители	231
10.5. Спектральная идентификация	233
Задания	237
Глава 11. Спирты	239
11.1. Классификация и номенклатура	239
11.2. Физические свойства	241

11.3. Химические свойства	242
11.3.1. Кислотные и основные свойства	242
11.3.2. Реакции с участием нуклеофильного центра	244
11.3.3. Реакции с участием электрофильного центра	246
11.3.4. Реакции с участием СН-кислотного центра (элиминирование)	249
11.3.5. Окисление	251
11.4. Отдельные представители	253
11.5. Спектральная идентификация	254
Задания	254
Глава 12. Фенолы	255
12.1. Классификация и номенклатура	255
12.2. Физические свойства	255
12.3. Химические свойства	255
12.3.1. Кислотные и основные свойства	257
12.3.2. Реакции с участием нуклеофильного центра	258
12.3.3. Реакции с участием электрофильного центра	259
12.3.4. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре	260
12.3.5. Окисление	265
12.3.6. Восстановление	266
12.4. Отдельные представители	267
12.5. Спектральная идентификация	268
Задания	273
Глава 13. Простые эфиры	274
13.1. Классификация и номенклатура	274
13.2. Физические свойства	276
13.3. Химические свойства	276
13.3.1. Основные свойства	276
13.3.2. Расщепление галогеноводородными кислотами	277
13.3.3. Окисление	279
13.3.4. Реакции замещения в ароматических эфирах	280
13.4. Оксираны (1,2-эпоксиды)	281
13.5. Отдельные представители	281
13.6. Спектральная идентификация	283
Задания	287
Глава 14. Альдегиды и кетоны	288
14.1. Классификация и номенклатура	288
14.2. Физические свойства	290
14.3. Химические свойства	290
14.3.1. Реакции с кислородсодержащими нуклеофилами	292
14.3.2. Реакции с азотсодержащими нуклеофилами	294
14.3.3. Реакции с углеродсодержащими нуклеофилами	295
14.3.4. Восстановление	298
14.3.5. Окисление	300

14.3.6. Галоформная реакция	300
14.3.7. Хиноны	301
14.4. Отдельные представители	302
14.5. Спектральная идентификация	304
Задания	307
Глава 15. Карбоновые кислоты	308
15.1. Классификация и номенклатура	308
15.2. Физические свойства	310
15.3. Химические свойства	310
15.3.1. Кислотные свойства	311
15.3.2. Реакции нуклеофильного замещения	312
15.3.3. Декарбоксилирование	315
15.3.4. Реакции с участием СН-кислотного центра	316
15.4. Отдельные представители	317
15.5. Спектральная идентификация	319
Задания	319
Глава 16. Функциональные производные карбоновых кислот	320
16.1. Общая характеристика	320
16.2. Галогенангидриды	321
16.3. Ангидриды	322
16.4. Сложные эфиры	324
16.5. Амиды	326
16.6. Нитрилы	331
16.7. Угольная кислота и её функциональные производные	331
16.7.1. Хлорангидриды	332
16.7.2. Амиды	333
16.7.3. Гуанидин	334
16.8. Спектральная идентификация	334
Задания	342
Глава 17. Органические соединения серы	343
17.1. Классификация и номенклатура	343
17.2. Физические свойства	344
17.3. Тиолы и сульфиды	345
17.3.1. Кислотные и основные свойства	346
17.3.2. Нуклеофильные свойства	347
17.3.3. Окисление и восстановление	348
17.4. Сульфоновые кислоты и их функциональные производные	349
17.4.1. Сульфоновые кислоты	349
17.4.2. Сульфонилхлориды	350
17.4.3. Эфиры сульфоновых кислот	351
17.4.4. Сульфонамиды	352
17.5. Аминосульфоновые кислоты	352
17.6. Отдельные представители	353
17.7. Спектральная идентификация	354
Задания	355

Глава 18. Органические соединения азота	356
18.1. Амины	356
18.1.1. Физические свойства	358
18.1.2. Химические свойства	359
18.1.3. Отдельные представители	364
18.2. Диазо- и азосоединения	365
18.2.1. Реакции солей арендиазония с выделением азота	367
18.2.2. Азосочетание	369
18.2.3. Индикаторные свойства	370
18.3. Нитросоединения	371
18.4. Спектральная идентификация	373
Задания	378
Глава 19. Гетерофункциональные карбоновые кислоты	379
19.1. Гидрокси- и аминокислоты алифатического ряда	379
19.1.1. Кислотно-основные свойства	380
19.1.2. Внутримолекулярное взаимодействие	381
19.1.3. Межмолекулярное взаимодействие	382
19.1.4. Реакции элиминирования	384
19.1.5. Отдельные представители	386
19.2. Гидрокси- и аминокислоты ароматического ряда	388
19.3. Оксокислоты	390
19.3.1. Кислотные свойства	391
19.3.2. α -Оксокислоты	391
19.3.3. β -Оксокислоты	392
19.3.4. γ - и δ -Оксокислоты	396
Задания	397
Часть IV. Гетероциклические соединения	399
Глава 20. Классификация и номенклатура гетероциклических соединений	401
20.1. Классификация	401
20.2. Номенклатура моноциклических гетероциклов	402
20.2.1. Тривиальные названия	402
20.2.2. Систематическая номенклатура	404
20.3. Номенклатура конденсированных гетероциклических систем	405
20.4. Номенклатура производных гетероциклических соединений	409
20.5. Примеры использования систематической номенклатуры	410
20.5.1. Построение структуры по систематическому названию	410
20.5.2. Построение систематических названий	411
Задания	414
Глава 21. Строение и общая характеристика реакционной способности гетероциклов	415
21.1. Ароматичность гетероциклов	415
21.1.1. Шестичленные гетероциклы	415

21.1.2. Пятичленные гетероциклы	417
21.1.3. Конденсированные гетероциклы	419
21.2. Общая характеристика реакционной способности	420
21.2.1. Кислотно-основные и нуклеофильные свойства	420
21.2.2. Реакции замещения в кольце	421
21.3. Сравнительная оценка ароматичности	423
21.3.1. Энергетические критерии ароматичности	423
21.3.2. Магнитные критерии ароматичности	424
Задания	424
Глава 22. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	426
22.1. Группа пиридина	426
22.1.1. Реакции с электрофильными реагентами	426
22.1.2. Реакции с нуклеофильными реагентами	428
22.1.3. Окисление и восстановление	429
22.1.4. Производные пиридина	431
22.1.5. Хиолин и изохиолин	434
22.2. Группа пирана	435
22.2.1. Соли пирилия и пироны	435
22.2.2. Бензопираны	436
22.3. Отдельные представители	438
Задания	439
Глава 23. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	440
23.1. Группа пиррола	440
23.1.1. Кислотно-основные свойства	440
23.1.2. Реакции электрофильного замещения	441
23.1.3. Окисление и восстановление	443
23.1.4. Индол	445
23.2. Группа фурана	446
23.2.1. Реакции электрофильного замещения	446
23.2.2. Реакции присоединения и раскрытия цикла	448
23.3. Группа тиофена	448
23.3.1. Реакции электрофильного замещения	448
23.3.2. Реакции, идущие с нарушением ароматичности	449
23.4. Отдельные представители	450
Задания	451
Глава 24. Гетероциклы с двумя и более гетероатомами	453
24.1. Азолы	453
24.1.1. Строение и общая характеристика реакционной способности	453
24.1.2. Имидазол	455
24.1.3. Пиразол	457
24.2. Азины	458
24.2.1. Общая характеристика реакционной способности	459
24.2.2. Производные азинов	460
24.3. Пурины	464

