

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)



Методические материалы по
органической химии.

Часть 1 – общие вопросы органической
химии.



Иннопрактика

МФТИ

2021

Авторы и составители:

Судьин В.В., Рязанцев С.В.

Содержание

Общие понятия ковалентной связи и построения структур Льюиса для органических молекул	4
Гибридизация атомных орбиталей	10
Изомерия и строение молекул	17
Изображение структур молекул.	21
Электронные эффекты в органической химии	40
Индуктивный эффект и заряды атомов	40
Мезомерный эффект и химический резонанс	43
Ароматические соединения. Критерии ароматичности.	47
Теория кислот и оснований в органической химии	56
Механизмы реакций в органической химии	68
Нуклеофильность и электрофильность	73
Нуклеофилы	73
Электрофилы	76

Общие понятия ковалентной связи и построения структур Льюиса для органических молекул

Один из способов описания строения органических соединений — использование структурных формул Льюиса для изображения ковалентных связей. В формуле Льюиса связь между двумя атомами показывается при помощи обозначения каждого из валентных электронов точкой. Таким образом, каждая связь представлена двумя точками между соответствующими атомами, а не поделённые электронные пары обозначены двойными точками на соответствующем атоме.

Примеры описания строения веществ при помощи структурных формул Льюиса представлены на рисунке 1.

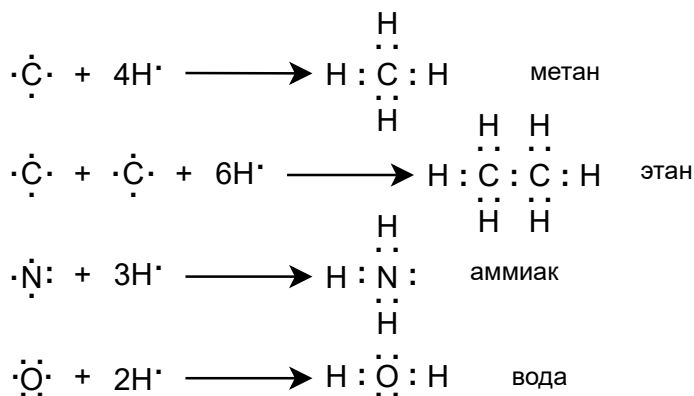


Рис. 1

Правила построения структур Льюиса

- 1) Атомы, связанные в связанные ковалентными связями в молекулах, можно представить в виде двух типов:
 - а) внешние атомы — это атомы, которые связаны только с одним другим атомом. Все атомы, которые образуют только одну связь, называются внешними атомами. Атомы, которые могут иметь две или более связей, могут быть отнесены

к внешним, если все их связи образованы только с одним другим атомом через двойную или тройную связь.

- б) внутренние атомы: это атомы, связанные с двумя или более другими атомами. Все возможные центральные атомы должны иметь валентность не меньше двух.
- 2) Все валентные электроны для всех атомов должны быть показаны в структуре Льюиса. Каждая ковалентная связь, показанная линией, представляет собой одну связывающую электронную пару. Множественные связи показаны двойной линией для двойной связи и тройной линией для тройной связи. Неподеленные электронные пара показаны двойными точками.
 - 3) Структуры Льюиса формируются таким образом, чтобы определить по меньшей мере одну допустимую структуру связи для конкретной молекулярной формулы. Иногда для молекулярной формулы возможна только одна структура Льюиса. В других случаях, особенно для крупных молекул, может быть много возможных способов связи. Различные схемы образования связей для одной и той же молекулярной формулы называются структурными изомерами.
 - 4) Рекомендации по формированию конкретных структур Льюиса зависят от типов вовлеченных атомов и количества возможных центральных атомов.

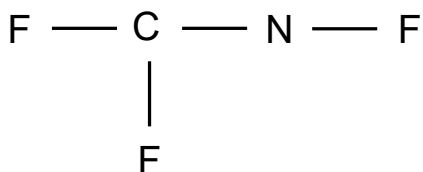
Для примера рассмотрим алгоритм написания структуры Льюиса для молекулы CF_3N

- 1) Для нейтральной молекулы с ковалентными связями определим возможные валентности входящих в её состав атомов.
- 2) Определим, какие атомы могут быть центральными, а какие внешними.

Атом	Количество	Валентность	Центральный/- Внутренний
Углерод	1	4	Возможно центральный
Фтор	3	1	Обязательно внешний
Азот	1	3	Возможно центральный

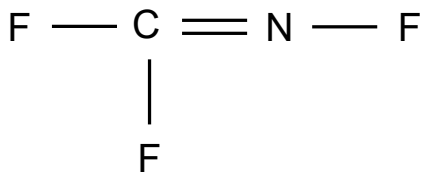
- 3) В случае если присутствует более чем 1 центральный атом, для начала следует соединить их одинарной связью. В случае, если возможных центральных атомов 3 или больше – в правильной структуре они всегда будут связаны друг с другом тем или иным способом. Например: C–N
- 4) Правильная структура содержит число связей для каждого атома, равное его валентности. Необходимо соединить все внешние атомы с центральными для образования между ними необходимого количества связей.

Например:



Проверьте полученный результат: Каждый атом фтора имеет одну связь (правильно), атом углерода имеет три связи (на одну меньше, чем нужно), атом азота имеет две связи (на одну меньше, чем нужно).

- 5) Если количества внешних атомов недостаточно для формирования необходимого количества связей с внутренними атомами, необходимо использовать двойные и тройные связи.



- 6) Для завершения написания структуры Льюиса необходимо обозначить не поделённые электронные пары каждого из атомов. Для определения количества не поделённых электронных пар можно воспользоваться следующим выражением:

$$\text{НП} = (\text{ВЭ} - \text{КС})/2$$

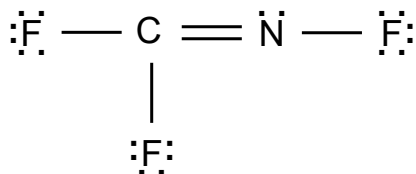
Где НП – количество не поделённых электронных пар, ВЭ – количество валентных электронов (номер группы), КС – количество связей, образованных атомом. Например:

$$\text{НП}_\text{F} = (\text{ВЭ}_7 - \text{КС}_1)/2 = 3$$

$$\text{НП}_\text{C} = (\text{ВЭ}_4 - \text{КС}_4)/2 = 0$$

$$\text{НП}_\text{N} = (\text{ВЭ}_5 - \text{КС}_3)/2 = 1$$

Таким образом, получаем следующую структуру Льюиса:



Задание.

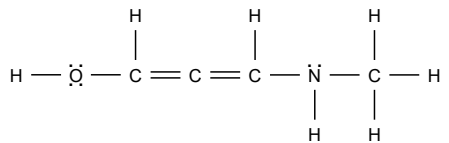
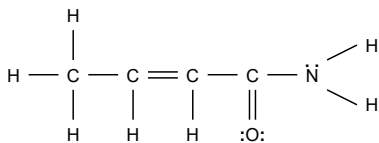
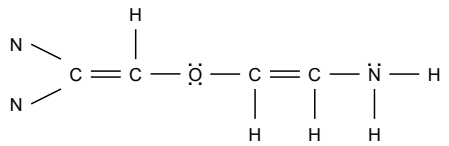
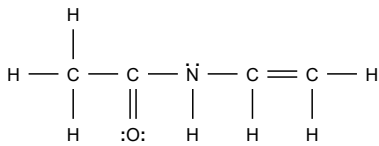
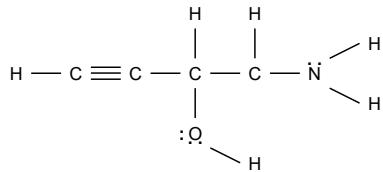
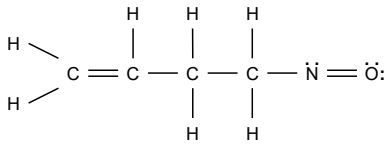
- 1) Напишите все возможные структуры Льюиса для следующих веществ: $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_2\text{O}_2$, C_2H_6 , CSBr_2 , CH_5N , COF_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

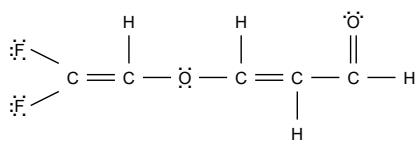
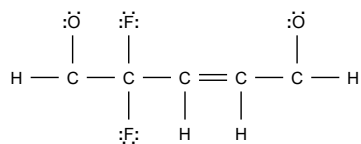
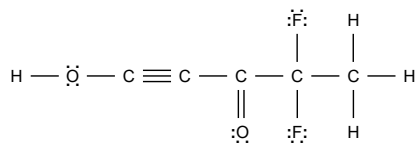
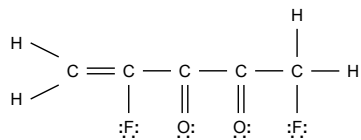
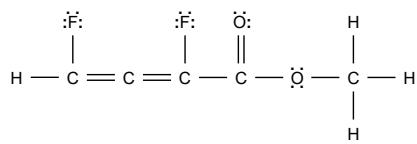
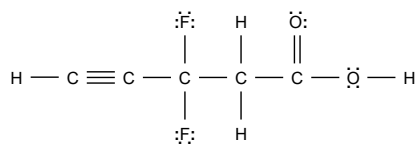
2) Изобразите по пять различных структур Льюиса для следующих веществ:

а) C_4H_7NO , б) $C_5H_4F_2O_2$

Для б) – хотя бы один атом кислорода должен иметь двойную связь

Ответы:





6)

Гибридизация атомных орбиталей

Электроны второго энергетического уровня атома углерода расположены на $2s$ и $2p$ орбиталях, форма которых представлена на рисунке 2.

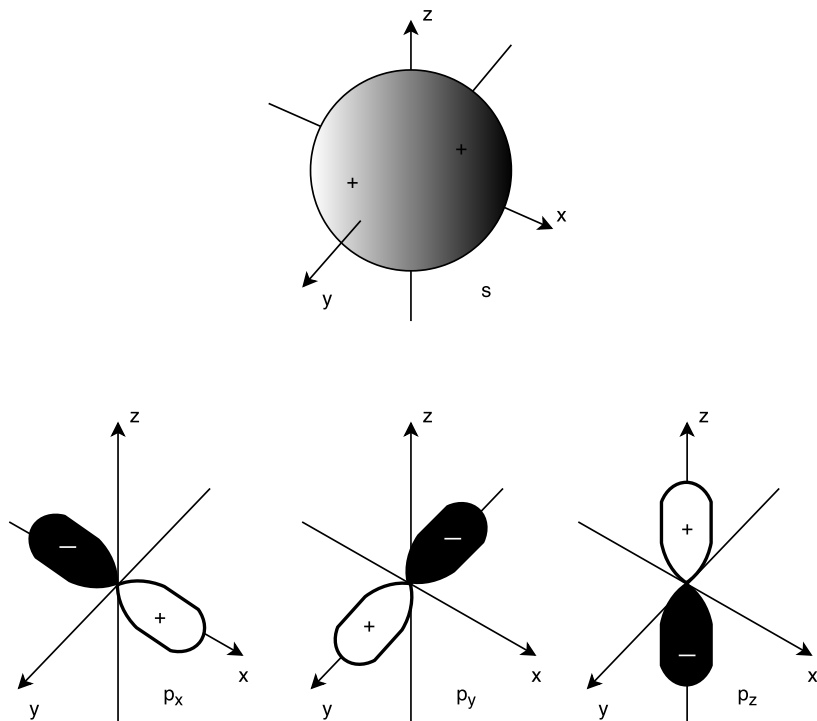


Рис. 2

Структура молекулы метана, представляющая собой тетраэдр, очевидно не может получиться путём образования связей между s -орбиталями атома водорода и орбиталями атома углерода. Симметричные атомные орбитали для углерода получатся, если скомбинировать s и p орбитали. При объединении одной s и трёх p орбиталей получаются 4 sp^3 гибридные орбитали, форма которых представлена на рисунке 3.

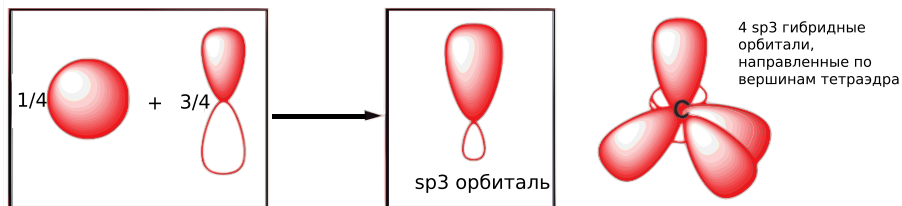
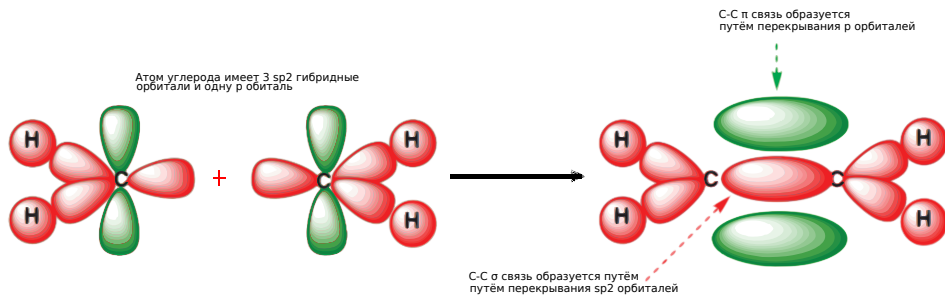


Рис. 3

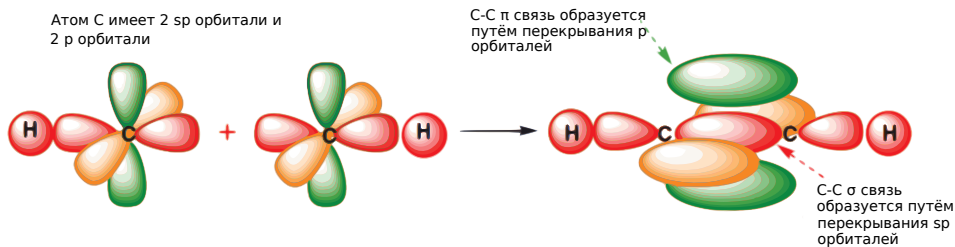
Четыре гибридные sp^3 орбитали атома углерода располагаются по направлениям вершин тетраэдра и образуют связи с s орбиталями атомов водорода. Области перекрывания орбиталей, образующих такие связи в данном случае будут лежать на оси между ядрами атомов. Такие связи обозначаются σ .

Для этена (этилена, C_2H_4), простейшего алкена, нам нужен новый набор гибридных орбиталей. Этен представляет собой плоскую молекулу с углами связи, близкими к 120° . Наш подход будет заключаться в том, чтобы гибридизовать все орбитали, необходимые для связей $C-H$, и посмотреть, что останется. В этом случае нам нужны три эквивалентные связи от каждого атома углерода (одна для образования связи $C-C$ и две для образования связи $C-H$). Поэтому нам нужно объединить $2s$ орбиталь на каждом атоме углерода с двумя p орбиталями, чтобы получить три связи. Таким образом мы получим три равные орбитали sp^2 , оставив одну p орбиталь неизменной.

Гибридные sp^2 орбитали будут перекрываться с s орбиталями атомов водорода и между собой для атомов углерода, образуя σ связи. Оставшиеся p -орбитали могут образовать связь между атомами углерода. Перекрывание p -орбиталей будет происходить сбоку от оси, соединяющей ядра атомов. Связи, образованные таким образом обозначаются символом π .



Этин (ацетилен) имеет тройную связь $C\equiv C$. Каждый углерод связывается только с двумя другими атомами, образуя линейную молекулу. Только s -орбиталь и одна из p орбиталей имеют правильную симметрию, чтобы связываться с двумя атомами сразу, поэтому мы можем гибридизировать их, чтобы сформировать две sp -гибридные орбитали на каждом атоме углерода, оставляя 2 p орбитали для формирования π связей с p -орбиталями на другом атоме углерода.



