

ДОМАШНЕЕ ЗАДАНИЕ 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, НОМЕНКЛАТУРА И МЕХАНИЗМЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Необходимые теоретические сведения

1. Общие сведения о строении органических соединений

Понятие «валентность» впервые было использовано английским химиком-органиком Франклендом в 1853 г. для обоснования количественных отношений атомов элементов в химических соединениях. Учение о валентности элементов получило дальнейшее развитие с открытием Д.И. Менделеевым Периодического закона. Он установил связь между валентностью элемента и его положением в периодической системе, а также ввел понятие о переменной валентности. **Валентность элемента** – способность атомов данного элемента соединяться с другими атомами в определенных соотношениях. Валентность определяют относительно водорода или относительно кислорода, для которых валентность постоянна и равна I и II, соответственно. В 1916 г. Американский ученый Дж. Льюис предположил, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам. Это послужило появлению теории ковалентной связи.

Общие закономерности определения валентности элементов

1. Для определенных элементов характерна постоянная валентность

Валентность	Элементы
I	Водород (H) Щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) Фтор (F)
II	Кислород (O) Металлы II группы, главной подгруппы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)
III	Алюминий (Al)

2. Для большинства элементов характерна переменная валентность

2.1. Для элементов-неметаллов низшую валентность можно определить по формуле:

$$\text{Валентность элемента} = 8 - A$$

где, A - номер группы в периодической системе, в которой элемент находится. Высшая валентность элемента (если она возможна) определяется по номеру группы.

2.2. Для элементов побочных подгрупп максимально возможная валентность такая же, как номер их группы в периодической таблице.

Пример 1. Определить валентность элементов в соединении N_2O_5 .

Для расчета валентностей элементов воспользуемся правилом, согласно которому *число валентностей у одного химического элемента равно числу валентностей у другого*.

1. В соответствии с этим правилом, определим суммарную величину валентностей для атома кислорода. Для этого необходимо умножить валентность атома кислорода на количество атомов в молекуле: $2 \cdot 5 = 10$.

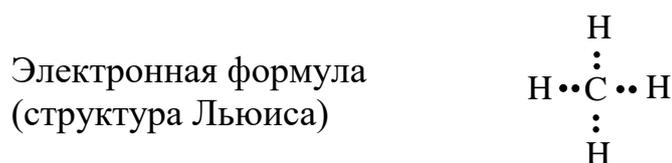
2. Определим валентность азота. Для этого разделим полученную величину на количество атомов азота в молекуле. $10 : 2 = 5$. Следовательно, валентность марганца равна V.

Структуру молекулы можно изобразить несколькими способами. В первом случае ее можно изобразить схематично в виде структурной формулы. В этом случае связи между атомами, то есть пара электронов, участвующая в образовании химической связи (связующие электроны), изображаются в виде черточек (валентными штрихами). Например, молекулу метана CH_4 можно изобразить в виде четырех черточек, отходящих от атома углерода, на концах которых изображены атомы водорода.



Структурные формулы не отражают истинного пространственного строения молекулы, они лишь несут информацию о порядке соединений атомов в молекулах и о валентности каждого элемента в этих молекулах. Число черточек, отходящих от символа элемента в структурных формулах, равно *валентности* этого элемента. Так, по числу черточек в молекуле метана видно, что атома водорода равна I, а атома углерода – IV. Стоит отметить, что в образовании химической связи участвуют только электроны *внешних* оболочек, такие электроны называют *валентными*.

Другой способ изображения структуры молекулы – представление молекул в виде так называемых электронных формул (структур Льюиса). В соответствии с этим методом электроны валентного уровня изображаются точками вокруг символа элемента.



2. Гомология и изомерия органических соединений

Хорошо известно, что в природе существуют вещества с одинаковым количественным и качественным составом, но различающиеся по своим химическим и физическим свойствам. Причину этого явления можно объяснить в рамках теории А.М. Бутлерова, согласно которой:

- 1) Все атомы в молекулах органических веществ соединены друг с другом в определенной последовательности в соответствии с их валентностью. Атомы углерода имеют постоянную валентность, равную четырем, и могут образовывать друг с другом цепи различного строения;
- 2) Физические и химические свойства любого органического вещества зависят не только от состава его молекул, но также и от порядка соединения атомов в этой молекуле между собой;
- 3) Отдельные атомы, а также группы атомов в молекуле оказывают влияние друг на друга. Такое взаимное влияние отражается в физических и химических свойствах соединений;

4) Физические и химические свойства органического соединения зависят от его строение.