24.3.1. Общая характеристика реакционной способности	465
24.3.2. Гидрокси- и аминопроизводные пурина	466
24.4. Азепины и диазепины	469
Задания	470
Часть V. Биополимеры и их структурные компоненты	471
Глава 25. Углеводы: моносахариды	473
25.1. Структура и стереоизомерия	473
25.1.1. Классификация	474
25.1.2. Стереоизомерия и номенклатура	475
25.1.3. Циклические формы	478
25.1.4. Таутомерия	482
25.1.5. Неклассические моносахариды	483
25.2. Физические свойства	485
25.3. Химические свойства моносахаридов и их производных	486
25.3.1. Реакции полуацетального гидроксила	486
25.3.2. Реакции карбонильной группы	489
25.3.3. Реакции спиртовых гидроксильных групп	491
25.3.4. Превращения под действием кислот и оснований	494
Задания	497
Глава 26. Олиго- и полисахариды	498
26.1. Олигосахариды	498
26.1.1. Структура и номенклатура	498
26.1.2. Химические свойства	502
26.1.3. Отдельные представители	503
26.2. Полисахариды	504
26.2.1. Классификация, строение	504
26.2.2. Гомополисахариды	505
26.2.3. Гетерополисахариды	511
Задания	513
Глава 27. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Нуклеиновые кислоты	514
27.1. Нуклеозиды	514
27.2. Нуклеотиды	519
27.3. Нуклеиновые кислоты	521
27.4. Нуклеозидполифосфаты	526
27.5. Никотинамиднуклеотиды	529
Задания	532
Глава 28. α -Аминокислоты. Пептиды и белки	533
28.1. α -Аминокислоты	533
28.1.1. Классификация и номенклатура	533
28.1.2. Физические свойства	540
28.1.3. Стереоизомерия	540
28.1.4. Химические свойства	542
28.1.5. Отдельные представители	546
28.1.6. Спектральная идентификация	547

28.2. Первичная структура пептидов и белков	550
28.2.1. Строение и номенклатура пептидов	551
28.2.2. Аминокислотный состав.	552
28.2.3. Аминокислотная последовательность	553
28.2.4. Пептиды как биологически активные соединения и лекарственные средства	555
28.3. Пространственное строение полипептидов и белков	557
28.3.1. Пространственное строение пептидной группы	557
28.3.2. Структурная организация белковых молекул	558
28.4. Протеомика.	561
Задания	562
Часть VI. Низкомолекулярные природные соединения	563
Глава 29. Липиды	565
29.1. Основные структурные компоненты	565
29.1.1. Высшие жирные кислоты	565
29.1.2. Спирты.	569
29.2. Простые липиды.	571
29.2.1. Воски	571
29.2.2. Триацилглицерины	573
29.2.3. Церамиды	574
29.3. Сложные липиды (фосфолипиды)	574
29.4. Химические свойства липидов	576
29.4.1. Гидролиз	576
29.4.2. Реакции присоединения	577
29.4.3. Окисление	578
29.5. Поверхностно-активные вещества	580
29.5.1. Ионогенные ПАВ.	580
29.5.2. Неионогенные ПАВ.	582
29.5.3. Липосомы	584
Задания	586
Глава 30. Изопреноиды	587
30.1. Терпеноиды.	587
30.1.1. Классификация и номенклатура.	588
30.1.2. Монотерпеноиды.	588
30.1.3. Ди- и тетратерпеноиды	593
30.2. Стероиды	594
30.2.1. Стереои́зомерия	594
30.2.2. Номенклатура.	595
30.2.3. Стерины.	597
30.2.4. Жёлчные кислоты	598
30.2.5. Кортикостероиды.	598
30.2.6. Андрогенные гормоны	599
30.2.7. Эстрогенные гормоны.	600
30.2.8. Сердечные гликозиды	600

Задания	601
Глава 31. Алкалоиды	602
31.1. Общая характеристика	602
31.2. Классификация и номенклатура	603
31.3. Группы алкалоидов	604
31.3.1. Алкалоиды группы хинолина	604
31.3.2. Алкалоиды группы пиридина и пиперидина	604
31.3.3. Алкалоиды группы изохинолина	605
31.3.4. Алкалоиды группы тропана	606
Задания	607
Предметный указатель	608

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Молекулы органических соединений представляют собой совокупность атомов, связанных в определённой последовательности химическими связями. Под химической связью понимают совокупность взаимодействий между электронами и ядрами, приводящих к соединению атомов в молекулу.

Состояние электрона в атоме оценивают с помощью квантовых чисел, которые характеризуют энергетический уровень, форму и пространственную направленность конкретной орбитали (графическое трёхмерное изображение электронной плотности). В дальнейшем изложении будут использоваться знакомые из курса общей химии представления о форме *s*- и *p*-атомных орбиталей.

Атомной орбиталью (АО) называют область пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна.

Атомы и молекулы являются типичными примерами квантово-механических систем. При сближении атомов происходит перекрывание их АО. Молекулу описывают распределением электронов между наборами молекулярных орбиталей (МО) с дискретной энергией.

2.1. Локализованная химическая связь

Локализованная связь — это химическая связь, электроны которой разделены между ядрами двух атомов.

Для органических соединений характерны ковалентные σ - и π -связи.

Ковалентная связь — это химическая связь, образованная за счёт обобществления электронов связываемых атомов.

2.1.1. Ковалентные σ - и π -связи

Ковалентная связь образуется в результате перекрывания двух АО с образованием МО, занимаемой двумя электронами. Л. Полинг ввёл чрезвычайно полезные для понимания ковалентной связи понятия *направленной валентности* и *гибридизации орбиталей*.

Согласно понятию направленной валентности связь атомов осуществляется в том направлении, при котором обеспечивается максимальное перекрывание орбиталей. Чем лучше перекрывание, тем прочнее должна быть связь, и именно при максимальном перекрывании достигается минимум

энергии системы. Типы перекрывания орбиталей могут характеризоваться цилиндрической симметрией относительно межъядерной оси, что отвечает понятию σ -связи (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Схема образования σ -связей путём перекрывания двух s -АО (*a*), s - и p -АО (*б*) и двух p -АО (*в*)

σ -Связь — это одинарная ковалентная связь, образованная при перекрывании АО по прямой (оси), соединяющей ядра двух связываемых атомов с максимальным перекрыванием на этой прямой.

Согласно понятию гибридизации четыре валентные орбитали атома углерода: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ — могут быть заменены набором из определённого числа эквивалентных гибридизованных орбиталей. Следует помнить, что гибридизация — это не физическое явление, а чисто математический приём. В зависимости от комбинации гибридных и негибридизованных орбиталей атом углерода может находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизации.

Опираясь на понятие гибридизации, можно объяснить равноценность всех четырёх связей в метане. Кроме того, гибридные орбитали способны к лучшему перекрыванию. Использование sp^3 -гибридных орбиталей в связывании атома углерода с четырьмя атомами водорода при образовании молекулы метана приводит к возникновению более прочных σ -связей С–Н. Метан с четырьмя идентичными заместителями у атома углерода представляет собой тетраэдр, в центре которого находится атом углерода, углы Н–С–Н равны $109,5^\circ$ (рис. 2.2, *a*, *б*). Такая геометрическая форма обеспечивает минимальное отталкивание между четырьмя связывающими парами электронов. Образование σ -связи С–С в этане осуществляется посредством осевого перекрывания sp^3 -гибридных орбиталей (рис. 2.2, *в*).

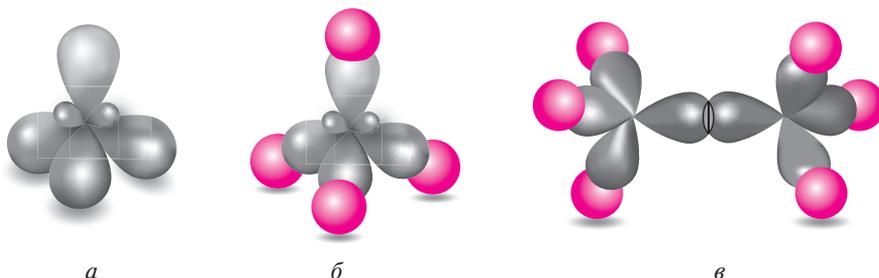


Рис. 2.2. Образование σ -связей атомом углерода в состоянии sp^3 -гибридизации: *a* — четыре sp^3 -гибридные АО атома углерода; *б* — четыре σ -связи С–Н в метане; *в* — σ -связи С–Н и С–С в этане

Атомы азота, кислорода и другие гетероатомы подобно атомам углерода могут использовать sp^3 -гибридные орбитали для образования прочных σ -связей. Так, для описания химических связей в диметилевого эфира можно применить пред-

ставление об sp^3 -гибридации атома кислорода. Две из четырёх гибридных орбиталей атома кислорода перекрываются с sp^3 -АО каждого из двух атомов углерода с образованием двух σ -связей С–О. На двух остальных орбиталях находятся неподелённые пары электронов атома кислорода. Валентный угол С–О–С составляет 111° , что почти соответствует идеальному тетраэдрическому углу (рис. 2.3).