Углеводородные скелеты состоят из тетраэдрических (sp^3), тригональных плоских (sp^2) или линейных (sp) гибридизованных атомов углерода. Решить, какой вид гибридизации имеет любой атом углерода и, следовательно, какие орбитали он будет использовать для образования связей очень просто. Все, что нужно сделать, это посчитать, сколько атомов связано с каждым атомом углерода. Если два, то атом углерода находится в sp -гибридизации и молекула линейна, если три, то атом углерода является sp^2 -гибридным, и если четыре, то атом углерода

да находится в тетраэдрическом sp^3 -гибридном состоянии. Поскольку оставшиеся негибридизированные Р-орбитали используются для создания двойных или тройных π -связей, можно определить состояние гибридизации, просто подсчитав количество π -связей в каждом атоме углерода (0- sp^3 , 1- sp^2 , 2- sp).

Мы можем использовать тот же подход для любых других атомов. Для примера рассмотрим ионы BH_3^- , NH_4^+ , имеющие тетраэдрическую структуру с четырьмя эквивалентными σ -связями центрального тетраэдрического атома в состоянии гибридизации sp^3 . Атомы имеют разное количество электронов, поэтому, чтобы получить восемь необходимых нам электронов, дающих 4 связи, мы должны добавить один электрон к BH_4 и вычесть один из NH_4 - следовательно, получаем заряженные частицы BH_4^- и NH_4^+ . В каждом случае центральный атом можно считать гибридизованным sp^3 , используя орбиталь sp^3 для связи с каждым из четырех атомов H, причем каждая результирующая σ -связь состоит из двух электронов (рисунок 4).

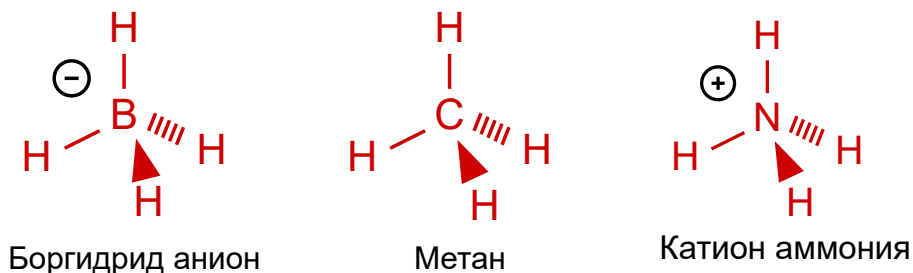


Рис. 4

Боран, BH_3 , имеет только три пары электронов, образующих связи (три от B и три от трех атомов H). Поскольку центральный атом бора связывается только с тремя другими атомами, мы можем утверждать, что он имеет гибридизацию sp^2 . Каждая из связей B–H является результатом перекрытия орбитали sp^2 с орбиталью водорода 1s. Оставшаяся Р-орбиталь бора не участвует в связывании и должна оставаться пустой. Но почему не реализуется альтернативная структура с тетраэдрическим бором и пустой орбиталью sp^3 ? Мы хотим заполнить

орбитали с наименьшей энергией для наибольшей стабильности, а орбитали sp^2 с их большим характером s имеют меньшую энергию, чем орбитали sp^3 . Иначе говоря, если вам нужна пустая орбиталь, то лучше иметь орбиталь с максимально возможной энергией, поскольку в ней нет электронов и поэтому она не влияет на стабильность молекулы (рисунок 5).

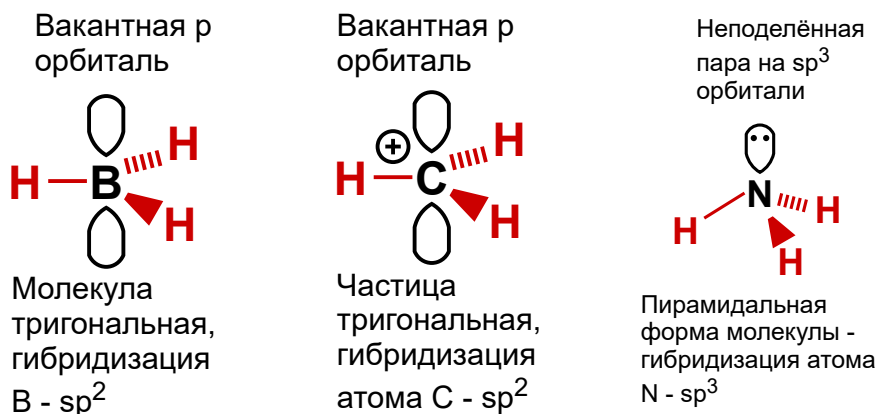


Рис. 5

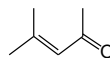
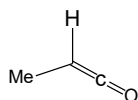
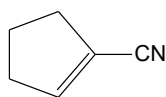
Боран изоэлектронен (имеет такое же электронное строение) с метиловым катионом, CH_3^+ или Me^+ . Все аргументы, которые мы только что применили к борану, также применимы и к Me^+ , так что орбитали в нём находятся в гибридованном состоянии sp^2 с вакантной Р-орбиталью.

Аммиак не изоэлектронен с бораном и Me^+ . Он имеет в общей сложности восемь электронов—пять из N и три из трёх атомов водорода. Помимо трех связей N–H, каждая из которых имеет по два электрона, центральный атом азота также имеет неподелённую пару электронов. У нас есть выбор: либо мы можем гибридизировать атом азота sp^2 и поместить неподелённую пару на орбиталь р, либо мы можем гибридизировать азот в sp^3 и иметь неподелённую пару в орбитали sp^3 . Это прямо противоположно ситуации с бораном и CH_3^+ . Дополнительная

пара электронов действительно вносит свой вклад в энергию аммиака, поэтому она предпочитает находиться на орбитали с более низкой энергией sp^3 , а не на чистой p -орбитали. Экспериментально углы связи $H-N-H$ составляют $107,3^\circ$. Очевидно, что это гораздо ближе к углу $109,5^\circ$ sp^3 , чем к углу 120° sp^2 . Но углы связи не совсем равны $109,5^\circ$, как в тетраэдре. Один из способов объяснения такого наблюдения – сказать, что неподелённая пара электронов отталкивает связи сильнее, чем они отталкивают друг друга.

Задачи

- 1) Укажите гибридизацию и пространственное расположение связей для каждого атома углерода в следующих молекулах:



Решение:

Необходимо посчитать количество σ -связей у каждого атома углерода (не забывая о том, что атомы водорода иногда не показываются). Две σ -связи означают sp -гибридизацию и линейное расположение атомов, три означают гибридизацию sp^2 и плоское треугольное расположение атомов, четыре – sp^3 -гибридизацию и расположение атомов по вершинам тетраэдра.

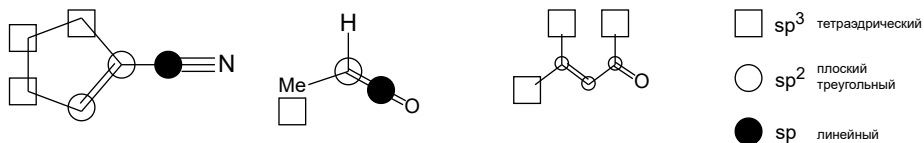
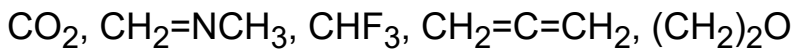
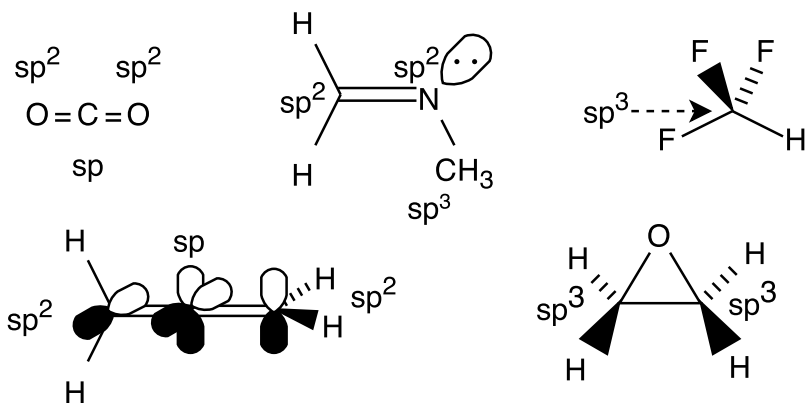


Рис. 6

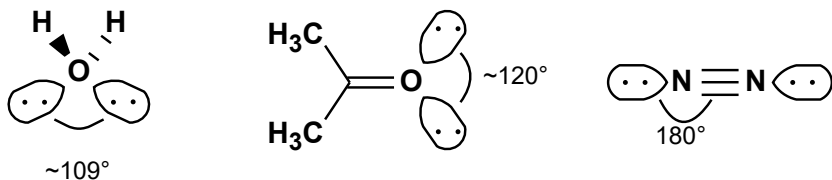
- 2) Изобразите пространственное строение следующих молекул. Отметьте гибридизацию каждого атома углерода.



Решение:



- 3) Изобразите неподелённые электронные пары в структурах следующих молекул А) Вода, Б) Ацетон, В) Азот



Изомерия и строение молекул

Почти все органические соединения помимо углерода также содержат водород; большинство также содержит кислород, азот или другие элементы. Поскольку органическая химия занимается тем, как эти атомы соединяются вместе в устойчивые молекулы, и тем, как эти молекулы изменяются в ходе химических реакций, необходимо иметь инструмент изображения структур молекул.

Структурные формулы некоторых молекул показаны на рисунке 7. Все эти молекулы-аминокислоты, которые принимают участие в образовании белков. Посмотрите на количество атомов углерода в каждой молекуле и на то, как они связаны друг с другом. Даже внутри этого небольшого класса молекул существует большое разнообразие—глицин и аланин имеют только два или три атома углерода; фенилаланин имеет девять. Аланин содержит цепь атомов; фенилаланин содержит циклы.

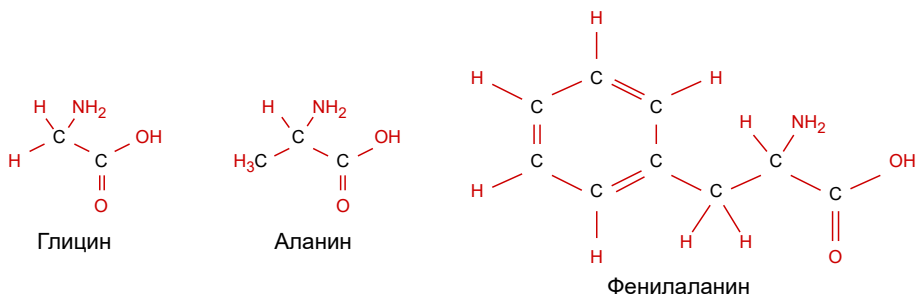



Рис. 7

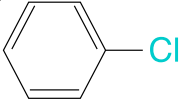
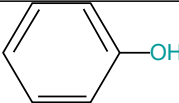

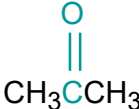
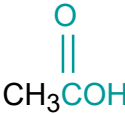
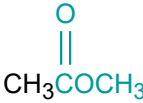
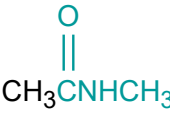
Однако все эти молекулы обладают сходными свойствами—все они растворимы в воде, все они проявляют как кислотные, так и основные свойства, все они могут соединяться с другими аминокислотами с образованием белков. Это происходит потому, что химия органических молекул зависит гораздо меньше от числа или расположения атомов углерода или водорода, чем от других типов атомов (O, N, S, P, Si...) в молекуле. Мы называем части молекул, содержащие небольшие на-

боры этих других атомов, функциональными группами потому, что они являются группами атомов, которые определяют способ работы молекулы (функцию, которую она выполняет). Все аминокислоты содержат две функциональные группы: аминогруппу (NH_2 или NH) и группу карбоновой кислоты (COOH) (некоторые содержат и другие функциональные группы).

Это не значит, что атомы углерода не важны; они просто роль, которую они играют существенно отличается от той, что присуща атомам кислорода, азота и других элементов, с которыми они связаны. Мы можем рассматривать цепочки и кольца атомов углерода, которые мы находим в молекулах, как их скелеты, которые поддерживают функциональные группы и позволяют им участвовать в химических реакциях.

Понятие функциональной группы тесно связано с понятием классов органических соединений. Например, кетоны и альдегиды – содержат карбонильную группу, нитросоединения – нитрогруппу и т.д. Основные классы органических соединений и соответствующие им функциональные группы приведены в таблице 1.

Класс соединений	Общая формула	Пример	Систематическое наименование	Суффикс
Алканы	R_nH	CH_3CH_3	Этан	-ан
Алкены	$\text{RR}'\text{C}=\text{CR}''\text{R}'''$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	Этен	-ен
Алкины	$\text{RC}\equiv\text{CR}'$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	Этин	-ин
Арены	ArH		Бензол	
Алкилгалогениды	RX	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	Этилхлорид (хлорэтан)	-ид

Арилгалогениды	ArX		Хлорбензол	
Спирты	ROH	CH_3CH_2OH	Этанол	-ол
Фенолы	$ArOH$		Фенол	
Простые эфиры	ROR'	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Диэтиловый эфир	
Альдегиды	$RCOH$		Этаналь	-аль
Кетоны	$RR'C=O$		Пропанон-2	-он
Карбоновые кислоты	RCO_2H		Этановая кислота	-овая кислота
Сложные эфиры	RCO_2R'		Метилацетат	
Амиды	$RCONHR'$		N-метилацетамид	

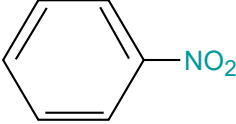
Амины	RNH_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	Этиламин	
Нитрилы	$\text{RC}\equiv\text{N}$	$\text{H}_3\text{C}\text{C}\equiv\text{N}$	Ацетонитрил	
Нитро соединения	ArNO_2		Нитробензол	

Таблица 1

Изображение структур молекул.

Рассмотрим молекулу линоленовой кислоты на рисунке 8.

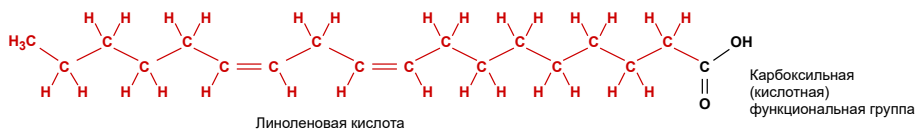


Рис. 8

Существуют несколько способов изображения её структуры, которые показаны на рисунке 9.

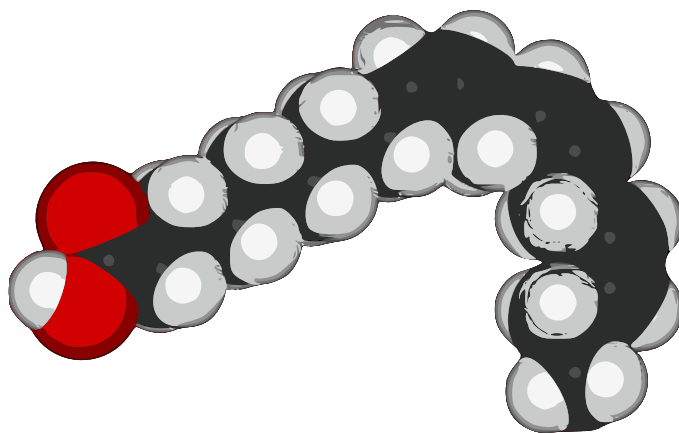
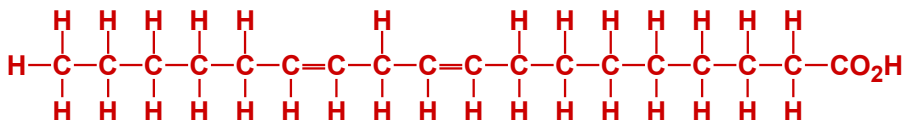


Рис. 9

В реальности, каждый атом углерода, имеющий гибридизацию sp^3 , окружен атомами, располагающимися относительно него по вершинам тетраэдра. Соответственно, реальная углеродная цепь не прямая, а представляет собой зигзаг. В структурных формулах приведенных выше используется упрощенное обозначение, удобное для машинного набора текста. Для более полного отражения реальности следует изображать углеродную цепь зигзагом. При этом, нет необходимости указывать расположение каждого атома углерода.

Поскольку функциональные группы являются ключевыми в химии молекул, изображения молекул должны подчеркивать функциональные группы и позволять углеводородному каркасу уходить на задний план, например, как это показано на рисунке 10.