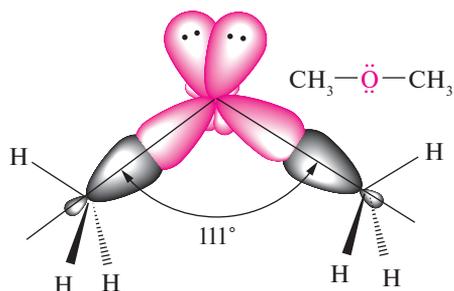


Рис. 2.3. Образование σ -связей С–О в молекуле диметилового эфира

В этене $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ каждый атом углерода связан только с тремя другими атомами. В данном случае электронное строение молекулы описывается с привлечением представлений об sp^2 -гибридации. Три sp^2 -АО, образовавшиеся из одной $2s$ - и двух $2p$ -орбиталей, лежат в одной плоскости под углом 120° (рис. 2.4, а). В этене σ -связь С–С образуется путём перекрывания гибридных орбиталей вдоль их осей (рис. 2.4, б). Две оставшиеся sp^2 -орбитали каждого атома углерода перекрываются с s -АО водорода, образуя σ -связи С–Н. Экспериментально установлено, что углы Н–С–Н и Н–С–С составляют соответственно $116,7$ и $121,6^\circ$, т.е. наблюдается некоторое отклонение от идеального угла 120° . Негибридизованная $2p$ -АО располагается под прямым углом к плоскости каркаса σ -связей. Параллельные друг другу $2p$ -АО двух атомов углерода перекрываются над и под плоскостью σ -скелета с образованием МО π -связи (рис. 2.4, в).

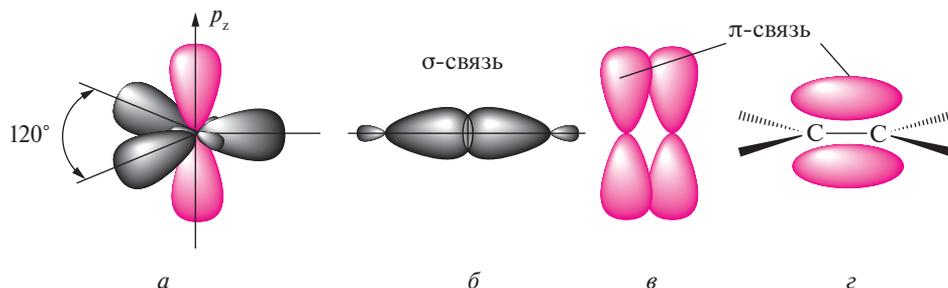


Рис. 2.4. Образование σ - и π -связей между атомами углерода в состоянии sp^2 -гибридации: а — три sp^2 - и p -АО; б — образование σ -связи; в — образование π -связи; г — локализация π -связи

π -Связь — это связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных p -АО с максимальным перекрыванием над и под плоскостью σ -связей.

Электронная плотность π -связи концентрируется выше и ниже плоскости σ -связей (рис. 2.4, г). Плоскость, проходящая через ядра, представляет собой узловую плоскость. Вероятность нахождения в этой плоскости π -электронов равна нулю.

Представление об sp^2 -гибридизации можно применить и для атомов азота, кислорода, галогенов. При образовании двойной связи $C=N$ атом азота использует одну гибридную орбиталь для перекрывания с sp^2 -АО углерода с образованием σ -связи, другую — для σ -связывания с каким-либо ещё атомом, а третья занята неподелённой парой электронов. При этом p -орбитали атомов углерода и азота образуют π -связь посредством бокового перекрывания (рис. 2.5, *a*). Аналогичным образом происходит образование двойной связи $C=O$ с той разницей, что на двух гибридных орбиталях атома кислорода располагаются две пары электронов (рис. 2.5, *б*).

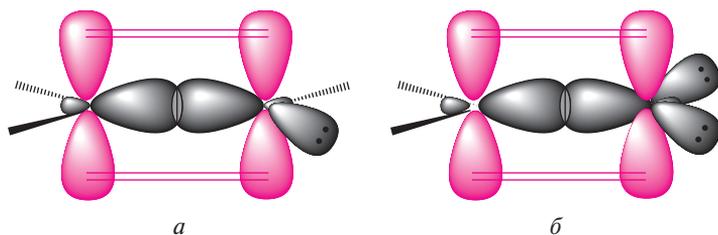


Рис. 2.5. Образование двойных связей $C=N$ (*a*) и $C=O$ (*б*)

В алкинах каждый атом углерода тройной связи $C\equiv C$ может быть связан только с двумя другими атомами. В ацетилене $CH\equiv CH$ оба атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации (рис. 2.6, *a*). Гибридные орбитали расположены на одной прямой. При образовании тройной связи гибридные орбитали используются для построения σ -связи между атомами углерода (аналогично тому, как это показано на рис. 2.4, *б*). Две негибридизованные p -орбитали каждого атома углерода параллельны соответствующим орбиталям другого атома углерода и, следовательно, могут попарно перекрываться. При этом образуются две π -связи во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 2.6, *б*). Представление об sp -гибридизации используют и при описании тройной связи атома углерода с атомом азота (рис. 2.6, *в*). Неподелённая пара электронов атома азота располагается на sp -АО.

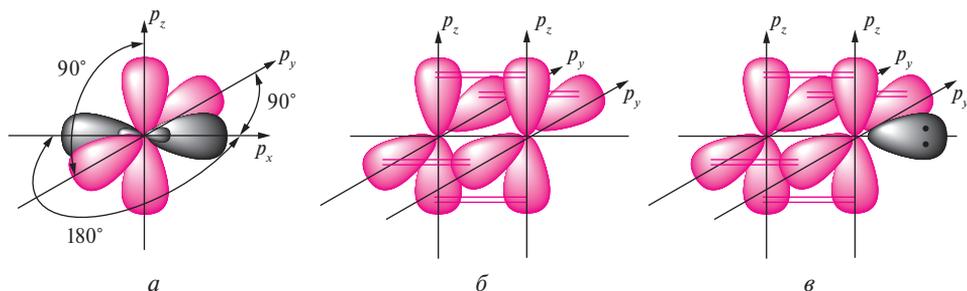


Рис. 2.6. Образование тройных связей $C\equiv C$ и $C\equiv N$: *a* — атом углерода в состоянии sp -гибридизации; *б* — образование двух π -связей в ацетилене; *в* — образование двух π -связей в группе $C\equiv N$

Для описания химической связи молекул, строение которых невозможно представить однозначно с помощью символики структурных формул, при-

меняют концепцию *мезомерии (резонанса)*. Например, структуру органических нитросоединений и анионов карбоновых кислот (карбоксилат-ионов) нельзя описать с помощью только одной классической валентной формулы. По рентгеноструктурным данным атомы кислорода в нитрогруппе, а также в карбоксилат-ионе неразличимы. Обе связи N–O, как и обе связи C–O, имеют одинаковые межатомные расстояния и включают одинаковое число электронов. В этом случае следует воспользоваться комбинацией двух предельных валентных формул (канонических структур), резонансным гибридом которых могут быть данные молекулы. Состояние мезомерии между предельными структурами одной и той же молекулы изображают стрелкой с двумя остриями (\longleftrightarrow). Обуюдоострые стрелки не следует путать с двумя противоположно направленными стрелками, обозначающими равновесие между двумя различными молекулами.



Представленные структуры называют *мезомерными* или *резонансными*. Они различаются только расположением электронов.

Согласно концепции резонанса предельные (граничные) структуры в действительности не существуют, тем не менее они в той или иной степени вносят вклад в реальное распределение электронной плотности в молекуле, представляемой в виде резонансного гибрида. Не следует считать, что молекула как бы резонирует между граничными структурами. Энергия реальной молекулы меньше, чем энергия любой из резонансных структур. Вклад граничных структур в реальное строение молекулы наибольший, когда канонические структуры равноценны по энергии, как это имеет место в случае нитросоединения и карбоксилат-иона (приведены выше).

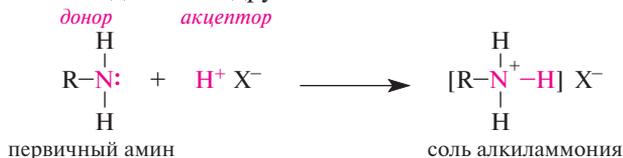
2.1.2. Донорно-акцепторные связи

Атомы азота, кислорода и серы при образовании обычных ковалентных связей используют не все внешние валентные электроны. На гибридных или негибридизованных орбиталях у них имеются одна или более неподелённых пар электронов. При взаимодействии заполненной двухэлектронной АО такого гетероатома (донора пары электронов) с вакантной орбиталью атома, имеющего недостаток электронов (акцептора пары электронов), образуется новая ковалентная связь.

Донорно-акцепторная, или координационная, связь — это ковалентная связь, образованная за счёт пары электронов одного атома.

Например, донорно-акцепторная связь образуется в результате взаимодействия аминов с протонами кислот. В донорно-акцепторной связи два электрона атома-донора в одинаковой степени принадлежат двум связанным атомам. Атом-донор при этом приобретает положительный заряд. Образовавшаяся

ковалентная связь отличается от других связей только способом образования, по свойствам она идентична другим связям N—H.



2.1.3. Характеристики ковалентной связи

Свойства ковалентной связи выражаются через её количественные характеристики: длину, энергию, полярность, поляризуемость.

Длина связи — это расстояние между центрами связанных атомов (табл. 2.1). Основными методами определения длин связей и углов между ними служат рентгеноструктурный анализ (для твёрдых веществ) и электронография (для газов).

Таблица 2.1. Основные характеристики ковалентных связей (средние значения)

Связь	Состояние гибридизации атома углерода	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Дипольный момент, D
C—C	sp^3	0,154	348	0
C=C	sp^2	0,134	620	0
C≡C	sp	0,120	814	0
C—H	sp^3	0,110	414	0,30
C—H	sp^2	0,107	435	0,40
C—O	sp^3	0,143	344	0,86
C=O	sp^2	0,121	708	2,40
C—N	sp^3	0,147	293	0,45
C=N	sp^2	0,128	598	1,40
C≡N	sp	0,116	854	3,60
C—F	sp^3	0,140	451	1,39
C—Cl	sp^3	0,176	331	1,47
C—Br	sp^3	0,194	277	1,42
C—I	sp^3	0,213	239	1,25
C—S	sp^3	0,181	260	0,80
O—H		0,096	460	1,51
N—H		0,101	390	1,31
S—H		0,130	348	0,70

Длины связей с участием атома углерода зависят от его состояния гибридизации. Одинарные связи C—C имеют тенденцию к укорочению с увеличением доли *s*-характера гибридизованной орбитали. Так, длины связей $C_{sp^3}-C_{sp^3}$, $C_{sp^3}-C_{sp^2}$, $C_{sp^3}-C_{sp}$ соответственно равны 0,154; 0,150 и 0,146 нм. Ту же тенденцию можно отметить и для связей C—H: $C_{sp^3}-H > C_{sp^2}-H > C_{sp}-H$. Всегда при увеличении кратности связей между атомами их длина уменьшается. Двойные связи C=C, C=O, C=N короче соответствующих одинарных, а тройные связи C≡C, C≡N короче соответствующих двойных.

Половину длины ковалентной связи между одинаковыми атомами в молекуле называют *ковалентным радиусом*. В случае, когда ковалентно связаны разные атомы и радиус одного атома известен, определив длину связи, можно узнать ковалентный радиус другого атома, так как длина ковалентной связи

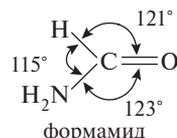
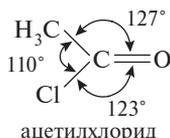
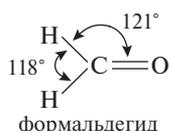
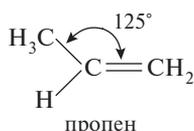
равна сумме ковалентных радиусов связанных атомов. Исключение составляют сильно полярные связи, их длина меньше, чем сумма ковалентных радиусов.

Ещё одной характеристикой расстояний между атомами служит *ван-дер-ваальсов радиус*, являющийся мерой того, насколько могут сблизиться друг с другом два атома, не связанных ковалентно. Ван-дер-ваальсов радиус всегда больше, чем ковалентный (табл. 2.2). Знание величины этого радиуса важно при изучении межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 2.2. Ковалентные и ван-дер-ваальсовы радиусы атомов и групп

Атом или группа	Ковалентный радиус, нм	Ван-дер-ваальсов радиус, нм
H	0,030–0,037	0,120
C _{sp³}	0,077	0,180
C _{sp²}	0,067	0,180
C _{sp}	0,060	0,180
CH ₂ , CH ₃	–	0,200
N	0,055–0,075	0,150–0,160
O	0,055–0,066	0,140–0,160
S	0,100	0,170–0,185
F	0,070	0,135
Cl	0,099	0,180
Br	0,114	0,195
I	0,136	0,215

Углы между двумя связями, имеющими общий атом X–C–Y, т.е. *валентные углы*, должны соответствовать состоянию гибридизации атома углерода и быть близкими к 109,5; 120 и 180° для sp³-, sp²-, sp-гибридизованного состояния соответственно. Когда атом углерода в состоянии sp³-гибридизации связан с четырьмя одинаковыми атомами или группами, как в метане или тетрахлорометане, валентные углы соответствуют 109,5°. Но в большинстве случаев величины валентных углов отличаются от идеальных значений: в пропане угол C–C–C равен 112,5°. Для атомов углерода в состоянии sp²- и sp-гибридизации, соединённых с неодинаковыми заместителями, также наблюдаются отклонения от 120 и 180° соответственно. Ниже приведены примеры валентных углов ряда соединений, содержащих атом углерода в состоянии sp²-гибридизации.



Энергия связи — это энергия, которую необходимо затратить для разрыва связи между двумя атомами, и, соответственно, эта же энергия выделяется при образовании связи. Энергию связи можно определить с помощью спектральных и термодимических методов. Энергия служит мерой прочности связи: чем больше энергия, тем связь прочнее.

Как видно из данных табл. 2.1, существует корреляция между длиной связи и её энергией: чем длиннее связь, тем меньше её энергия, и наоборот.

Двойные связи прочнее и короче, чем соответствующие одинарные связи, но прочность их не вдвое больше. Это означает, что σ -связь прочнее π -связи.

Энергия связи может заметно изменяться в зависимости от ряда факторов, связанных со структурными особенностями. Так, энергия связи C–H для первичного, вторичного и третичного атома углерода неодинакова. Связь с участием третичного атома углерода наименее прочная, с участием первичного — наиболее прочная.

Полярность связи обусловлена неравномерным распределением электронной плотности. Если атомы, образующие ковалентную связь, равноценны, то пара электронов связи в равной степени принадлежит обоим атомам, как, например, для углерод-углеродных связей в этане, этене и ацетилене. Большинство же ковалентных связей образовано неодинаковыми (неравноценными) атомами. В этом случае распределение пары электронов ковалентной связи может быть смещено в сторону одного из двух атомов. Склонность атомов притягивать электроны связи характеризуется эмпирическим критерием — электроотрицательностью.

Электроотрицательность — это способность атома притягивать валентные электроны, участвующие в химической связи.

Были предприняты различные попытки дать количественную характеристику электроотрицательности. Наиболее известна шкала, составленная Л. Полингом (1939) на основе энергий связи двухатомных молекул.

ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ШКАЛЕ ПОЛИНГА

Na	Li	Mg	Si	P	H	S	C	I	Br	Cl	N	O	F
0,9	1,0	1,2	1,8	2,1	2,1	2,5	2,5	2,5	2,8	3,0	3,0	3,5	4,0

В некоторых других подходах рассчитывается электроотрицательность для различных состояний гибридизации атома. Известно, что увеличение доли *s*-орбитали в гибридизованной АО приводит к увеличению электроотрицательности. Кроме того, рассчитана электроотрицательность не только для атомов, но и для групп атомов (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Электроотрицательность атома углерода в различном состоянии гибридизации и в составе некоторых групп атомов

Группа	Электроотрицательность	Группа	Электроотрицательность
NH ₃ ⁺	3,8	CCl ₃	3,0
ОН	3,7	CHCl ₂	2,8
NO ₂	3,4	C _{sp²}	2,8
CF ₃	3,35	CH ₂ Cl	2,75
C≡N	3,2	C _{sp³}	2,5
C _{sp}	3,1	CH ₃	2,3

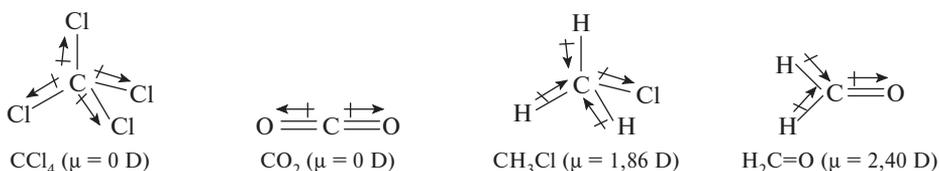
Связь, образованная разными по электроотрицательности атомами, будет полярной. Атомы, связанные полярной связью, несут частичные заряды, обозначаемые греческой буквой «дельта» (δ). При разности в электроотри-

цательности атомов связи от 0,5 до 2,0 говорят о сильнополярной связи; если разность больше 2,0, то велика степень ионности связи. Смещение электронной плотности полярной σ -связи обозначают прямой стрелкой, совпадающей с валентной чертой, смещение полярной кратной связи изображают изогнутой стрелкой.