Рис. 10

Представленная структура — это способ, которым большинство химиков-органиков изображают линолевую кислоту. Обратите внимание, как четко выделяется важная функциональная группа карбоновой кислоты и структура не загромождается указанием всех атомов углерода и водорода. Зигзагообразный узор цепи также гораздо яснее. И эту структуру гораздо быстрее нарисовать, чем любую из предыдущих!

Чтобы получить эту диаграмму из приведенной выше, мы сделали две вещи. Во-первых, мы избавились от всех атомов водорода, присоединенных к атомам углерода, а также от связей, соединяющих их с атомами углерода. Даже не рисуя атомы водорода, мы знаем, что они там есть — мы предполагаем, что любой атом углерода, для которого не указаны все 4 образуемые им связи, присоединен к соответствующему числу атомов водорода. Во-вторых, мы стерли все буквы C, представляющие атомы углерода. Мы оставляем зигзагообразную линию, и мы предполагаем, что каждый изгиб линии и конец линии представляет собой атом углерода.

Конечно, все структуры, которые мы рисовали, дают только представ-

ление о реальной структуре молекул. Например, атом углерода между группой NH_2 и группой COOH лейцина имеет тетраэдрическое окружение, которое мы до сих пор полностью игнорировали.

Мы могли бы подчеркнуть это, нарисовав атом водорода, который мы пропустили в этом месте, как в структуре 1 (на рисунке 11). Затем мы можем показать, что одна из групп, связанных с этим атомом углерода, движется к нам из плоскости бумаги, а другая уходит от нас в бумагу.

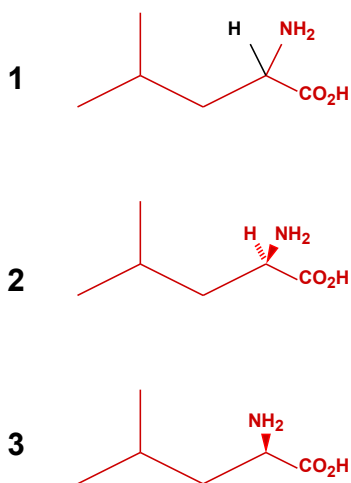


Рис. 11

Есть несколько способов сделать это. В структуре 2 жирная клиновидная связь обозначает связь, идущую к вам, в то время как штрихованная связь обозначает удаляющуюся от вас. Две другие обычные связи находятся в плоскости бумаги.

В качестве альтернативы мы могли бы пропустить атом водорода и нарисовать что-то более аккуратное, хотя и немного менее реалистичное, как в структуре 3. Мы можем предположить, что недостающий атом водорода находится за плоскостью бумаги, потому что именно там находится "недостающая" вершина тетраэдра атомов, присоединенных к атому углерода. Когда вы рисуете структурные формулы, подобные этим, чтобы указать трехмерную форму молекулы, старай-

тесть удерживать углеводородный каркас в плоскости бумаги и изображайте функциональные группы и другие ветви углеродного скелета выступающими вперед из плоскости листа или за нее. Эти условности позволяют нам дать представление о трехмерном строении (стереохимии) любой органической молекулы.

Кольца атомов также распространены в органических структурах. Выше вы встречали бензольное кольцо в фенилаланине. Многие другие молекулы также имеют структуру, основанную на бензольном кольце (рисунок 12).

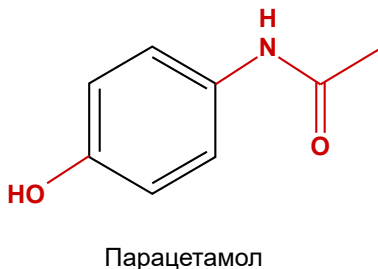
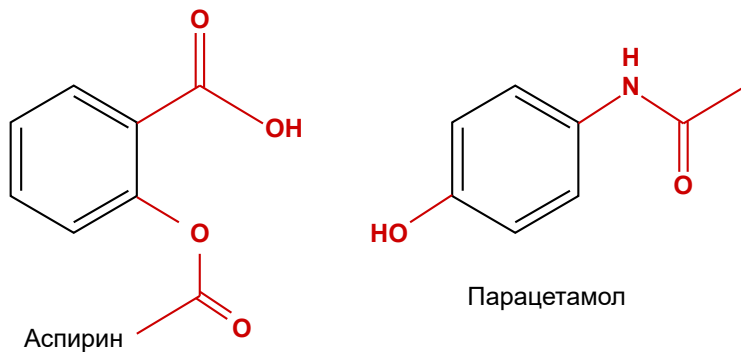


Рис. 12

Использование сведений о химических особенностях различных соединений подразумевает возможность привести в соответствие название соединения и его строение (структуру). Система, позволяющая установить такое соответствие, включающая в себя совокупность названий индивидуальных химических веществ, их групп и классов, а также правила составления этих названий называется химической номенклатурой. Для органических веществ существует несколько типов номенклатуры. Первый тип – использование тривиальных названий для наиболее часто встречающихся веществ, сложившихся исторически. Примеры названия веществ по такой номенклатуре приведены на рисунке 13.

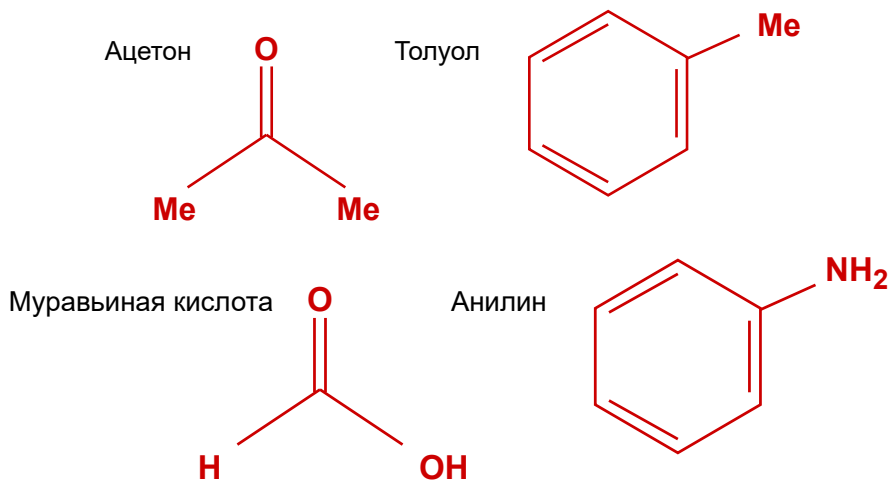


Рис. 13

Другой подход – использование систематической номенклатуры. В рамках данной номенклатуры названия соединений составляются с использованием специальных корней, приставок и суффиксов, соответствующих функциональным группам соединения и строению его углеродного скелета.




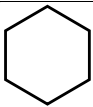
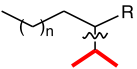
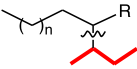
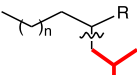
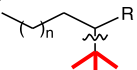
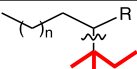
В рамках краткого курса невозможно изложить все правила систематических названий соединений — они изданы в виде нескольких томов, и нет никакого смысла знать их досконально, поскольку сейчас компьютеры сделают это за вас.

Необходимо иметь базовые представления о этих принципах, потому что они служат основой для названий, используемых химиками для подавляющего большинства соединений, которые не имеют своих собственных тривиальных названий. Систематические названия можно разделить на три составляющие: одна описывает углеводородный скелет, другая описывает функциональные группы, а третья указывает, где функциональные группы присоединены к скелету.

Составление названия соединения на основе его структуры подразумевает использование правил, которые частично можно изложить в

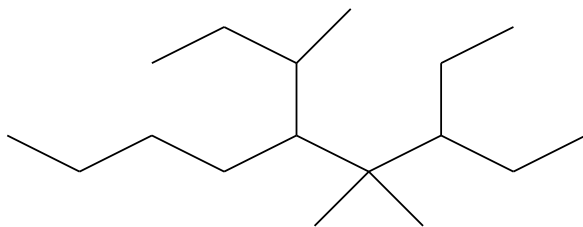
рамках алгоритма. Рассмотрим пример такого алгоритма для молекул алканов.

- 1) Необходимо выбрать наиболее длинную углеродную цепь (главную цепь) или наибольший цикл. В случае, если существует несколько вариантов углеродных цепей равной длины – главной считать ту, на которой находится наибольшее количество заместителей.
- 2) Определить заместители на главной цепи. Названия заместителей получают добавления суффикса -ил к корню названия соответствующего алкана (В таблице ниже:)

Цепочечные алканы		Циклоалканы		
Количество атомов	Название	Количество атомов	Название	
1	Метан	3	Циклопропан	
2	Этан	4	Циклобутан	
3	Пропан	5	Циклопентан	
4	Бутан	6	Циклогексан	
5	Пентан	Тривиальные названия		
6	Гексан	3	Изопропил	
7	Гептан	4	Вторбутил	
8	Октан	4	Изобутил	
9	Нонан	4	Третбутил	
10	Декан	5	Третпентил	

- 3) Пронумеровать углеродную цепь начиная с одного из концов. Направление нумерации следует выбирать так, чтобы номера атомов, соединённых с заместителями, были минимальны.
- 4) Присвоить заместителям номера атомов главной цепи
- 5) Присвоить повторяющимся заместителям мультипликационные приставки (ди, три, тетра и т.д.).
- 6) Назвать разветвленные заместители отдельно от основной цепи и указать их в скобках.
- 7) Собрать финальное название. Названия заместителей указываются в алфавитном порядке, при этом мультипликационные приставки игнорируются. Буквы отделяются от цифр дефисами, цифры от цифр – запятыми.

Рассмотрим эти правила на примере соединения представленного на рисунке:



Длиннейшая углеродная цепь содержит 9 атомов. Следовательно, алкан дающий название этому соединению – нонан. Для получения наименьших номеров у заместителей – обозначаем атомы углерода справа налево. Заместитель на третьем атоме углерода обозначим этил. Два метильных заместителя на 4 атоме углерода обозначим как диметил. Разветвленный заместитель на 5 атоме углерода назовём отдельно, пронумеровав в нём атомы углерода начиная от главной цепи (1-метилпропил). В итоговом названии укажем заместители в алфавитном порядке цифрами, обозначая атомы углерода с которыми они связаны.

Итоговое название: 4,4-диметил-5-(1-метилпропил)-3-этилнонан

В некоторых случаях вещества, состоящие из одинакового набора атомов, могут иметь совершенно различную структуру и химические свойства. Например, молекулы этилового спирта, диметилового эфира (рисунки 14). Такие соединения называются изомеры.

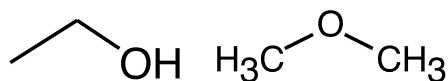


Рис. 14

Основные типы изомерии приведены в таблице 2.

Таблица 2. Типы изомерии органических соединений

Тип изомерии	Вид изомерии	Описание	Пример
Структурная	И. углеродного скелета	Различный порядок связи атомов углерода	Пентан - 2 - метилбутан
	И. положения кратной связи	Различное положение кратных двойных и тройных связей между атомами углерода	Гексен-1 – гексен-2
	Межклассовая и.	Наличие в изомерах различных функциональных групп	Этанол – диметиловый эфир
	И. положения функциональной группы	Различное положение функциональной группы относительно углеродного скелета	Гексанол-1 – гексанол-2

Пространственная	Конфигурационная и.	Различное расположение групп атомов относительно плоскости двойной связи	Цис - транс алкены
	Оптическая и.	Молекула несимметрична и не совпадает со своим зеркальным отражением.	L - D изомеры аминокислот
	Конформационная и.	Различное расположение атомов из-за вращения части молекулы относительно связи C-C	Заслоненная и заторможенная конформации бутана

Поскольку структурная изомерия исчерпывающе описывается примерами и определениями из таблицы, разберём подробнее виды пространственной изомерии.

Конфигурационная изомерия в основном характерна для алкенов. Расположение заместителей относительно двойной связи можно описать либо в терминах цис-транс изомерии, когда на атомах, соединенных двойной связью присутствуют только два типа заместителей, либо в общем случае Z-E изомерией, описываемой в рамках систематической номенклатуры (рисунок 15).

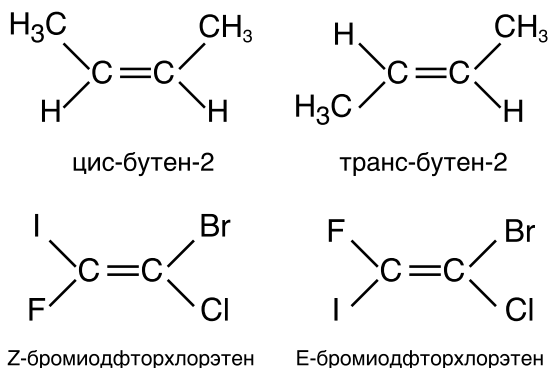


Рис. 15

В случае цис-транс обозначения – цис-изомер – тот, в котором оба заместителя расположены с одной стороны от двойной связи. В транс-изомере заместители расположены с разных сторон от двойной связи.

В случае Z-E номенклатуры обозначение изомера производится в соответствии со старшинством заместителей. В случае расположения старших заместителей на разных атомах углерода двойной связи с одной стороны – изомер обозначается Z (от нем. *zusammen* – вместе). В случае расположения двух старших заместителей с разных сторон двойной связи – E (от нем. *entgegen* – напротив).

Порядок старшинства групп определяется в соответствии с правилами Кана-Ингольда-Прелога. В этой системе старшинство заместителей соответствует порядковому номеру атомов, связанных с атомом углерода. Если порядковый номер выше, то группа – старше. В случае если первый атом двух заместителей имеет одинаковый порядковый номер, то сравнивают атомы, соединенные с первым, т.е. расположенные на расстоянии двух связей от атома участвующего в образовании двойной связи. В случае если атомы, расположенные на расстоянии двух связей также одинаковы, то переходят к удалённым на 3 и т.д. связи. При этом, атомы связанные двойными и тройными связями в заместителях считаются как соответственно 2 или 3 атома такого сорта.

Оптическая изомерия первоначально связана с особенностями взаимо-

действия некоторых веществ с проходящим через них светом. Не будем подробно вдаваться в механизм такого явления и опишем особенности строения таких соединений. Оптические изомеры не отличаются друг от друга порядком соединения атомов разного сорта. При этом, молекулы эти изомеров невозможно привести в полное соответствие друг другу путём вращений и поворотов. Эта особенность их строения называется хиральностью (от др.-греч. *χειρ* — «рука»). Происхождение названия связано с тем, что похожим свойством обладают кисти правой и левой рук человека. Они являются зеркальным отражением друг друга и при этом никаким образом не могут быть совмещены одна с другой в пространстве.

С точки зрения строения органических молекул – такими свойствами обладают соединения, у которых имеются четыре различных заместителя у одного атома углерода. При этом, возможности получения хиральных молекул не ограничены только таким правилом, оно лишь является наиболее часто встречаемым случаем. Более общее определение хиральности накладывает на молекулы требование отсутствия зеркально-поворотных осей симметрии.

Для описания строения оптических изомеров используют R,S-номенклатуру. Для составления названия в этом случае необходимо определить старшинство заместителей в соответствии с правилами Кана-Ингольда-Прелога. Затем, разместить самый младший заместитель за плоскостью рисунка, а оставшиеся три – выступающими из плоскости рисунка. После этого необходимо определить направление падения старшинства. Если старшинство заместителей падает по часовой стрелке, то хиральный центр обозначается буквой R (лат. *rectus* — правый). Если старшинство падает против часовой стрелки – конфигурацию обозначают буквой S (лат. *sinister* — левый).

Вещества могут обладать несколькими хиральными центрами. В случае, если конфигурация всех хиральных центров противоположна, то такие соединения называют энантиомерами. В случае, если противоположна конфигурация только нескольких хиральных центров, то соединения называют диастереомерами.

Для изображения структур веществ, обладающих несколькими хиральными центрами, бывает удобно использовать проекции Фишера.