Неравномерное распределение электронной плотности ковалентной связи создаёт диполь связи, характеризуемый дипольным моментом μ (см. табл. 2.1). В химической литературе дипольные моменты часто выражают в дебаях (D) ($1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$).

В симметрично построенных молекулах, таких как CCl_4 или CO_2 , дипольный момент равен нулю, хотя связи $\text{C}-\text{Cl}$ и $\text{C}=\text{O}$ характеризуются значительным дипольным моментом. Однако вследствие симметричности тетраэдрического (CCl_4) или линейного (CO_2) расположения дипольные моменты связей компенсируют друг друга. В хлорометане и формальдегиде полярность связей углерод–хлор и углерод–кислород не компенсируется, и эти молекулы имеют значительный дипольный момент.



Поляризуемость связи выражается в смещении электронного облака по отношению к ядрам под влиянием внешнего электромагнитного поля. Возникающий под влиянием внешнего воздействия индуцированный диполь складывается с постоянным диполем (если он есть в молекуле). Поляризуемость определяется лёгкостью смещения электронов связи. Легче поляризуются те связи, максимум электронной плотности которых располагается дальше от связываемых ядер. По поляризуемости π -связь значительно превосходит σ -связь.

2.1.4. Водородная связь и другие слабые межмолекулярные взаимодействия

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (фтором, кислородом, азотом, хлором), способен взаимодействовать с неподелённой парой электронов другого сильно электроотрицательного атома этой же или другой молекулы с образованием дополнительной слабой связи, называемой водородной связью. При этом может устанавливаться следующее равновесие:



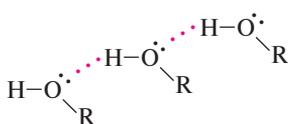
Образование водородной связи обусловлено уникальностью атома водорода. Атом водорода меньше, чем другие атомы. Когда он связан с электроотрицательным атомом, электронное облако связи сильно смещается в сторону этого атома, оставляя ядро водорода слабоэкранированным.

Большой положительный заряд ядра атома водорода сильно притягивается отрицательным зарядом другого электроотрицательного атома. Протон оказывается связанным сразу с двумя атомами, причём связывание со вторым электроотрицательным атомом может быть даже более прочным. В результате протон может переходить от одного электроотрицательного атома к другому.

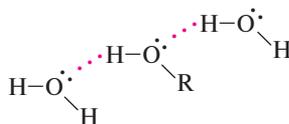
Природа водородной связи имеет электростатический и донорно-акцепторный характер. Основной вклад в энергию водородной связи вносит электростатическое взаимодействие. Три атома, участвующие в межмолекулярной водородной связи, лежат почти на одной прямой, но расстояния между ними различные. Например, для межмолекулярных водородных связей молекул воды в состоянии льда $\text{—O—H}\cdots\text{OH}_2$ расстояние O—H равно 0,097 нм, а расстояние $\text{H}\cdots\text{O}$ равно 0,179 нм. Водородная связь слабая. Энергия большинства водородных связей лежит в пределах 10–40 кДж/моль, что значительно меньше энергии ковалентной или ионной связи.

Водородная связь играет значительную роль в проявлении многих физических и химических свойств молекул. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию многих соединений, например спиртов, карбоновых кислот, что выражается их аномально высокими температурами кипения. Уксусная кислота даже в газовой фазе существует в виде димера. Сольватация веществ посредством образования водородных связей с растворителем резко повышает их растворимость. Водородные связи вносят вклад в стабилизацию ионизированных частиц в растворе.

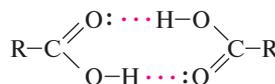
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ



ассоциация молекул спирта



гидратирование молекул спирта

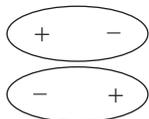


димер карбоновых кислот

Внутримолекулярные водородные связи образуются в том случае, когда возможно замыкание шестичленного и реже пятичленного цикла.

Водородные связи играют важнейшую роль в формировании пространственной структуры белков, нуклеиновых кислот, полисахаридов, а также в протекании ряда биохимических процессов и во многих случаях обеспечивают связывание лекарственного вещества с рецептором.

Диполь-дипольное взаимодействие — это притяжение между противоположно заряженными концами двух полярных связей или двух полярных



диполь-дипольное взаимодействие

молекул. При этом положительно заряженный конец одной молекулы притягивается за счёт сил электростатического притяжения к отрицательно заряженному концу другой. Полярные молекулы в результате диполь-дипольного взаимодействия притягиваются друг к другу сильнее, чем неполярные.

2.2. Делокализованная химическая связь

В случае локализованной ковалентной связи связывающая молекулярная орбиталь принадлежит двум атомам и является двухцентровой и двухэлектронной. Если же одна или более связывающих орбиталей охватывают три или даже большее число ядер, то в этом случае говорят о делокализованной связи.

Делокализованная связь — это ковалентная связь, МО которой охватывают более двух атомов.

Делокализованные связи характерны для соединений, содержащих открытые или замкнутые системы сопряжения.

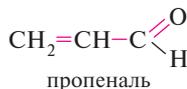
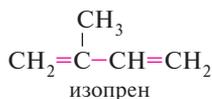
2.2.1. Сопряжённые системы с открытой цепью

p-Орбитали нескольких атомов могут перекрываться друг с другом, образуя общую π -электронную систему. Такой особый тип взаимного влияния атомов называют сопряжением.

Сопряжение — это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибризованных *p*-орбиталей.

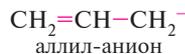
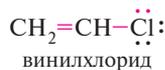
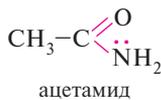
Делокализованные МО могут принадлежать двум или более π -связям, тогда такой тип сопряжения называют π, π -сопряжением.

π, π -СОПРЯЖЁННЫЕ СИСТЕМЫ



В сопряжении могут участвовать π -связь и соседний атом с *p*-орбиталью, тогда такой вид сопряжения называют *p, \pi*-сопряжением.

p, \pi-СОПРЯЖЁННЫЕ СИСТЕМЫ



π, π -Сопряжение. Простейшим представителем π, π -сопряжённых систем с углеродной цепью является бутадиен-1,3, у которого атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Методом электронографии установлено, что атомы углерода и водорода лежат в одной плоскости. Все σ -связи лежат в одной плоскости, образуя σ -остов (σ -скелет). Расстояние между атомами углерода, связанными двойной связью (0,134 нм), несколько больше длины

связи C=C в этене (0,133 нм), а связь C-2-C-3 (0,147 нм) явно короче связи C-C в этане (0,154 нм) (рис. 2.7, а). Негибризованные *p*-орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости σ -скелета и параллельны друг другу, что создаёт условия для их взаимного перекрывания и образования единого π -электронного облака (рис. 2.7, б, в).

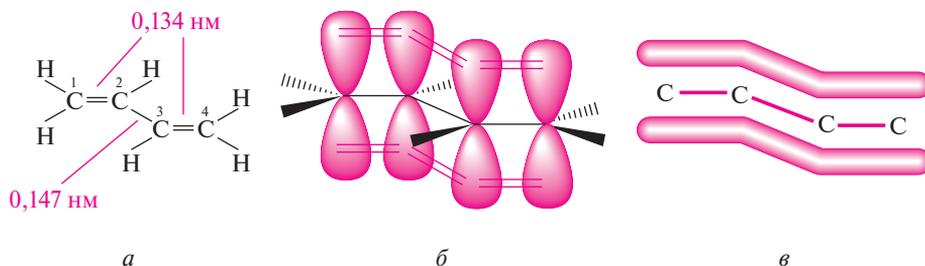
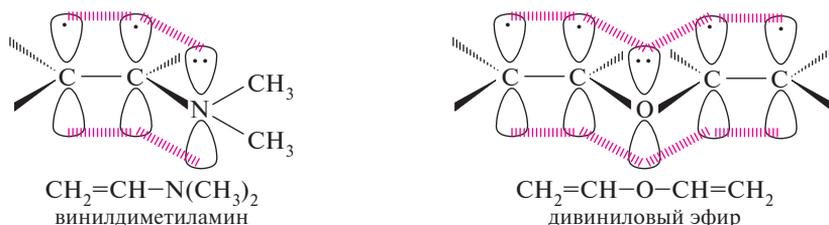


Рис. 2.7. Образование сопряжённой системы в молекуле бутадиена-1,3: а — длины связей; б — перекрывание *p*-АО; в — делокализованная π -МО

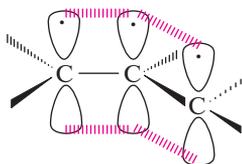
Сопряжённые соединения обладают меньшим запасом энергии, они стабильнее, чем соединения с изолированными кратными связями. Выигрыш в энергии, получаемый в результате сопряжения, называют *энергией сопряжения* (энергией делокализации). Для бутадиена-1,3 энергия сопряжения невелика (15 кДж/моль). Цепь сопряжения может включать большое число кратных связей, и в этом случае энергия сопряжения может стать значительной величиной. Чем больше цепь сопряжения, тем более стабильно соединение.

***p*, π -Сопряжение.** Этот тип сопряжения осуществляется в том случае, когда орбитали π -связей перекрываются с *p*-орбиталью соседнего атома с образованием единой делокализованной системы π -электронов. *p*, π -Сопряжение осуществляется в молекулах, содержащих фрагмент C=C-X, где X — гетероатом, имеющий свободную (не участвующую в образовании ковалентной связи) пару электронов на *p*-АО. Примерами таких систем являются винилдиметиламин и дивиниловый эфир.

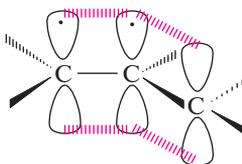


Участие атома углерода в *p*, π -сопряжении с кратной связью возможно только в том случае, если он превратится в радикал, катион или анион. При этом произойдёт регибридизация такого атома из sp^3 -состояния в sp^2 -состояние. Примерами таких систем являются аллильные свободные радикалы, аллильные катионы и анионы. В аллильном радикале на *p*-АО атома углерода, сопрягающегося с двойной связью, находится один электрон; в аллильном

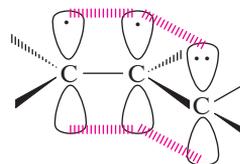
катионе в сопряжение вступает вакантная p -орбиталь; в аллильном анионе атом углерода, несущий отрицательный заряд, поставляет в систему сопряжения два электрона. Делокализация электронной плотности в этих частицах приводит к их относительной стабильности.



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^\cdot$
аллил-радикал



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$
аллил-катион



$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^-$
аллил-анион

2.2.2. Сопряжённые системы с замкнутой цепью

Среди соединений, содержащих замкнутую сопряжённую систему π -электронов, наибольший интерес представляют ароматические соединения, обладающие совокупностью отличительных свойств. Несмотря на высокую степень ненасыщенности, ароматические соединения устойчивы к действию окислителей и температуры, они более склонны вступать в реакции замещения, а не присоединения. Эти соединения обладают повышенной термодинамической стабильностью по сравнению с сопряжёнными системами с открытой цепью.

К ароматическим соединениям прежде всего относятся бензол и вещества, сходные с ним по строению и химическому поведению. Но ароматические соединения могут иметь и существенно отличающуюся от бензола структуру. Замкнутая цепь может состоять не только из атомов углерода (карбоциклы), но и содержать гетероатомы (гетероциклы). Единая замкнутая система π -электронов может образовываться посредством как π, π -, так и p, π -сопряжения. Совокупность характерных свойств таких сопряжённых систем была объединена общим понятием *ароматичности*.

Бензол как прототип ароматических соединений. Ф.А. Кекуле (1865) предложил описывать бензол при помощи двух структур, между которыми осциллирует молекула бензола.



структуры бензола по Кекуле

В то же время любая индивидуальная структура Кекуле не может объяснить симметрию и характерную реакционную способность бензола. По данным рентгеноструктурного и электронографического исследования, бензол представляет собой плоский правильный шестиугольник с валентными углами 120° . Все углерод-углеродные связи равноценны, длина их составляет $0,139$ нм, т.е. является промежуточной между длинами одинарной и двойной связи. Все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, и все σ -связи $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ лежат в одной плоскости (рис. 2.8, а).

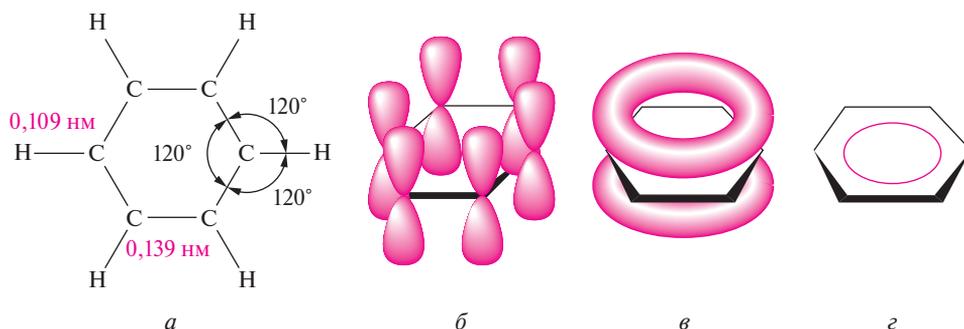


Рис. 2.8. Строение молекулы бензола

Каждый атом углерода в молекуле бензола имеет одну p -орбиталь. Шесть этих орбиталей располагаются перпендикулярно плоскому σ -скелету и параллельно друг другу. При их взаимном перекрывании образуется единое π -электронное облако, т.е. осуществляется круговое сопряжение (рис. 2.8, б). π -Электронная плотность равномерно распределена по всей циклической системе. Наглядно это можно изобразить в виде двух бубликов, расположенных над и под плоскостью σ -связей (рис. 2.8, в) или кружком в цикле (рис. 2.8, г).

Для бензола энергия сопряжения на порядок выше, чем для бутадиена-1,3, и составляет 150,5 кДж/моль. Чтобы нарушить ароматическую систему бензола, нужно затратить количество энергии, равное этому значению.

Критерии ароматичности. На основании обширного теоретического и экспериментального изучения циклических сопряжённых систем было установлено, что соединение ароматично, если оно имеет:

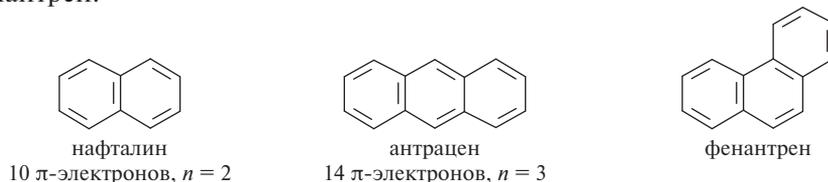
- плоский циклический σ -скелет;
- сопряжённую замкнутую π -электронную систему, охватывающую все атомы цикла и содержащую $4n + 2$ π -электрона.

Если значение n при подсчёте числа π -электронов по формуле $4n + 2$ равняется 0, 1, 2, 3 и т.д. (натуральный ряд чисел), то говорят, что для данного соединения выполняется *правило Хюккеля*. Критерии ароматичности позволяют отличать сопряжённые ароматические системы от всех других. Бензол содержит секстет π -электронов и соответствует правилу Хюккеля при $n = 1$. Для циклобутадиена, содержащего четыре π -электрона, правило Хюккеля не соблюдается, так как сумма $4n + 2$ будет равна четырём при $n = 0,5$. Не соответствует правилу Хюккеля и циклооктатетраен с его восемью электронами.



Конденсированные ароматические системы. Правило Хюккеля было сформулировано в отношении плоских моноциклических систем. Но его можно применить к плоским конденсированным системам, в которых нет атомов, являющихся общими более чем для двух циклов. К таким системам отно-

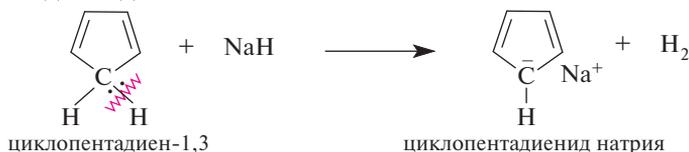
сятся многоядерные ароматические углеводороды: нафталин, антрацен, фенантрен.



В этих соединениях все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, циклический σ -скелет плоский, π -электронное облако охватывает все атомы углерода циклов, число π -электронов подчиняется правилу Хюккеля. В конденсированных аренах нет полной выравненности электронной плотности, и они относительно менее термодинамически стабильны.