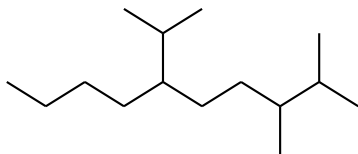
Такая проекция – способ изображения органической молекулы, при котором направление связи в пространстве четко связано с её изображением на рисунке. В частности, при построении проекции Фишера, хиральный атом углерода вместе с заместителями изображают в виде креста, где связи, изображенные горизонтально выступают из плоскости рисунка, а связи, расположенные вертикально – уходят за плоскость рисунка. Для определения правил, в соответствии с которыми можно изменять проекцию Фишера без изменения конфигурации хирального центра рекомендуется самостоятельно провести различные изменения и посмотреть, к чему они приводят. Набор, не приводящий к изменению конфигурации, полученный при этом, должен быть тождественен следующему:

- 1) Нельзя выводить проекцию Фишера из плоскости чертежа (например, просматривать ее "напросвет", то есть с другой стороны листа).
- 2) Нельзя поворачивать проекцию Фишера в плоскости чертежа на $+90^\circ$ и -90° .
- 3) Нельзя менять местами два любых заместителя при хиральном центре.
- 4) Можно поворачивать проекцию Фишера в плоскости чертежа на 180° .
- 5) Можно производить четное число парных перестановок заместителей при хиральном центре.
- 6) Можно производить круговую перестановку трех заместителей при хиральном центре. Четвертый заместитель при этом остается на своем месте.

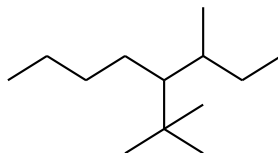
Задачи:

- 1) Изобразите структурные формулы следующих соединений:
 - а) 6-изопропил-2,3-диметилдекан; б) 4-трет-бутил-3-метилоктан

Ответ:



6-изопропил-2,3-диметилдекан

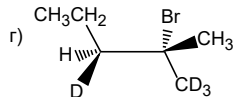
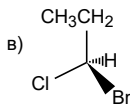
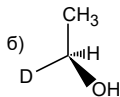
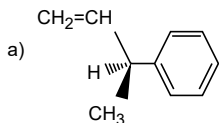


4-*tert*-бутил-3-метилоктан

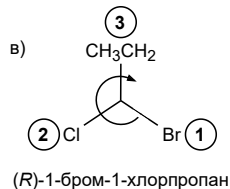
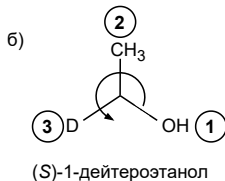
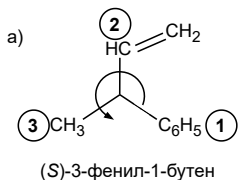
- 2) Приведите пример четырёх углеводородов, в которых замена одного атома водорода на хлор может привести к образованию только одного изомера.

Ответ: Метан, этан, неопентан, гексаметилбензол.

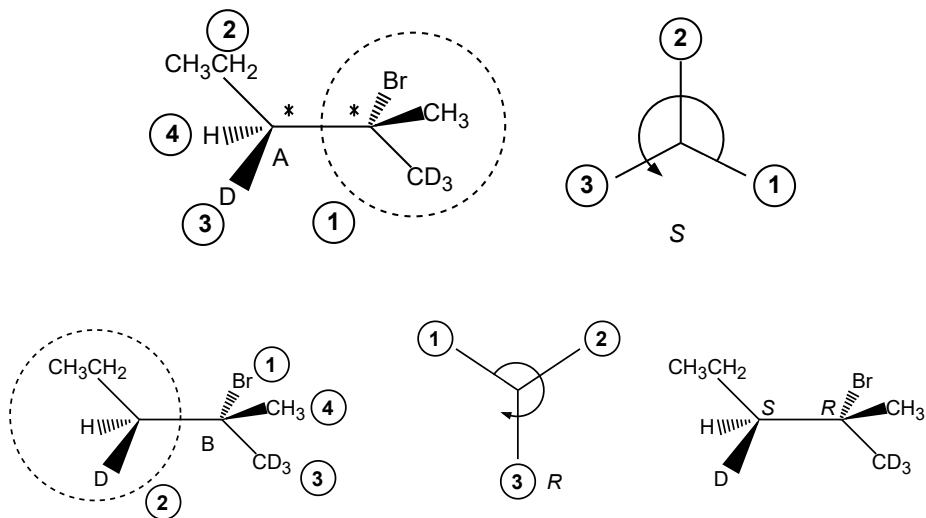
- 3) [T] Определите конфигурацию соединения, имеющего стереоцентр, по R,S-номенклатуре. Назовите соединение (D-дейтерий).



ОТВЕТ

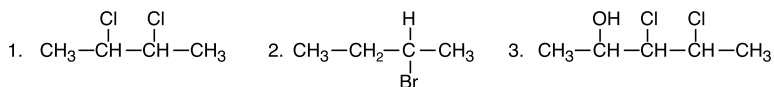


Вещество г) имеет два хиральных центра. Определим конфигурацию каждого из них отдельно.



(2R,3S)-1,1,1,3-тетрадейтеро-2-бром-2-метилпентан

- 4) Сколько стереоизомеров могут существовать для каждого соединения?



Ответ: Для соединения 1 возможно 3 стереоизомера (R,R; S,S; R,S=S,R); для соединения 2 возможно 2 стереоизомера (R, S); для соединения 3 возможно 8 стереоизомеров (2R,3R,4R; 2R,3S,4R; 2R,3S,4S; 2S,3S,4R; 2R,3R,4S; 2S,3R,4R; 2S,3R,4S; 2S,3S,4S).

- 5) Установите наличие или отсутствие хиральных атомов в молекулах:

2-бромгептан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 4-гидроксигептан

Решение:

В 2-бромгептане у 2 атома 4 разных заместителя – водород, метил, пентил, бром, следовательно это хиральный центр.

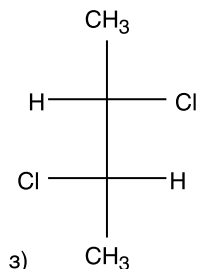
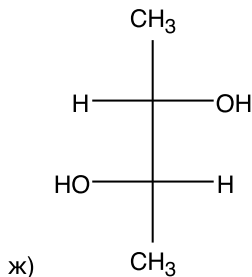
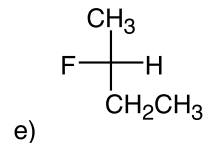
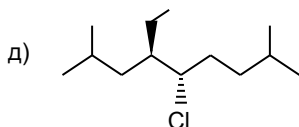
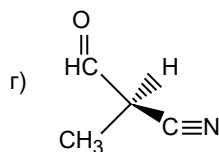
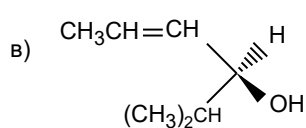
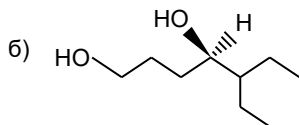
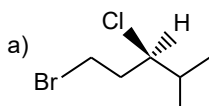
В 2-метилгексане у 2 атома заместители: водород, метил, метил, бутил – следовательно он не является хиральным центром. У

всех остальных атомов по несколько атомов водорода в качестве заместителей, следовательно они тоже не являются хиральными центрами.

В 3-метилгексане у 3 атома заместители: водород, метил, этил, пропил, следовательно он является хиральным центром.

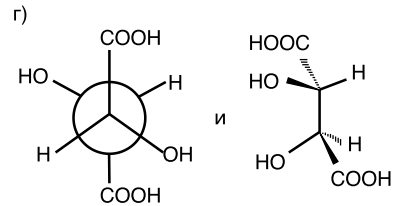
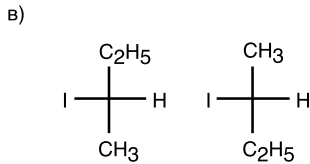
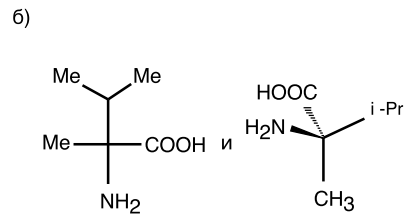
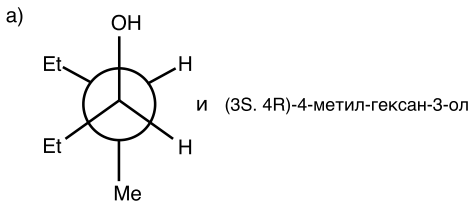
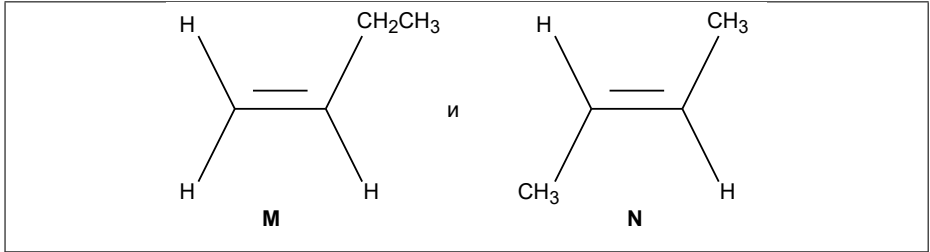
В 4-гидроксигептане у 4 атома заместители: водород, гидроксил, пропил, пропил – следовательно он не является хиральным центром. У всех остальных атомов по несколько атомов водорода в качестве заместителей, следовательно они тоже не являются хиральными центрами.

- 6) Определите конфигурацию по R,S-номенклатуре для следующих соединений. Назовите их.



Ответ:

- а) (R)-1-бром-3-хлор-4-метил-пентан
 б) (R)-5-этилгептандиол-1,4



Ответ:

A,B – идентичны

C,D – диастереомеры

E,F – диастереомеры

G,H – энантиомеры

I,J – энантиомеры

K,L – энантиомеры

M,N – структурные изомеры

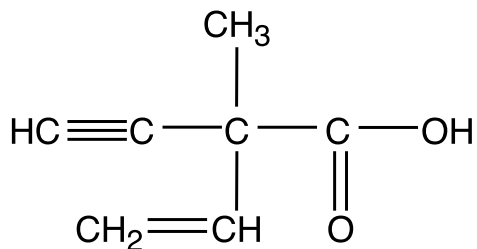
A – диастереомеры

B – идентичны

B – энантимеры

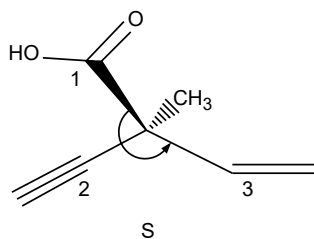
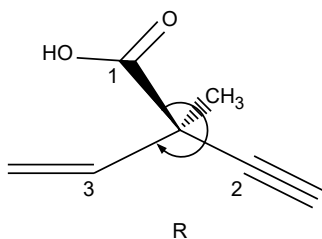
Г – диастереомеры

- 8) [H] Нарисуйте пространственные формы R и S изомеров соединения



Решение:

Самый младший заместитель – метил. Изобразим его за плоскостью рисунка. Самый старший заместитель – карбоксильная группа. Затем – тройная связь, затем – двойная связь. Расположив их так, чтобы падение старшинства проходило по часовой стрелке, получим R-изомер, против часовой стрелки – S-изомер.

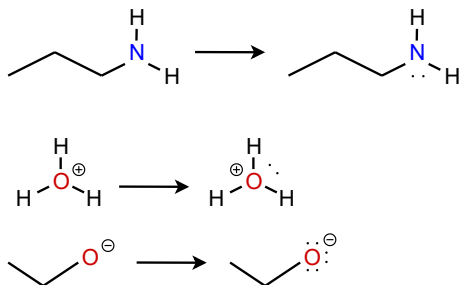


Электронные эффекты в органической химии

Индуктивный эффект и заряды атомов

Протекание многих реакций в органической химии сильно зависит от расположения электронов в молекулах. Как определить расположение электронов в молекулах?

Первое, что нужно сделать – нарисовать структуру Льюиса для молекулы,



Необходимо учесть, что некоторые молекулы не содержат неподеленных электронных пар.

Дальнейшим шагом является определение электроотрицательности атомов.

Структурные формулы, изображаемые нами обычно могут помешать пониманию реального электронного строения молекул. Линии, которые мы проводим между атомами, обозначая ковалентные связи подразумевают, что электроны распределены в равных долях между атомами, образующими связь. Однако разница между идеализированным разделением электронов в ковалентной связи и реальными электронными плотностями, если использовать аналогию, не отличается от разницы между утопическим государством равных возможностей и США 1950-х годов.

Электроотрицательность можно описать как стремление атома притянуть к себе электроны. В ковалентной связи рядом с более электроотрицательным элементом вероятность обнаружения электрона будет

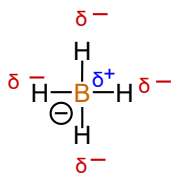
больше, чем рядом с менее электроотрицательным. Это, в свою очередь, придаёт частичный отрицательный заряд более электроотрицательному. Поскольку молекула должна быть электронейтральной, менее электроотрицательный атом должен приобрести частичный положительный заряд, отражающий пониженную электронную плотность.

На примере нескольких молекул на рисунке 17 сравним полярность связей в зависимости от электроотрицательности атомов.

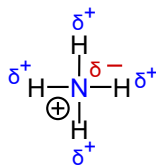
Электроотрицательность атомов, наиболее часто встречающихся в органических молекулах представлена в таблице 3.

F	O	Cl	N	Br	I	S	C	H	P	B
4.0	3.4	3.2	3.0	3.0	2.7	2.6	2.6	2.2	2.2	2.0

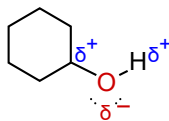
Таблица 3



в боргидрид анионе атомы водорода с электроотрицательностью 2,2 имеют частичный отрицательный заряд (δ^-). Атомы бора с электроотрицательностью 2,0 имеют частичный положительный заряд (δ^+), что делокализует общий заряд иона.



в катионе аммония атомы водорода с электроотрицательностью 2,2 имеют частичный положительный заряд (δ^+). Атомы азота с электроотрицательностью 3,0 имеют частичный отрицательный заряд (δ^+), что делокализует общий заряд иона.



в молекуле циклогексанола атом кислорода (электроотрицательность 3,4) имеет частичный отрицательный заряд, атомы водорода и углерода (электроотрицательность 2,6) имеют частичный положительный заряд.

Знание распределения электронной плотности в органических молекулах важно, поскольку в химических реакциях электроны перетекают из мест с высокой электронной плотностью в места с низкой электронной плотностью. Локализация частичных отрицательных и положительных зарядов в молекулах даёт первичное представление о том, между какими атомами в молекулах будет образовываться химическая связь.

Применим эту концепцию к описанию взаимодействия некоторых молекул:

Электронная пара бора притягивается к положительно заряженному атому углерода в карбокатионе; отрицательно заряженный атом водорода в боргидрид анионе притягивается к положительно заряженному атому углерода в метилхлориде; положительно заряженный атом водорода в ионе аммония притягивается к отрицательно заряженному атому кислорода в воде;

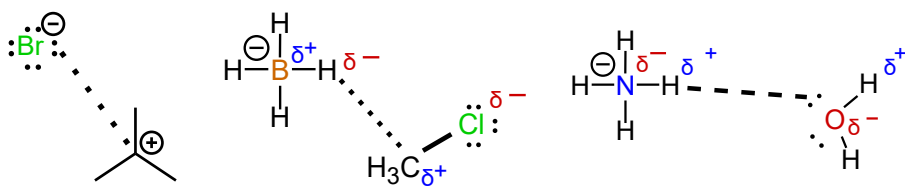


Рис. 17

Перераспределение электронной плотности за счёт различий в электроотрицательности атомов называется индуктивным эффектом. Действие этого эффекта сильно ослабевает с увеличением количества химических связей между атомами (снижение эффекта примерно в 3 раза при увеличении расстояния на 1 химическую связь).

Мезомерный эффект и химический резонанс

Передача электронной плотности по π -связям отличается от передачи по σ -связям. В некоторых случаях перераспределение электронной плотности между атомами связанными двойной связью достаточно очевидно – более электроотрицательный атом имеет частичный отрицательный заряд, менее электроотрицательный – частичный положительный. Этот подход может быть успешно использован для определения атома, который будет образовывать связи в ходе химической реакции. Например, положительный ион водорода будет присоединяться к атому кислорода карбонильной группы, имеющему частичный отрицательный заряд, а гидроксид ион будет присоединяться к атому углерода, имеющему частичный положительный (рисунок 18).