Небензоидные ароматические соединения. Существуют циклические сопряжённые системы, не содержащие шестичленных циклов, но соответствующие критериям ароматичности и обладающие ароматическими свойствами. Правило Хюккеля не ограничивает проявление ароматичности только нейтральными частицами, ароматическими могут быть некоторые карбанионы и карбокатионы.

Нейтральная молекула циклопентадиена не является ароматической, поскольку один из атомов углерода (в метиленовой группе) находится в состоянии sp^3 -гибридизации и не имеет p -АО, необходимой для создания единой замкнутой сопряжённой системы. Атомы водорода метиленовой группы весьма подвижны. При действии на циклопентадиен натрием в тетрагидрофуране или гидридом натрия в 1,2-диметоксиэтано отщепляется протон и образуется циклопентадиенид-ион.



После разрыва связи C–H у атома углерода остаётся два электрона. Теперь все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, имеются плоский циклический σ -скелет и единая замкнутая сопряжённая система, содержащая на пяти p -орбиталях шесть π -электронов (рис. 2.9). Таким образом, циклопентадиенид-ион соответствует всем критериям ароматичности. Чтобы отразить равномерное распределение отрицательного заряда,

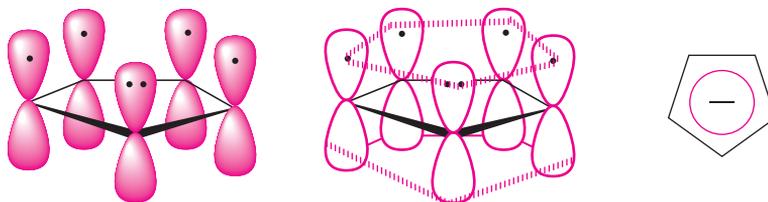


Рис. 2.9. Строение циклопентадиенид-иона

циклопентадиенид-ион изображают структурой с кружком и знаком «минус» в кружке.

Циклопентадиенид-ион является π -избыточной системой и может выступать донором электронной плотности по отношению к атомам или молекулам, имеющим вакантные орбитали. Он образует с ионами металлов так называемые *металлоцены*, примером которых может служить ферроцен. В ферроцене ион железа находится на равном расстоянии между параллельными плоскостями циклопентадиенид-ионов. Такое расположение получило название «сэндвичевая структура». Все расстояния С–С в каждом цикле одинаковы и равны 0,141 нм (очень близки межатомным расстояниям в бензоле 0,139 нм). Плоскости циклов находятся на расстоянии 0,340 нм. π -Комплекс образуется путём перекрывания связывающих π -МО двух циклопентадиенид-ионов с вакантными АО катиона Fe^{2+} . Ферроцен — устойчивое соединение, он выдерживает нагревание до 470 °С и не разлагается при кипячении с хлороводородной кислотой или раствором гидроксида натрия.

Производное ферроцена — ферроцерон — стимулирует процессы кроветворения и применяется при железодефицитных анемиях.

Циклогептатриен — циклическая система, содержащая семь атомов углерода и шесть π -электронов. И в этом случае атом углерода метиленовой группы находится в состоянии sp^3 -гибридизации и не имеет p -орбитали. При отщеплении от метиленовой группы водорода в виде гидрид-иона, например, трифенилметилным катионом, образуется циклогептатриенил-катион (тропилий-катион).



В тропилий-катионе появляется седьмая p -орбиталь, которая вакантна, и она перекрывается с соседними p -орбиталями с образованием единой сопряжённой системы (рис. 2.10). Тропилий-катион удовлетворяет всем критериям ароматичности. Положительный заряд равномерно распределяется по всей системе. Семичленное кольцо лежит в одной плоскости, все расстояния С–С равны 0,140 нм.

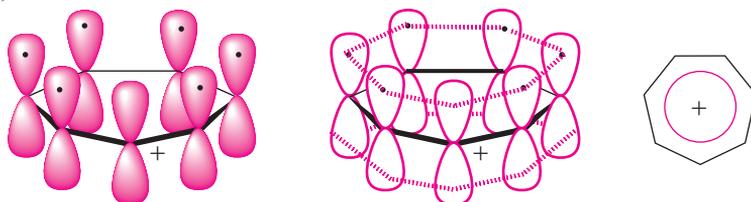
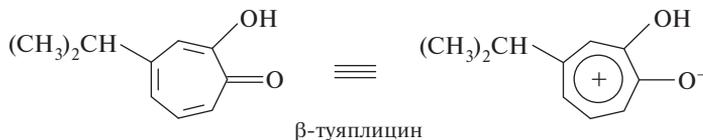


Рис. 2.10. Строение тропилий-катиона

В природе довольно широко распространена семичленная ароматическая система трополона. Некоторые производные трополона являются природны-

ми антибиотиками-фунгицидами. В древесине разных видов туи содержатся изомерные изопропилтрополонны, называемые туяплицинами. В масле формозского кедра был найден β -туяплицин.



Ещё одним примером небензоидных ароматических углеводородов является азулен (I), содержащий конденсированные семи- и пятичленный циклы. Каждый из десяти атомов углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации, и единая сопряжённая система содержит 10 π -электронов. Азулен ароматичен и обладает высокой энергией стабилизации (180 кДж/моль). В отличие от других ароматических углеводородов азулен обладает дипольным моментом (1,08 D). Это позволяет предполагать значительный вклад структуры (II) в строение азулена, в котором одно кольцо представляет собой циклопентадиенид-ион, а другое — тропилий-катион.



Незамещённый азулен в природе не встречается, он был получен синтетическим путём. Производные азулена содержатся в эфирных маслах ряда лекарственных растений (в ромашке аптечной, эвкалипте, некоторых видах полыни), с чем связывают противовоспалительное действие этих растений.

2.3. Взаимное влияние атомов в молекулах и способы его передачи

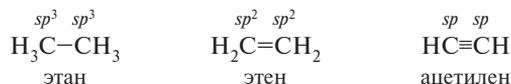
Составляющие молекулу атомы испытывают взаимное влияние, передающееся с помощью *электронных* и *пространственных эффектов*.

Электронные эффекты характеризуют способность заместителей передавать свое влияние по цепи ковалентно связанных атомов. Происходящее в результате этого процесса перераспределение электронной плотности приводит к изменению электронного состояния соседних связей. При этом заместитель также испытывает на себе влияние окружающих фрагментов молекулы, с которыми он связан. Влияние заместителя (особенно если он несёт на себе заметный положительный или отрицательный заряд) может передаваться и не через химические связи, а через пространство. В этом случае определяющее значение имеет пространственное расположение заместителя и того фрагмента молекулы, на который передаётся его электронное влияние.

2.3.1. Индуктивный эффект

Одним из свойств ковалентной связи является возможность смещения электронной плотности связи в сторону одного из партнёров. Электронная плотность ковалентной связи между двумя тождественными атомами

распределена равномерно между ними. Такая ковалентная связь считается неполярной, например в этане, этене, ацетилене.



Атом углерода часто связан с более электроотрицательными атомами — галогенами, кислородом, азотом. В галогенуглеводородах, спиртах, аминах, альдегидах и кетонах содержатся полярные связи, вследствие чего на атоме углерода возникает дефицит электронной плотности, т.е. частичный положительный заряд, обозначаемый « δ^+ », а на гетероатоме — избыток электронной плотности, обозначаемой « δ^- ».



Полярность одной ковалентной связи является причиной смещения электронной плотности соседних σ -связей также в сторону более электроотрицательного элемента. Влияние диполя ковалентной связи передаётся по цепи σ -связей по механизму электростатической индукции.

Индуктивный эффект (I -эффект) — это передача электронного влияния заместителей по цепи σ -связей.

Индуктивный эффект передаётся по цепи σ -связей с постепенным затуханием и, как правило, через три-четыре связи он уже не проявляется. В наибольшей степени этот эффект сказывается на ближайших связях.

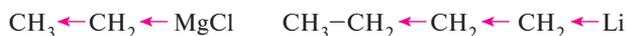


Графически I -эффект обозначают стрелкой на конце валентной черты, направленной остриём в сторону более электроотрицательного атома. Направление поляризации связи можно установить, используя шкалу электроотрицательности элементов по Полингу (см. пп. 2.1.3). Направление I -эффекта заместителя качественно оценивают путем сравнения с малополярной связью C—H, полагая I -эффект атома водорода равным нулю. Заместители, смещающие электронную плотность σ -связи, сильнее, чем атом водорода, проявляют отрицательный I -эффект ($-I$ -эффект). Такие электронооттягивающие заместители в целом снижают электронную плотность в системе σ -связей, и их называют *электроноакцепторными*. Большинство функциональных групп — галогены, OH, NH₂, NO₂, OH, COOH и др. — проявляют $-I$ -эффект, причём тем сильнее, чем больше электроотрицательность соответствующего гетероатома.

$-I$ -ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЯ



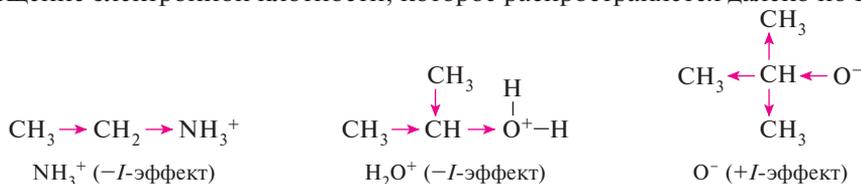
Электроноподающие заместители повышают электронную плотность в цепи σ -связей по сравнению с атомом водорода, т.е. проявляют $+I$ -эффект, и являются *электронодонорными*. К ним относятся атомы с низкой электроотрицательностью (Li, Mg, Na, Si и др.), а также отрицательно заряженные атомы или группы, обладающие избытком электронной плотности, которую они стремятся перераспределить на соседние связи.

+I-ЭФФЕКТ ЗАМЕСТИТЕЛЯ

Алкильные группы, связанные с атомами углерода в состоянии sp^2 - или sp -гибридизации, проявляют +I-эффект. Например, в молекуле пропена атом углерода метильной группы, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации, менее электроотрицателен, чем sp^2 -гибридизованные атомы углерода двойной связи. Именно поэтому метильная группа выступает в роли электронодонора, и её влияние в первую очередь испытывает π -связь. Смещение электронной плотности π -связи обозначают изогнутой стрелкой, как показано на примерах пропена и этилбензола.



Наиболее значительно I-эффект проявляется в том случае, когда на атоме или группе атомов имеется полный заряд. Ионы индуцируют особенно сильное смещение электронной плотности, которое распространяется далеко по цепи.



Данные о характере I-эффектов алкильных, функциональных и заряженных групп приведены в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Электронные эффекты некоторых заместителей

Заместитель	Электронные эффекты		Характер совместного действия
	индуктивный	мезомерный	
Алкильные группы (R)	+I	-	Электронодонорный
-O ⁻	+I	+M	
-NH ₂ , -NHR, -NR ₂	-I	+M	
-OH, -OR	-I	+M	
-NH ₃ ⁺ , -NR ₃ ⁺	-I	-	
Галогены (F, Cl, Br, I)	-I	+M	Электроноакцепторный
>C=O	-I	-M	
-COOH, -COOR	-I	-M	
-NO ₂	-I	-M	
-C≡N	-I	-M	
-SO ₃ H	-I	-M	

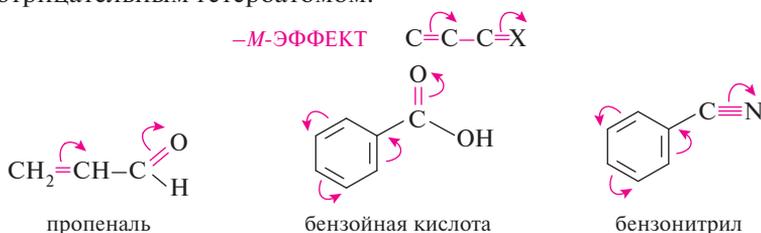
2.3.2. Мезомерный эффект

В перераспределении электронной плотности в сопряжённой системе под влиянием заместителя, являющегося участником этой сопряжённой системы, основную роль играют π -электроны делокализованных ковалентных связей.

Мезомерный эффект, или эффект сопряжения (*M*-эффект), — это передача электронного влияния заместителей по сопряжённой системе.

Заместитель может вносить в систему сопряжения π -связь (π, π -сопряжение) или p -АО, которая может быть либо вакантной, либо занятой одним электроном или неподелённой парой электронов (p, π -сопряжение). *M*-Эффект отражает тот факт, что p -орбитали заместителя, перекрываясь с орбиталями π -связей, образуют делокализованную орбиталь более низкой энергии. В результате проявления заместителем *M*-эффекта распределение электронной плотности в сопряжённой открытой углеродной цепи или в ароматической системе отличается от того распределения, которое имело бы место при отсутствии этого заместителя. В отличие от *I*-эффекта мезомерный эффект передаётся по сопряжённой системе без затухания. Данные о характере *M*-эффектов заместителей представлены в табл. 2.4.

Заместители, понижающие электронную плотность в сопряжённой системе (смещающие электронную плотность в свою сторону), проявляют отрицательный *M*-эффект ($-M$ -эффект) и являются *электроноакцепторными*. К ним относятся заместители, содержащие кратные связи атома углерода с более электроотрицательным гетероатомом.



Положительный мезомерный эффект ($+M$ -эффект) проявляют заместители, содержащие гетероатом с неподелённой парой электронов или имеющие отрицательный заряд. Эти заместители являются *электронодонорными* и за счёт включения в состав сопряжённой системы своей пары электронов создают избыточность электронной плотности в цепи сопряжения. Например, под влиянием электронодонорной аминогруппы в молекуле анилина происходит перераспределение электронной плотности в бензольном кольце с наибольшим её увеличением в *орто*- и *пара*-положениях.



Индуктивный и мезомерный эффекты заместителя могут не совпадать по направлению. При оценке влияния заместителя на распределение электронной плотности в молекуле необходимо учитывать результирующее действие этих эффектов. Так, в анилине $-I$ -эффект аминогруппы должен был бы приводить к поляризации связей бензольного кольца в сторону

атома азота, т.е. в обратном направлении по сравнению с направлением M -эффекта. Однако в этом случае $-I$ -эффект аминогруппы перекрывается более сильным $+M$ -эффектом. За редким исключением (атомы галогенов) мезомерный эффект превалирует над индуктивным.

При взаимодействии анилина с минеральными кислотами неподелённая пара электронов атома азота образует связь с протоном и протонированная аминогруппа теряет способность к проявлению M -эффекта. По отношению к бензольному кольцу она выступает в роли сильного электроноакцептора.



Результат суммарного действия индуктивного и мезомерного эффектов для некоторых заместителей показан в табл. 2.4. Перераспределение электронной плотности в молекулах органических соединений с учётом суммарного действия электронных эффектов составляет основу сравнительной оценки возможностей молекулы вступать в тот или иной тип взаимодействия.

Задания

- Изобразите схематически перекрывание орбиталей с образованием σ -связи С–Н, С–С и С–О в молекуле метанола.
- Изобразите схематически перекрывание орбиталей с образованием π -связи С–С и С–О в молекулах пропена и формальдегида.
- Укажите состояние гибридизации всех атомов в молекуле бутилвинилового эфира.
- Приведите основные характеристики (энергию, длину, дипольный момент) связей в молекуле глицеринового альдегида (2,3-дигидроксипропанала). Расположите в ряд по уменьшению электроотрицательности атомы, входящие в состав молекулы глицеринового альдегида.
- Изобразите возможные межмолекулярные водородные связи в этанольном растворе фенола.
- Укажите различия в электронном строении пентадиена-1,3 и пентадиена-1,4. В каком из соединений образуется сопряжённая система?
- Выделите в молекуле акриламида $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2$ сопряжённые фрагменты и укажите тип сопряжения.
- Какие из перечисленных соединений являются сопряжёнными: кротоновая кислота, винилдиэтиламин, циклогексадиен-1,4, аллиловый спирт, пировиноградная кислота, яблочная кислота, анизол? Укажите тип сопряжения.
- Примените критерии ароматичности для перечисленных структур и выберите из их числа ароматические соединения: нафталин, циклопентадиен-1,3, тропилий-катион, циклооктатетраен, азулен.
- Укажите вид и знак электронных эффектов функциональных групп в названных соединениях и определите, являются они электронодонорами или электроноакцепторами: валин, сульфаниловая кислота, n -аминосалициловая кислота, пропеналь, коламин, n -нитрофенолят-ион. Изобразите графически распределение электронной плотности.
- Сравните влияние гидроксильной группы на бензольное кольцо в молекулах фенола и бензилового спирта. Покажите графически распределение электронной плотности.
- Из перечисленных соединений: бензойная кислота, m -крезол, N -метиланилин, тропилий-катион, нитробензол, циклопентадиенид-ион — выберите такие, в которых электронная плотность ароматического кольца: а) меньше, чем в бензоле; б) больше, чем в бензоле. Ответ обоснуйте.