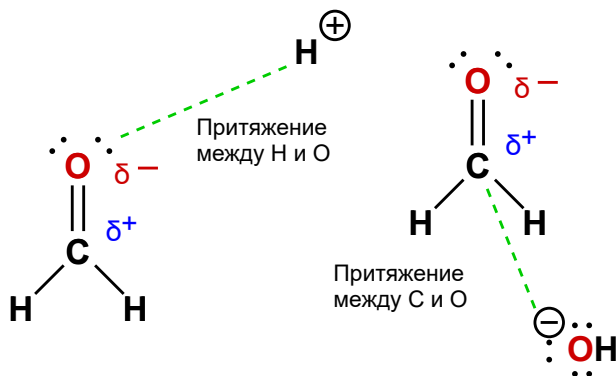


Рис. 18

В некоторых случаях такой подход не приводит к верному результату. Рассмотрим для примера анион уксусной кислоты и аллильный карбокатион, изображенные на рисунке 19.

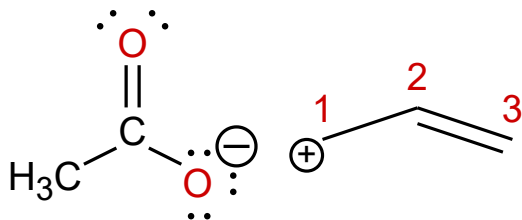


Рис. 19

Структура Льюиса для ацетат-аниона говорит, что один атом кислорода должен иметь больший отрицательный заряд, чем другой. Наше представление о притяжении заряженных частиц в ходе реакции приводит к выводу о том, что один из кислородов более реакционно-способен чем другой. Аналогичные рассуждения, примененные к аллильному карбокатиону приводят к выводу о различной реакционной способности атомов углерода в нём, обладающих различным зарядом. Соответственно, такое представление приводит к следующим химическим реакциям (рисунок 20).

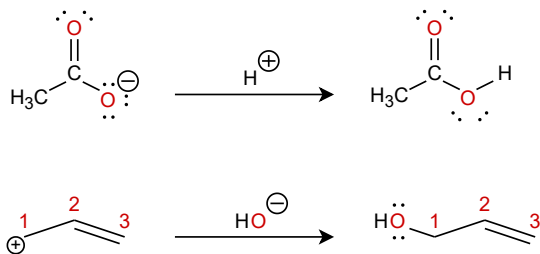
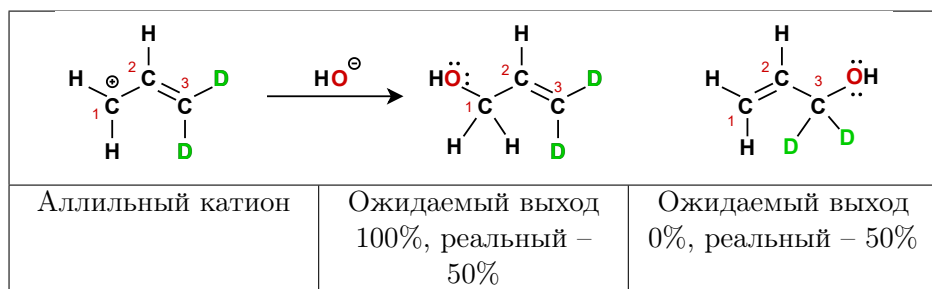
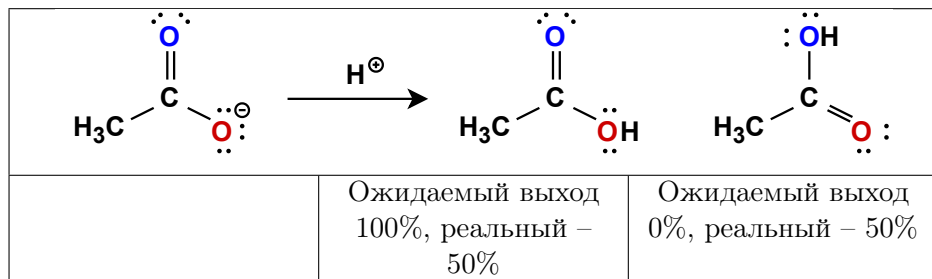


Рис. 20

Однако, если провести эти реакции с соединениях с меченными атомами (заменить один атом O^{16} на O^{18} или водород на дейтерий), мы увидим, что протон присоединяется к обоим атомам кислорода с равной вероятностью, а гидроксид ион присоединяется с равной вероятностью к атомам углерода 1 и 3.



Такое поведение означает, что отрицательный заряд ацетат аниона и положительный заряд в аллильном карбокатионе равномерно распределены между двумя атомами, и реальную структуру можно представить как гибрид двух крайних форм (резонансных форм). Нельзя сказать, что наблюдается равновесие и переход из одной формы в другую так как в этом случае длины связей между углеродом и разными атомами кислорода были бы различны, что не соответствует экспериментальным наблюдениям. Резонанс обычно обозначают двунаправленной стрелкой между формами, заключенными в квадратные скобки или путём обозначения гибридной формы (рисунок 21).

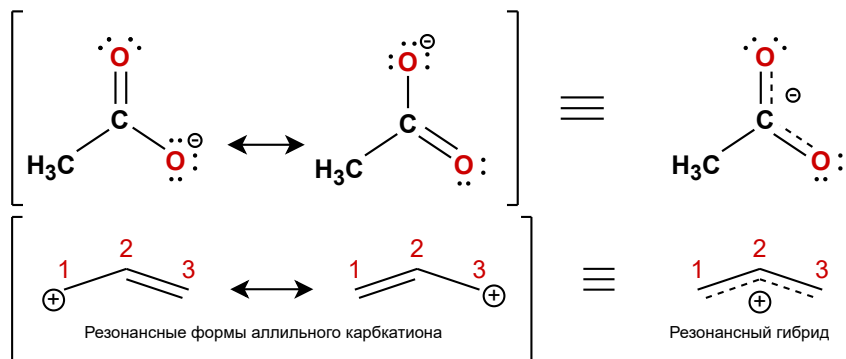


Рис. 21

Причина, по которой у молекул появляется возможность существовать в виде резонансных форм заключается в возможности перекрывания р-орбиталей соседних атомов, не связанных π -связью (сопряжении). Перераспределение электронной плотности через такое сопряжение называется мезомерным эффектом.

Ароматические соединения. Критерии ароматичности.

Одно из важнейших общих понятий органической химии – концепция ароматичности. Ароматичность – свойство. Которым обладают некоторые молекулы. При этом, оно не связано напрямую с запахом, как можно было бы подумать из названия, но исторически было дано соединениям в связи с их особым ароматом. Важнейшим представителем ароматических соединений является бензол – молекула с формулой C_6H_6 . Брутто формула бензола подразумевает высокую степень ненасыщенности связей. При этом, бензол не обесцвечивает бромную воду и не вступает в прочие реакции, характерные для алкенов. Объяснение кроется в особенностях строения молекулы. Структурная формула бензола представлена на рисунке 22.

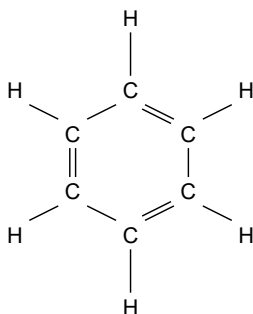


Рис. 22

Углеродный скелет бензола образует правильный шестиугольник. Каждый атом углерода использует sp^2 -гибридные орбитали для образования σ -связей с другими атомами углерода и атомами водорода и p -орбитали для образования π -связей с атомами углерода. Экспериментально показано, что все связи между атомами углерода имеют равную длину – 1,39 Å, что находится посередине между 1,54 для связей, образованных sp^3 -гибридными атомами углерода и 1,33 образованными sp^2 -гибридными атомами. Каждый атом углерода также имеет одну негибризованную $2p$ орбиталь, содержащую один электрон. Эти шесть $2p$ орбиталей лежат перпендикулярно плоскости кольца и пере-

крываются, образуя непрерывное облако электронов, охватывающее все шесть атомов углерода. При этом, электроны перекрытых p орбиталей находятся в двух торах – одном над плоскостью, в которой находятся атомы углерода, и другом под.

В соответствии с теорией химического резонанса молекулу бензола можно представить в виде двух резонансных структур (рисунок 23).

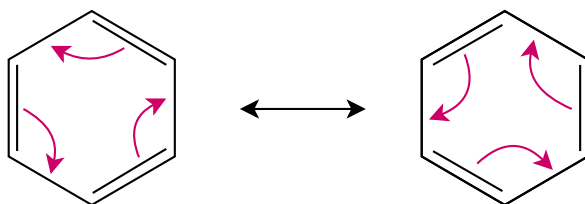


Рис. 23

В соответствии с этим утверждением – связи между атомами углерода нельзя рассматривать ни как одинарные ни как двойные, а следует рассматривать как нечто среднее между ними.

Основной особенностью ароматичных соединений является их повышенная устойчивость, относительно неароматических аналогов. Например, гидрирование циклогексена – экзотермическая реакция, в которой на каждый моль гидрированных молекул выделяется 120 кДж тепла. Было бы логично предположить, что при гидрировании трёх двойных связей выделится 120×3 кДж/моль тепла. Но, эксперимент показывает, что тепла при этом выделяется только 209 кДж/моль. Тепло выделяется при понижении внутренней энергии системы. Из того, что его выделилось меньше, чем ожидалось, следует что молекула бензола стабильнее чем гипотетический циклогексатриен.

Помимо бензола многие другие молекулы обладают схожими свойствами – не вступают в реакции характерные для присутствия ненасыщенных связей и имеют пониженную теплоту гидрирования. Все эти молекулы, относящиеся к классу ароматических соединений, удовлетворяют следующим требованиям к их структуре, называемым правилами Хюккеля:

- 1) Молекулы имеют циклическую систему перекрывающихся р-орбиталей
- 2) Геометрия цикла плоская или почти плоская для обеспечения достаточного перекрывания орбиталей
- 3) Система р-орбиталей содержит 2, 6, 10, 14, 18 (в общем случае $4n + 2$) электрона.

Бензол полностью соответствует приведенным правилам – это плоская молекула, в которой имеется цикл из р-орбиталей, содержащий в себе 6 ($4n+2$, $n=1$) электронов.

Применяя описанные правила к молекулам, содержащим в цикле атомы помимо углерода, можно найти ароматические гетероциклические аналоги бензола, например пиридин и пиримидин (на рисунке 24).

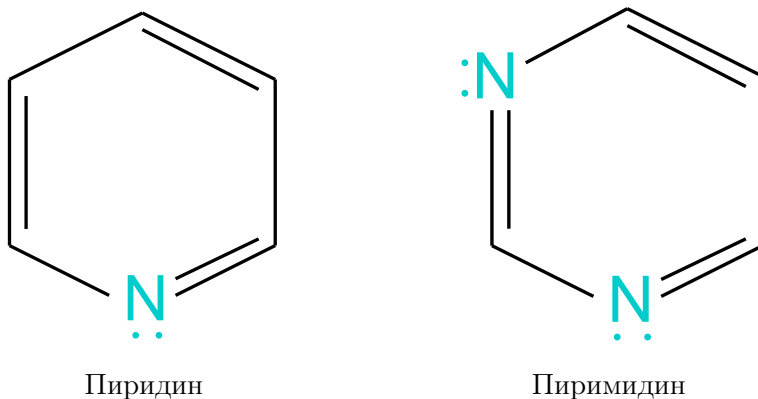


Рис. 24

Обе молекулы соответствуют правилу Хюккеля – плоские, имеют р-орбитали на каждом атоме в цикле, суммарно содержат на этих орбиталях 6 электронов. Атом азота в этих молекулах находится в состоянии гибридизации sp^2 , таким образом, что неподелённая пара электронов, находящаяся на sp^2 орбитали, лежит в плоскости цикла и не перекрывается с р-орбиталями.

Пятичленные циклы, содержащие гетероатомы (не атомы углерода), такие как фуран, пиролл, имидазол (на рисунке 25) также являются ароматическими.

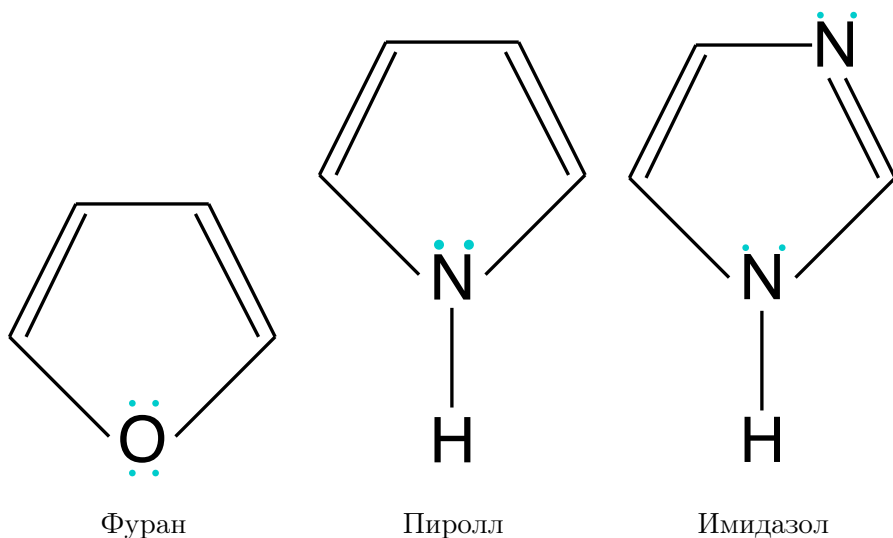


Рис. 25

Одна из неподелённых пар электронов на кислороде лежит в плоскости перпендикулярной циклу и перекрывается с p орбиталями sp^2 гибридных атомов углерода. Таким образом, система p орбиталей получает 6 электронов – по одному от каждого атома углерода и 2 от кислорода. Аналогичная картина наблюдается в молекуле пиролла, где неподелённая пара электронов находится на орбитали перпендикулярной плоскости цикла и участвует в построении сопряженной системы. В молекуле имидазола один атом азота вносит пару электронов в сопряженную систему p орбиталей, в другом атоме, пара электронов находится на sp^2 гибридной орбитали, лежащей в плоскости цикла и не участвует в перекрывании.

Помимо молекул, ароматическими могут быть и ионы. Например, циклопентадиенильный анион (на рисунке 26) содержит неподелённую пару электронов на p орбитали отрицательно заряженного атома уг-

лерода, что создаёт сопряжённую систему p орбиталей, обладающую шестью электронами. Такое строение делает этот анион существенно более стабильным относительно других карбанионов.

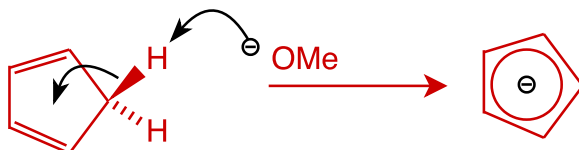
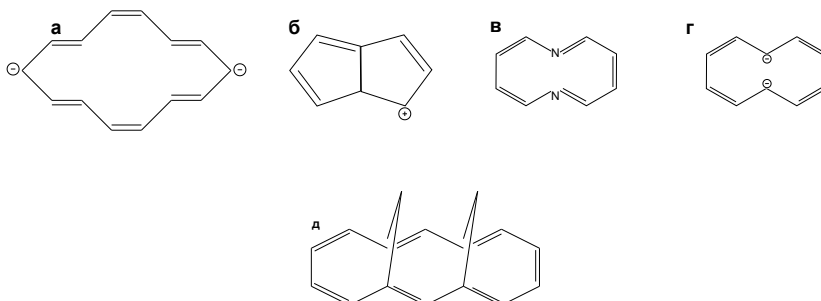


Рис. 26

Помимо ароматических молекул, обладающих повышенной устойчивостью, существуют их очень неустойчивые аналоги. Молекулы и ионы, удовлетворяющие всем правилам Хюккеля, но имеющие $4n$ электронов на сопряженных p орбиталях называются антиароматическими. Такие частицы крайне неустойчивы и при любой возможности антиароматическая система в них разрушается, например, путём изгиба молекулы для выведения p орбиталей из плоскости сопряжения.

Задачи

- 1) Определите, являются ли приведенные молекулы ароматическими, неароматическими или антиароматическими

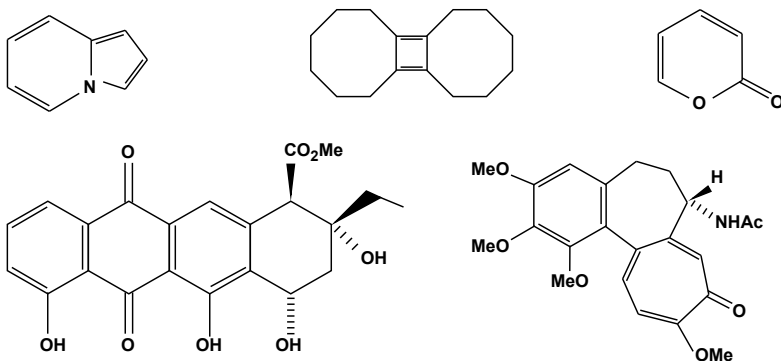


Решение:

Дианион **а** содержит 12 электронов на p орбиталях атомов углерода, образующих двойные связи и ещё 4 электрона неподелённых пар отрицательно заряженных атомов углерода. p орбитали

образуют замкнутую сопряженную систему. Таким образом, в случае если молекула плоская – наличие 16 электронов ($4n$) говорит о том, что частица антиароматическая. Катион **б** не имеет замкнутого цикла сопряженных p орбиталей т.к. один из третичных атомов углерода находится в состоянии гибридизации sp^3 . Гетероцикл **в** содержит замкнутую сопряженную систему p орбиталей, с 10 ($4n+2$) электронами, что делает молекулу ароматической. Дианион **г** содержит замкнутую сопряженную систему p орбиталей, с 12 ($4n$) электронами. Таким образом если этот анион плоский, то он антиароматичный. Молекула **д** содержит замкнутую сопряженную систему p орбиталей, с 14 ($4n+2$) электронами. Поскольку у атомов углерода, находящихся по разные стороны цикла, есть заместители, выведенные за пределы цикла, что позволяет молекуле принять плоскую конфигурацию, эта молекула является ароматической.

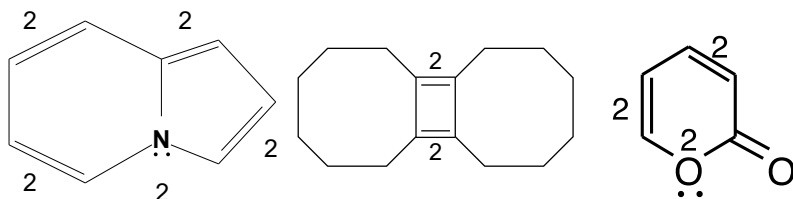
- 2) Какие из приведенных соединений (или их частей) являются ароматическими? Подтвердите ответ расчётом количества электронов.



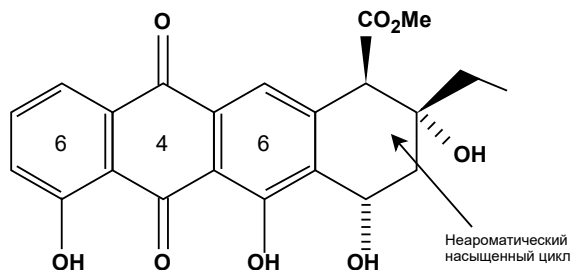
Решение:

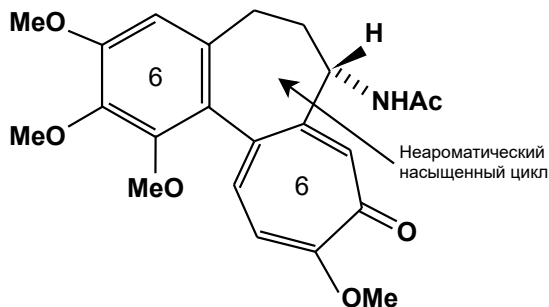
Первая молекула имеет сопряженную систему p электронов и содержит по 2 электрона с каждой двойной связью, плюс 2 электрона неподелённой пары азота. Итого – 10 электронов, следовательно, молекула ароматическая. Молекула 2 содержит 4 электрона в замкнутой сопряженной системе p орбиталей, что сделало бы её

антиароматической, если бы она была плоской. Третья молекула содержит 6 электронов в сопряженной системе p орбиталей, включая неподелённую пару электронов на кислороде цикла, но не включая электроны карбонильной группы, находящейся вне цикла.

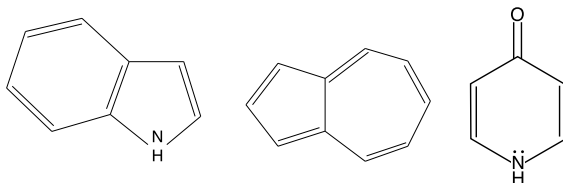


Для оставшихся молекул укажем число электронов в сопряженных системах p орбиталей внутри соответствующих циклов. Электроны карбонильных групп, находящиеся вне циклов опять не принимаются в расчёт. Один из циклов четвёртой молекулы содержит 4 p электрона и был бы антиароматичным, если бы был плоским. Семичленный цикл в пятой молекуле ароматичный, поскольку содержит 6 электронов.





- 3) Посчитайте число электронов в сопряженных системах р орбиталей следующих ароматических молекул:

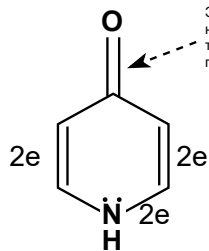
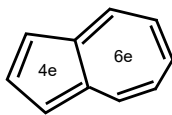
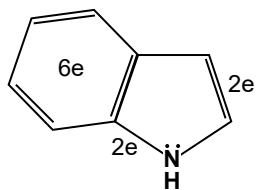


Решение:

Молекула 1 – индол, содержит 4 двойные связи, которые вносят 8 электронов в сопряженную систему. Ещё два электрона, которые делают молекулу ароматичной приходится на неподелённую пару азота, участвующую в сопряжении.

Молекула 2 – азулен, содержит большой цикл из десяти атомов углерода в гибридизации sp^2 , что даёт 10 электронов и делает её ароматичной.

Молекула 3 – пиридон, содержит 6 электронов в сопряженной системе р орбиталей – по 2 от каждой двойной связи цикла и два от неподелённой пары азота. Электроны карбонильной группы не учитываются т.к. она находится вне цикла.



Теория кислот и оснований в органической химии

Существуют различные системы классификации кислот и оснований. Основные сведения о этих системах приведены в таблице 4. При этом, проявление кислотных или основных свойств обычно связано с образованием различных ионов. Большинство органических соединений не диссоциируют в воде с образованием ионов, но растворимость тех, что могут диссоциировать, во многом объясняется их кислотно-основными свойствами.

Таблица 4. Основные определения кислот и оснований.

Теория	Кислота	Основание
Аррениуса	Диссоциирует с образованием ионов H^+ (HNO_3 и др.)	Диссоциирует с образованием ионов OH^- ($NaOH$ и др.)
Бренстеда–Лоури	Донор протонов (NH_4^+ , HCl , $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$)	Акцептор протонов (NH_3 , OH^- , PO_4^{3-} и др.)
Лукса–Флуда (реакции в расплаве)	Акцептор оксид-ионов (SiO_2)	Донор оксид-ионов (CaO)
Сольво-систем	Повышает концентрацию катионов растворителя (SbF_5 в BrF_3)	Повышает концентрацию анионов растворителя (KF в BrF_3)
Льюиса	Акцептор электронной пары (BF_3 , Ag^+ и др.)	Донор электронной пары (NH_3 , F^- и др.)
Усановича	Донор катиона (в том числе H^+) или акцептор аниона (в том числе электронной пары)	Донор аниона (в том числе электронной пары) или акцептор катиона (в том числе H^+)

Например, аспирин – ацетилсалициловая кислота, мало растворим в

воде. При этом, его натриевая соль имеет существенно большую растворимость. Таким образом, растворение аспирина в воде возможно путём создания щелочной среды в растворе посредством добавления гидрокарбоната натрия (реакция на рисунке 29)

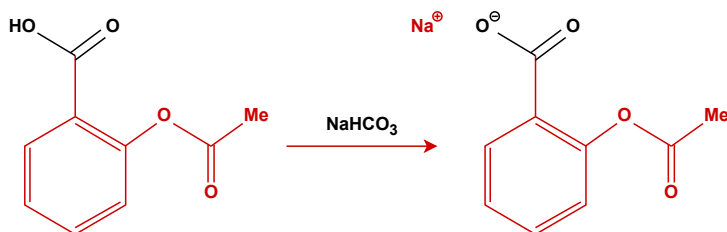
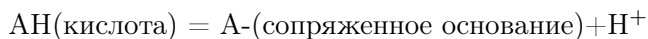


Рис. 29

Силу кислоты можно описать её способностью диссоциировать с образованием частицы H^+ (H_3O^+ в водном растворе). При этом, данная величина будет связана с положением следующего равновесия:



Положение равновесия в свою очередь описывается константой равновесия, которая для данной реакции будет называться константой кислотности:

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

Константы кислотности различных веществ находятся в большом диапазоне значений порядка $10^{-33} - 10^{15}$. Для удобства сравнения обычно пользуются не самими значениями константы, а значениями $\text{p}K_a$ (выражение)

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

Примеры значений pK_a для различных веществ приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Теория	Кислота	Основание
Кислота	pK_a	Сопряженное основание
H_2SO_4	-3	HSO_4^-
HCl	-7	Cl^-
HI	-10	I^-
H_3O^+	-1,7	H_2O
H_2O	15,7	OH^-
H_2S	7,0	HS^-
NH_4^+	9,2	NH_3
NH_3	33	NH_2^-

Аналогично для описания кислотности среды используют показатель рН, определяемый как:

$$pH = -\lg[H^+]$$

При этом, различным значениям кислотности среды соответствуют различные степени диссоциации кислот (рисунок 30).

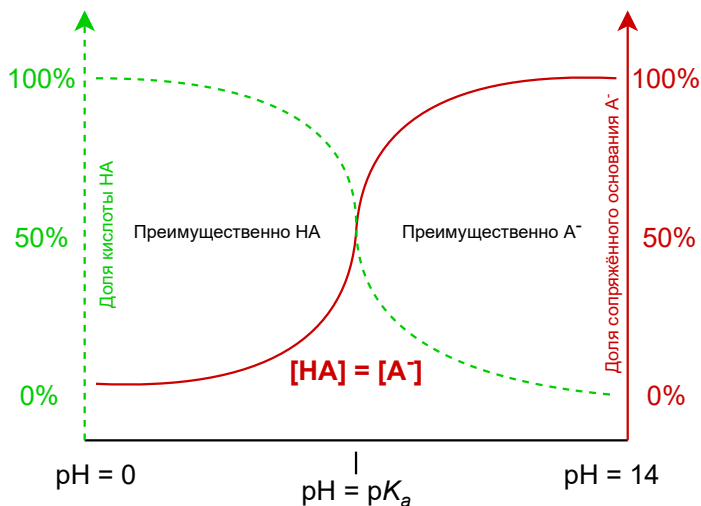


Рис. 30

Таким образом, если при pH 12 ацетилсалициловая кислота, обладающая $pK_a = 3,5$ существует преимущественно в диссоциированном виде ($A^- + H^+$), то при добавлении, например более сильной соляной кислоты до $pH=1$, салициловая кислота перейдет в молекулярную форму (АН).

На силу кислот влияют оказывают влияние различные факторы:

- Стабильность образуемого сопряженного основания. Стабилизация может достигаться за счёт переноса отрицательного заряда на электроотрицательные атомы или за счёт делокализации заряда между несколькими атомами (группами атомов). В этом случае более стабильное сопряженное основание соответствует более сильной кислоте.
- Прочность связи А-Н. Чем проще разорвать эту связь, тем выше сила кислоты.
- Растворитель. Чем лучше растворитель стабилизирует образующиеся ионы, тем легче протекает процесс диссоциации.

Рассмотрим подробнее влияние каждого из приведенных факторов.

Расположением отрицательного заряда в сопряженном основании на более электроотрицательном атоме объясняется возрастание силы кислот в ряду гидридов элементов первого периода (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF), их значения pK_a приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Кислота	pK_a	Сопряженное основание
Метан CH_4	48	Метильный карбанион CH_3^-
Аммиак NH_3	33	Амид ион NH_2^-
Вода H_2O	16	Гидроксид ион OH^-
Фтороводород HF	3	Фторид ион F^-

В случае гидрогалогенидов наблюдается противоположная ситуация. Увеличение электроотрицательности атома, несущего отрицательный заряд в ионе сопряженного основания, приводит к снижению силы кислоты в ряду $\text{HI}-\text{HBr}-\text{HCl}-\text{HF}$ (таблица 7). Данное наблюдение объясняется снижением прочности связи $\text{A}-\text{H}$ в следствие увеличения её длины с ростом размера атома. Также, дополнительное влияние оказывает повышение делокализации заряда на атоме большего размера.

Таблица 7.

Кислота	pK_a	Сопряженное основание
Фтороводород HF	3	Фторид ион F^-
Хлороводород HCl	-7	Хлорид ион Cl^-
Бромоводород HBr	-9	Бромид ион Br^-
Иодоводород HI	-10	Иодид ион I^-

Увеличение силы кислот в ряду $\text{HClO}-\text{CClO}_2-\text{HClO}_3-\text{HClO}_4$ нельзя объяснить электроотрицательностью заряженного атома, поскольку в каждой из них водород связан с атомом кислорода (таблица 8).

Таблица 8.

Кислота	pK_a	Сопряженное основание
Хлорноватистая HClO	7,5	Гипохлорит ион ClO^-
Хлористая HClO_2	2	Хлорит ион ClO_2^-
Хлорноватая HClO_3	-1	Хлорат ион ClO_3^-
Хлорная HClO_4	-10	Перхлорат ион ClO_4^-

В данном случае изменение силы кислоты объясняется повышением стабильности сопряженного основания за счёт делокализации заряда. В случае HClO заряд локализован на одном атоме кислорода. При увеличении количества атомов кислорода возможен переход электрона с одного атома на другой с разрывом одной связи и образованием другой (рисунок 31).

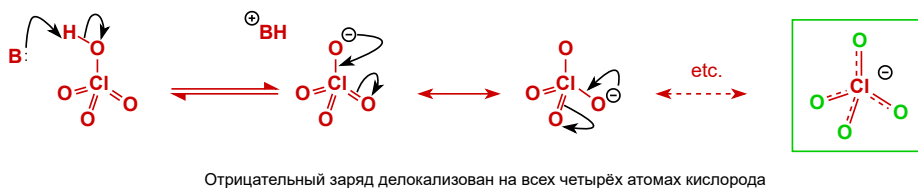


Рис. 31

Эффект делокализации заряда в сопряженном основании за счёт перераспределения его между атомами углерода также увеличивает силу органических кислот. Например, сравним фенол и циклогексанол. При ионизации OH -группы за счёт отрыва протона в циклогексаноле не будет наблюдаться делокализации заряда. В феноле будет происходить делокализация за счёт перекрытия неподеленных пар электронов атома кислорода и π -орбиталей ароматической системы (рисунок 32). Такая делокализация приводит к повышению силы кислоты и снижению pK_a с 16 до 10.

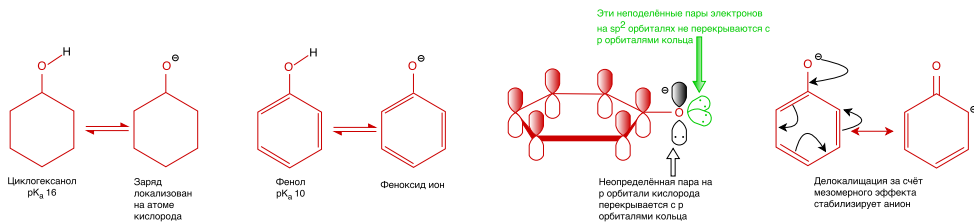
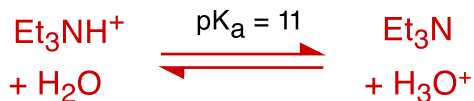


Рис. 32

Одни из важнейших классов органических соединений, содержащих азот – амины и амиды. Для них основные кислотно-основные свойства связаны с возможностью отрыва атома водорода от азота и способностью неподеленной пары электронов на азоте реагировать с ионами водорода. Поскольку азот обладает меньшей электроотрицательностью чем кислород, следует ожидать, что амины являются более слабыми кислотами чем спирты. На самом деле, pK_a протонированных форм аминов порядка 10, в то время как для воды и спиртов эти значения находятся около 0. В тоже время, значение pK_a непротонированных аминов, выступающих как кислоты очень высоко – порядка 35 (у спиртов около 15).

Основность аминов в виде электронейтральных молекул определяется значением pK_a их сопряженной кислоты. Для примера, pK_a триметиламина составляет 11.0. Это может показаться странным, что мы пользуемся значением pK_a для вещества, не имеющего кислотных протонов. В этом случае значение pK_a определяется для следующего процесса:



В случае, когда вещество может выступать одновременно и кислотой, и основанием следует уделять особое внимание тому, какой процесс описывается pK_a. Например, в случае анилина, обычно употребляемое значение pK_a 4,6 относится к силе сопряженной кислоты анилина.

Анили существенно менее основный чем аммиак или алифатические амины за счёт перекрывания неподелённой пары азота с π -орбиталями кольца, что делает её менее доступной для протонирования. По тем же самым причинам кислотность анилина как нейтральной молекулы существенно выше, чем аммиака (pK_a 28 против 33). Поэтому, утверждение о том, что pK_a анилина 28 также может быть верным (рисунок 33)

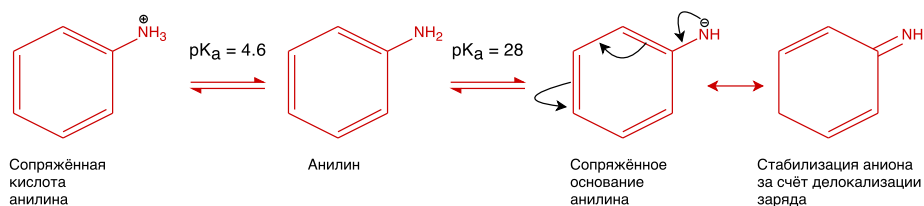
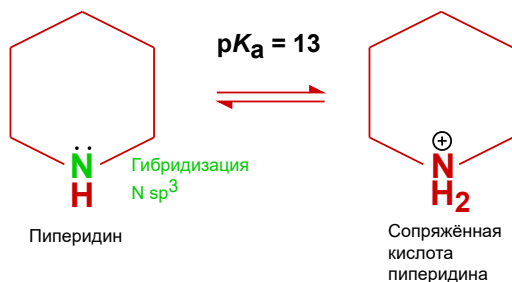


Рис. 33

Сравним основность пиридина и пиперидина. Для обоих этих соединений значение pK_a будет описывать силу сопряженной кислоты (рисунок 34).



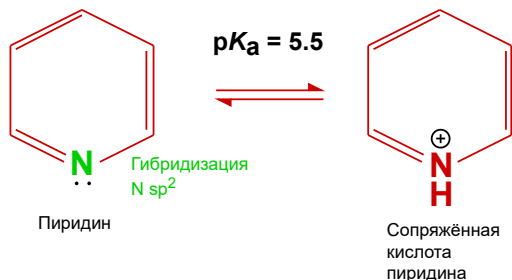


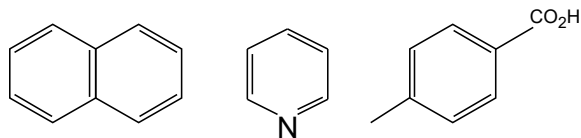
Рис. 34

Разница в основности этих веществ объясняется особенностями неподелённых электронных пар на атоме азота. Неподелённая пара электронов пиперидина находится на sp^3 орбитали азота. В пиридине неподелённая пара находится на sp^2 орбитали. Орбитали с большей долей p -составляющей имеют более высокую энергию и, соответственно, располагаются дальше от ядра. Sp^3 орбиталь имеет $\frac{3}{4}$ p а sp^2 орбиталь – $\frac{1}{2}$ p . При этом в нитрилах (веществах с функциональной группой $-CN$) неподелённая пара находится на sp орбитали и они вовсе не проявляют основных свойств.

Задачи.

- 1) Предложите метод разделения смеси следующих веществ:

Нафталин, Пиридин, Бензойная кислота



Решение:

Пиридин является слабым основанием (pK_a сопряженной кислоты около 5,5) и растворяется в кислых средах. Нафталин не проявляет ни кислотных, ни основных свойств и не растворяется

в воде вне зависимости от кислотности среды. Бензойная кислота – слабая кислота (pK_a около 4,5) и может быть переведена в раствор путём воздействия щелочными средами. Таким образом разделение смеси возможно произвести следующим образом:

Растворить смесь веществ в растворителе, не смешивающемся с водой (например CH_2Cl_2)

Экстрагировать пиридин кислым водным раствором

Экстрагировать бензойную кислоту щелочным водным раствором

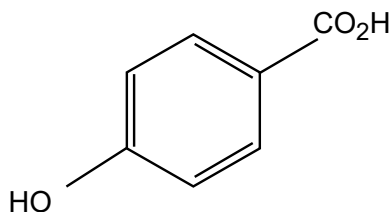
Выпарить CH_2Cl_2 для выделения бензойной кислоты

Добавить $NaHCO_3$ к раствору пиридина, чтобы перевести его в форму основания и осадить

Добавить HCl к раствору бензойной кислоты, чтобы перевести её из соли в кислотную форму и осадить

Отфильтровать полученные осадки.

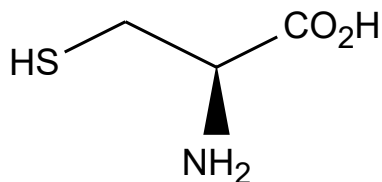
- 2) Какие частицы будут присутствовать в растворе пара-гидрокси-бензойной кислоты при pH 7, 12, 1?



Решение: Кислотные группы обычно имеют pK_a около 4-5, фенольная группа – около 10. Соответственно, карбоксильная группа будет диссоциировать при $pH = 7$, а фенольная не будет. При $pH = 12$ будут диссоциировать обе группы.

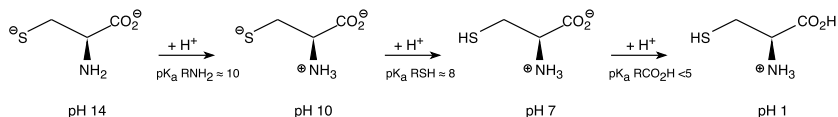
- 3) pK_a различных групп в молекуле аминокислоты цистеина 1.8, 8.3, 10.8

Предположите, каким функциональным группам соответствуют предложенные значения pK_a и изобразите ионы, которые существуют в водном растворе этой аминокислоты при pH 1, 7, 10, 14.

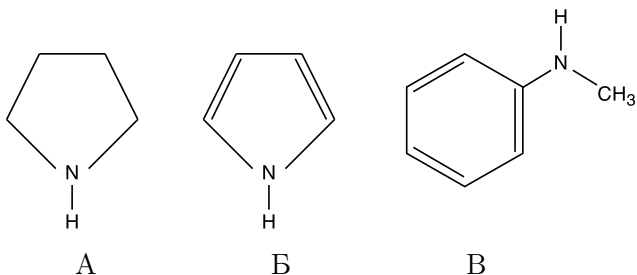


Решение:

pH 14 выше чем все значения pK_a (не забываем, что для аминогруппы значение pK_a дано для сопряженной кислоты). Соответственно, при это pH аминокислота будет существовать в форме дианиона ($-S^-$ и $-COO^-$). При подкислении раствора до pH 10 – аминогруппа будет протонироваться. При подкислении до pH 7 – будет протонироваться тиольная группа, при pH менее 1.8 будет протонироваться карбоксильная группа.



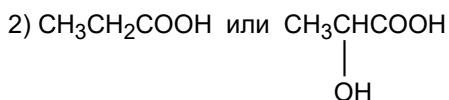
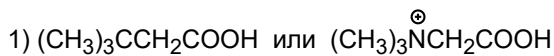
- 4) [H] Расположите соединения А–С в порядке увеличения основности



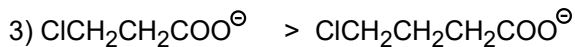
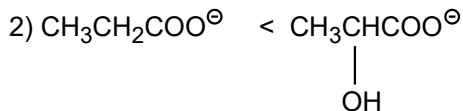
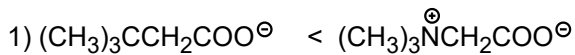
Решение:

Соединение А является самым основным т.к. неподелённая пара азота в нём доступна, а также за счёт наличия рядом атомов углерода менее электроотрицательных чем азот электронная плотность на атоме азота повышена. Оставшиеся соединения менее основны чем А т.к. неподелённые пары азота в них сопряжены с р орбиталями кольца. Из них Б обладает наименьшей основностью т.к. пара в нём непосредственно является частью ароматической системы

5) [Т] Укажите в каждой паре кислот, какая сильнее:



Ответ:



Механизмы реакций в органической химии

Понимание органической химии складывается из двух составляющих. Первая – представление о строении молекул, обсужденное нами ранее, вторая – представление о реакционной способности – динамических свойствах молекул, определяющих как получаются новые вещества из исходных и какие химические связи в них разрушаются и образуются. Чтобы понять как это происходит нам нужна новая терминология и инструменты для объяснения, прогнозирования и обсуждения реакций. Молекулы реагируют, потому что они движутся. Атомы имеют (ограниченное) движение внутри молекул— σ -связи алканов (но не π -связи алкенов) свободно вращаются. Кроме того, в жидкости или газе непрерывно движутся целые молекулы. Они врезаются друг в друга, в стенки контейнера, в молекулы растворителя. Именно это непрерывное движение приводит к реакциям, и необходимо понимать, что происходит, когда молекулы сталкиваются.

Молекулы окружены электронами, находящимися на орбиталях. В результате поверхность каждой молекулы отрицательно заряжена и по большому счету молекулы отталкиваются друг от друга. Реакции могут происходить только в том случае, если пара молекул обладает достаточной энергией для преодоления этого поверхностного отталкивания. В противном случае они просто отскакивают друг от друга, как два шара в бильярде, обмениваясь энергией и двигаясь с новыми скоростями, но оставаясь химически неизменными. Эта минимальная энергия, необходимая для реакции — барьер, через который молекулы должны пройти, если они хотят вступить в реакцию, — называется энергией активации. В любом веществе энергия молекул находится в некотором диапазоне и для прохождения реакции сталкивающиеся молекулы должны обладать энергией большей, чем энергия активации.

При смешении растворов хлорида натрия и нитрата серебра ионы Ag^+ и Cl^- притягиваются и образуют прочную кристаллическую решетку хлорида серебра, выпадающего в осадок. Притяжения, возникающего между ионами из-за разного заряда достаточно для преодоления отталкивания электронных оболочек. Прямые реакции катионов и анионов в органической химии очень редки, поскольку устойчивых органических анионов очень мало, а катионов практически не существует

вовсе.

Более распространённым механизмом реакции в органической химии является взаимодействие положительно заряженной части одной молекулы с отрицательно заряженной частью другой молекулы (или анионом), обе из которых являются диполем.

В качестве примера можно привести реакцию между формальдегидом (метаналь) и органическим анионом CN^- (появляющимся при растворении в воде цианида натрия – NaCN). Карбонильная группа формальдегида поляризована, поскольку кислород более электроотрицателен, чем углерод. Отрицательно заряженный цианид-ион притягивается к положительно заряженному атому углерода карбонильной группы.

Участие аниона не является необходимым для этого процесса. Молекула воды, являющаяся диполем, также будет реагировать с карбонильной группой формальдегида. В этом случае, к положительно заряженному атому углерода будет притягиваться неподелённая пара электронов, находящаяся на атоме кислорода электронейтральной молекулы воды (рисунок 35).

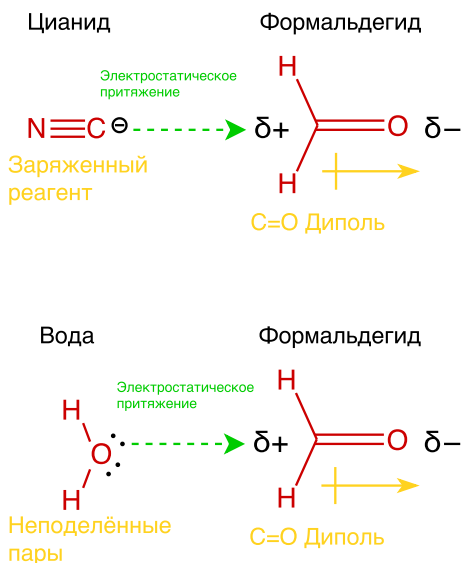


Рис. 35

Перераспределение зарядов с образованием ионов или диполей помогает молекулам вступать в химические реакции, противодействуя отталкиванию электронных оболочек атомов. Тем не менее, реакции могут проходить и между полностью незаряженными молекулами, не являющимися диполями. Одной из качественных реакций на определение наличия ненасыщенных (двойных и тройных) связей в молекуле является реакция с бромной водой. Обесцвечивание бромной воды указывает на наличие ненасыщенных связей.

Алкены реагируют с бромом несмотря на то, что ни сама молекула алкена, ни молекула Br_2 не заряжены и не являются диполями. Притяжение между этими молекулами не является электростатическим, а отталкивание электронных оболочек преодолевается за счёт взаимодействия между пустой орбиталью в молекуле брома и орбиталями, образующими π -связь в алкене. На самом деле, орбитальные взаимодействия участвуют и в реакциях формальдегида с водой и CN^- , но в этих случаях орбитальные взаимодействия усиливаются электростатическим притяжением.



При столкновении двух молекул условием протекания реакции является перемещение электронов от одной молекулы к другой. Детально описание пути, которым проходят электроны является тем, что мы называем механизмом реакции. В большинстве органических реакций электроны уходят от одной молекулы и приходят к другой. Молекула, принимающая электроны называется электрофилом, а молекула отдающая электроны — нуклеофилом.

Очень простой пример – взаимодействие частицы Cl^- , являющейся нуклеофилом с частицей H^+ , являющейся электрофилом. Эти частицы

вступают в реакцию благодаря притяжению разноимённых зарядов, а новая связь образуется благодаря передачи электронов от нуклеофила электрофилу.

Поскольку мы представляем образование новой связи через перемещение электронов, мы будем использовать стрелку для указания пути их перемещения. Стрелки, используемые для обозначения перемещения электронов – изогнутые, стрелка обозначающая ход самой реакции – прямая (рисунок 36).

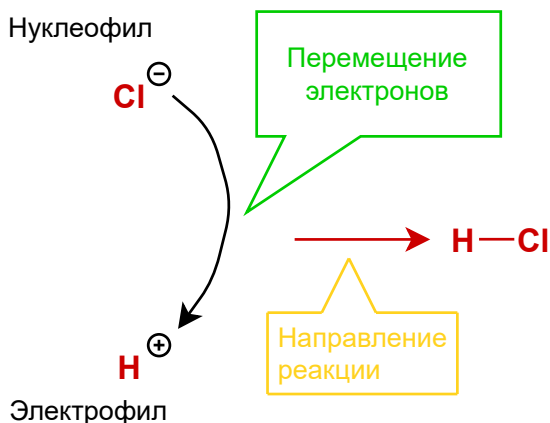


Рис. 36

В примере на рисунке 37 ни нуклеофил (аммиак, NH_3), ни электрофил (Боран, BH_3) не заряжены, но они притягиваются друг к другу благодаря взаимодействию пустой р-орбитали борана (на атоме бора) и неподелённой электронной пары аммиака (на атоме азота). Электроны перетекают из НУКЛЕОФИЛА (NH_3) в электрофил (BH_3) и образуется новая связь.

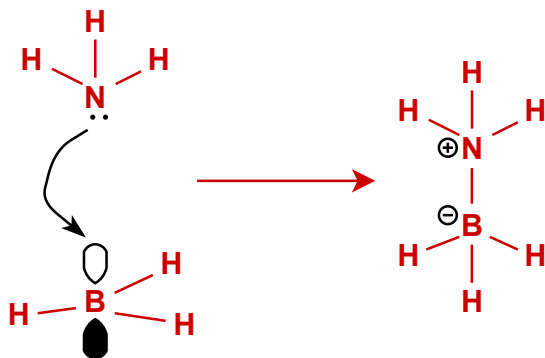


Рис. 37

Заряды на атомах на рисунке изображены только для правильного учёта электронов. Обычно для образования связи каждый из атомов даёт по одному электрону. Но в этом случае – оба электрона поступают от атома азота. Такие связи называются донорно-акцепторными. В итоге, атом азота имеет на один электрон меньше, а атом бора – на один электрон больше чем обычно. При этом, образуемая связь является обычной σ -связью.

Нуклеофильность и электрофильность

Что такое нуклеофилы и электрофилы? Заполненные орбитали, как правило, имеют низкую энергию — потому что заполнение орбиталей электронами происходит в порядке возрастания их энергии. И наоборот, пустые орбитали, как правило, имеют высокую энергию. Таким образом, наиболее энергетически выгодное взаимодействие будет между самой высокой по энергии из всех заполненных орбиталей — орбиталью, которую мы можем назвать «высшей заполненной молекулярной орбиталью» или ВЗМО — и самой низкой по энергии из всех незаполненных орбиталей — «низшей свободной молекулярной орбиталью» или НСМО.

Мы можем игнорировать все взаимодействия между парами заполненных орбиталей и парами не заполненных орбиталей. Из оставшихся взаимодействий наибольшее количество энергии молекула получает между НСМО электрофила и ВЗМО нуклеофила. Чтобы сделать эти орбитали максимально близкими по энергии, мы хотим, чтобы у нуклеофила был ВЗМО с высокой энергией, а у электрофила – НСМО с низкой энергией.

Нуклеофилы

Нуклеофилы-это либо отрицательно заряженные ионы, либо нейтральные молекулы с парой электронов на высокоэнергетичной орбитали (ВЗМО). Наиболее распространенный тип нуклеофила имеет неподелённую пару электронов.

Типичными нейтральными нуклеофилами с неподелёнными парами являются аммиак, амины, вода и спирты. Все эти соединения имеют неподелённые пары (одна для N, две с одинаковой энергией для O), находящиеся на sp^3 -гибридных орбиталях.

Соединения, содержащие атомы следующих периодов периодической системы элементов из тех же групп, такие как фосфины и тиолы, также являются хорошими нуклеофилами т.к. их неподелённые пары имеют ещё более высокую энергию, поскольку находятся на sp^3 -

гибридных орбиталях, состоящих из 3s и 3p атомных орбиталей (рисунки 37 и 38).

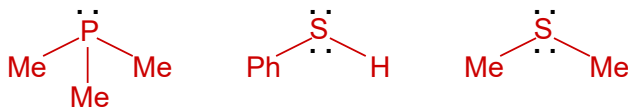


Рис. 38

Анионы, имеющие неподелённые электронные пары также являются хорошими нуклеофилами, частично это обусловлено их способностью притягиваться к положительно заряженным электрофилам. При этом, нуклеофильным центром обычно является атом O, S или галогена, каждый из которых может иметь несколько одинаковых по энергии неподелённых электронных пар. Например, гидроксид-ион, который имеет три неподелённые электронные пары (рисунки 39 и 40).



Рис. 39

Наиболее важным нуклеофилом, в состав которого входит атом углерода, является цианид-ион. Имеющий одну неподелённую пару электронов на атоме азота и одну на атоме углерода (рисунки 41 и 42). При этом, нуклеофильным центром обычно является отрицательно заряженный атом углерода, а не нейтральный атом азота, поскольку sp-орбиталь на углероде имеет более высокую энергию по сравнению с более электроотрицательным азотом и является ВЗМО.



Рис. 40

Молекулы, не имеющие неподелённых электронных пар в некоторых случаях тоже могут выступать в роли нуклеофилов. В качестве примера можно привести молекулы алкенов, в которых есть орбитали, образующие π -связи и имеющие более высокую энергию, чем орбитали, образующие σ -связи. Алкены слабо нуклеофильны и вступают в реакции с сильными электрофилами – например с бромом. Отметим, однако, что молекулы с π -связями, включающими электроотрицательные атомы, в некоторых случаях могут выступать и в роли электрофилов.

Орбитали, образующие σ -связи также могут отдавать электроны, если эта связь образована атомами с низкой электроотрицательностью, такими как B, Si или металлы, совместно с атомами C и H. Низкая электроотрицательность таких атомов приводит к тому, что они слабо удерживают свои электроны, из-за чего их атомные орбитали (а следовательно и молекулярные орбитали, в которые они вносят свой вклад) имеют высокую энергию. Например, боргидрид-анион является хорошим нуклеофилом и способен отдавать электроны, находящиеся на ВЗМО связи В-Н. Другим примером являются органические соединения со связью углерод-металл, например, меллитий. Они могут выступать в качестве нуклеофилов т.к. орбитали, образующие σ -связь, созданные на основе атомных орбиталей углерода, обладающего низкой электроотрицательностью и лития, с ещё меньшей электроотрицательностью имеют высокую энергию.

Электрофилы

Электрофилы — это нейтральные или положительно заряженные частицы с пустой орбиталью (например, пустая Р-орбиталь в боране), которая может легко принимать электроны. Простейший электрофил — это катион водорода, H^+ , который обычно называют протоном. H^+ — это частица без каких-либо электронов вообще и с вакантной 1s орбиталью, обладающей очень низкой энергией. Он настолько реакционноспособен, что почти любая частица, способная выступать в роли нуклеофила будет реагировать с ним. В случае нейтрализации кислоты — частицы H^+ реагируют с нуклеофильными гидроксид-ионами, а при попадании в воду — они протонируют её (вода выступает в роли нуклеофила), образуя ионы гидроксония (H_3O^+). На рисунке 41 представлена реакция между гидроксид-ионом и H^+ , а затем водой и H^+ , где изогнутыми стрелками отмечено перемещение электронов.

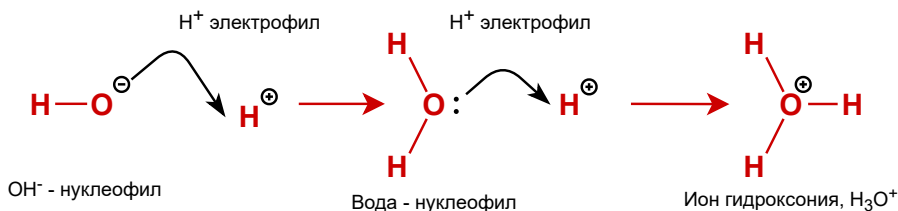


Рис. 41

Стрелки начинаются с отрицательного заряда на атоме кислорода, подразумевающего неподелённую электронную пару.

Другими примерами электрофилов с вакантными орбиталями являются боран, хлорид алюминия ($AlCl_3$), трифторид бора (BF_3) (рисунок 42).

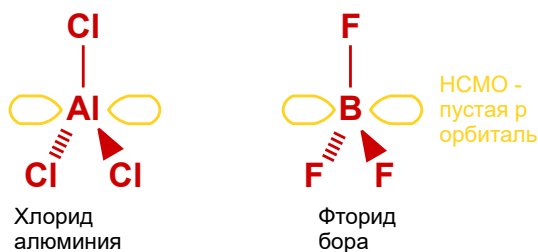


Рис. 42

BF_3 реагирует с эфирами, как показано на рисунке 43, образуя устойчивые соединения.

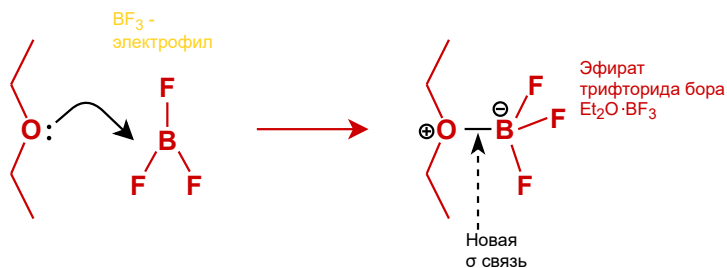


Рис. 43

В этом случае изогнутая стрелка начинается не с неподелённой электронной пары.

Немногие органические соединения содержат вакантные орбитали. В большинстве случаев НСМО связаны с наличием электроотрицательных атомов, например O, N, Cl, связанных π или σ -связями. Участие атома с высокой электроотрицательностью приводит к снижению энергии соответствующей орбитали и делает её способной принимать электроны. Наиболее важными веществами, молекулы которых имеют π -связь с электроотрицательным атомом являются карбонильные соединения. Электрофильность НСМО в их случае усиливается частичным положительным зарядом на атоме углерода, возникающем из-за полярности $\text{C}=\text{O}$ связи.

В качестве примера рассмотрим реакцию карбонильного соединения – ацетона с анионным нуклеофилом боргидрид-анионом (рисунок 44). Необходимо обратить внимание на то, что изогнутая стрелка начинается не с отрицательного заряда т.к. он не отражает наличия неподелённой пары электронов. Описание механизма этой реакции происходит с использованием двух стрелок. Первая показывает электроны, движущиеся от ВЗМО нуклеофила (орбитали σ -связи В-Н) к НСМО электрофила (орбитали π -связи С=О). Вторая стрелка описывает перемещение электронов от орбиталей π -связи к атому кислорода. π -связь при этом разрывается и электроны образуют неподелённую пару на атоме кислорода с отрицательным зарядом.

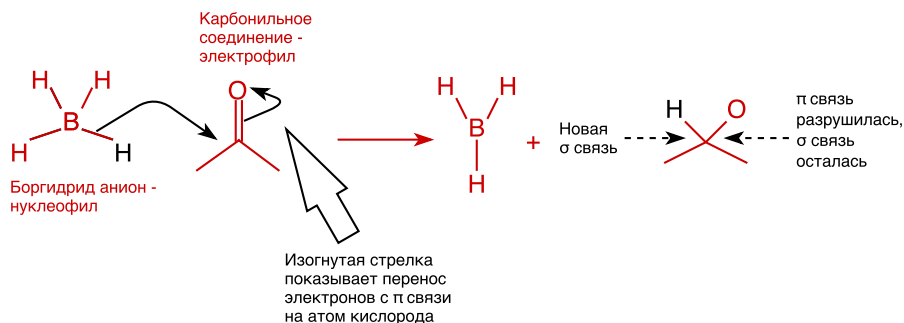
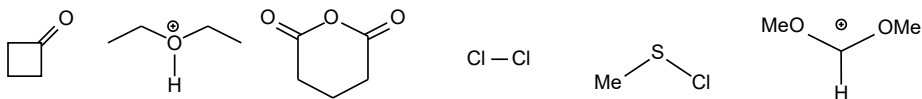


Рис. 44

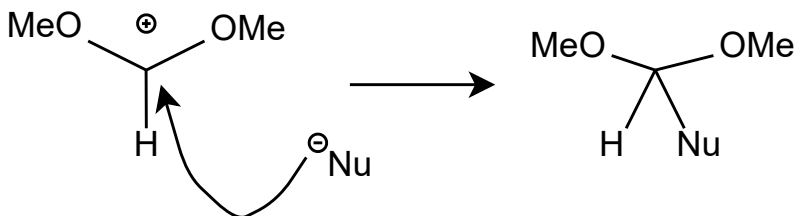
Задачи

- Каждая из приведенных молекул является электрофилом. Определите электрофильный атом и изобразите механизм реакции с нуклеофилом Nu^- , указав продукт реакции в каждом случае.

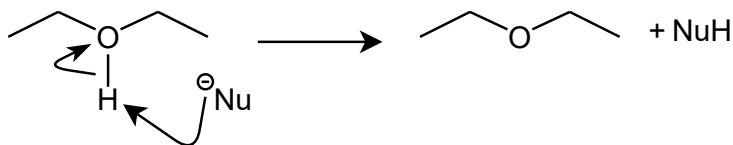


Решение:

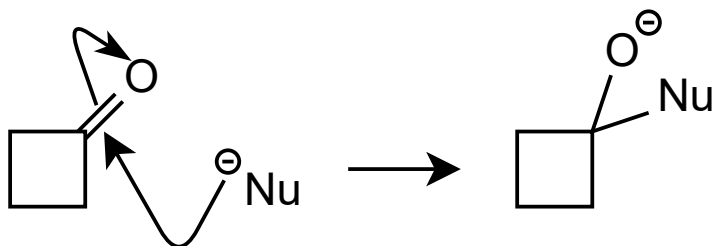
В случае положительного заряда на атоме углерода мы имеем явный электрофильный центр, обладающий вакантной орбиталью, который будет вступать в реакцию с нуклеофилом.

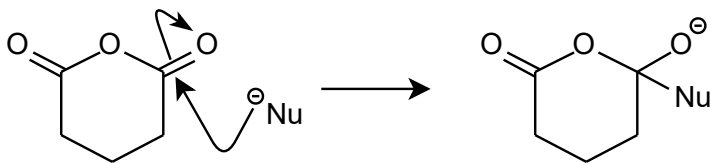


В другом катионе атом кислорода имеет валентность 3 и не может быть электрофильным центром. В этом случае нуклеофил может вступать в реакцию с протоном.



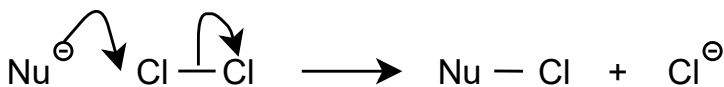
Соединения, содержащие связь $\text{C}=\text{O}$, будут реагировать по атому углерода этой связи. π -связь разрывается легче чем σ -связь и отрицательный заряд переходит на атом кислорода.



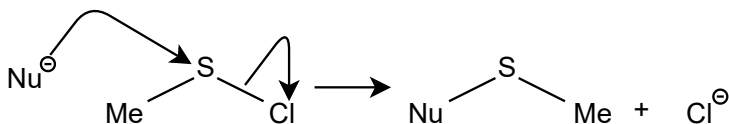


При этом, указанные структуры не являются конечными продуктами и могут претерпевать дальнейшие превращения.

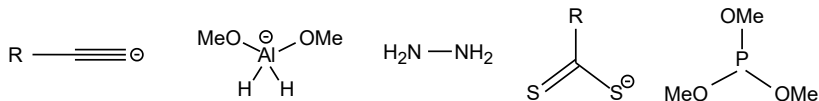
Оставшиеся молекулы имеют только σ -связи, некоторые из которых должны быть разорваны при реакции с нуклеофилом. Молекула хлора симметрична и не имеет значения, какой атом хлора выбрать в качестве электрофильного центра



В случае MeSCl среди двух σ -связей наиболее вероятен разрыв той из них, для которой образуется наиболее стабильный анион. Cl^- существенно более устойчив, чем CH_3^- , соответственно разрываться будет связь S-Cl .

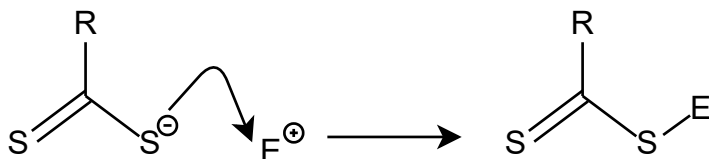
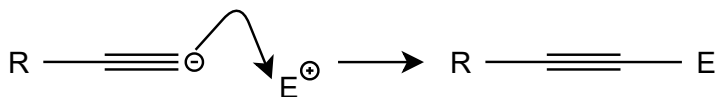


- 2) Каждая из приведенных молекул является нуклеофилом. Определите нуклеофильный центр и изобразите механизм реакции с электрофилом E^+ , указав продукт реакции в каждом случае.

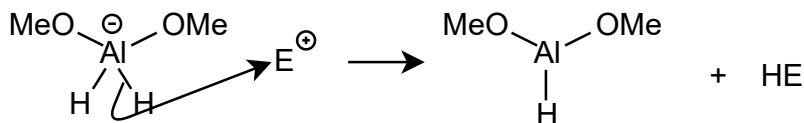


Решение:

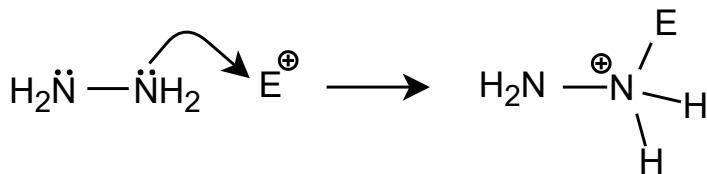
В случае анионов – два из трёх имеют неподелённые пары электронов. В этом случае электроны движутся от пары к электрофилу



Третий анион похож по строению на боргидрид-анион. Отрицательный заряд в этом случае не означает наличия неподеленной пары электронов на атоме алюминия. Все электроны находятся на σ -связях и стрелка, обозначающая их переход к электрофилу, должна начинаться с одной из них. Нуклеофильным центром является атом водорода.



Оставшиеся нуклеофилы содержат неподелённые электронные пары. Молекула, содержащая азот-гидразин. Оба атома азота в ней эквивалентны и получаемый продукт будет положительно заряжен.



Соединение с фосфором содержит 4 атома с неподелёнными парами – Р и 3 атома О. Неподелённые пары атомов кислорода расположены на более низких по энергии орбиталях, чем пары фосфора т.к. фосфор менее электроотрицателен. Таким образом, фосфор будет более активным нуклеофильным центром. Конечный продукт будет обладать положительным зарядом.