Основываясь на теории Бутлерова можно выделить группы веществ, которые сходны по строению и химическим свойствам и отличаются друг от друга на группу $-CH_2-$. Эти соединения называют *гомологами* (фр. homologos, общий). Группа $-CH_2-$ называется *гомологической разницей*. Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют *гомологический ряд* (таблица 1).

Кроме того можно выделить и группы органических веществ, имеющих одинаковый химический состав и молекулярную массу, но различное химическое строение. Такие соединения называются изомерами. Стоит подчеркнуть, что явления гомологии и изомерии различаются между собой:

Понятие	Качественный состав	Количественный состав	Химическое строение	Химические свойства
Гомологи	одинаковый	различный	сходное	сходное
Изомеры	одинаковый	одинаковый	различное	различное

Изомерия (от др.-греч. ἴσος - равный + μέρος - доля, часть) - явление, заключающееся в существовании химических соединений - **изомеров**, - одинаковых по атомному составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам. Различают несколько видов изомерии:

Структурная изомерия

- Изомерия углеродного скелета
- Изомерия положения функциональной группы
- Изомерия положения кратной связи
- Межклассовая изомерия

Пространственная изомерия

- Поворотная (конформационная) изомерия
- Геометрическая изомерия
- Оптическая изомерия

Таблица 1. Примеры гомологических рядов

Алканы		Спирты		Альдегиды	
CH_4	метан	CH_3OH	метанол	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	метаналь
CH_3-CH_3	этан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	этанол	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$	этаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пропан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пропанол-1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	пропаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	бутан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	бутанол-1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	бутаналь
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	пентан	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	пентанол-1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array}$	пентаналь

Рассмотрим отдельно каждый из видов изомерии.

Структурная изомерия:

Изомерия углеродного скелета

Структурные изомеры C ₄ H ₁₀	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	бутан
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропан

Изомерия положения

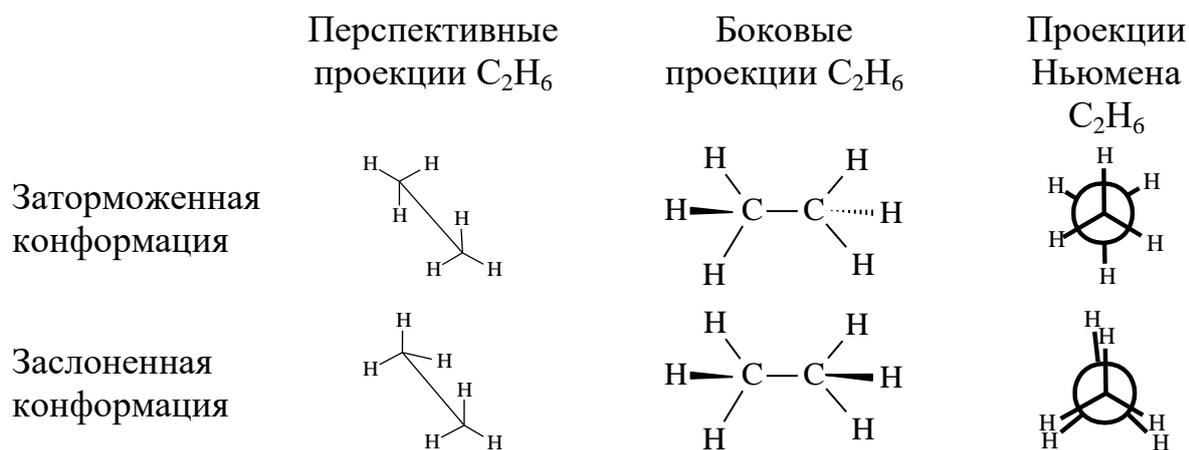
а) кратных связей	CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	бутен-1
	CH ₂ -CH=CH-CH ₃	бутен-2
б) функциональной группы	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3-метилпентан
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпентан

Межклассовая изомерия

Межклассовые изомеры C ₂ H ₆ O	CH ₃ CH ₂ OH	Этанол (спирт)
	CH ₃ -O-CH ₃	Диметиловый эфир

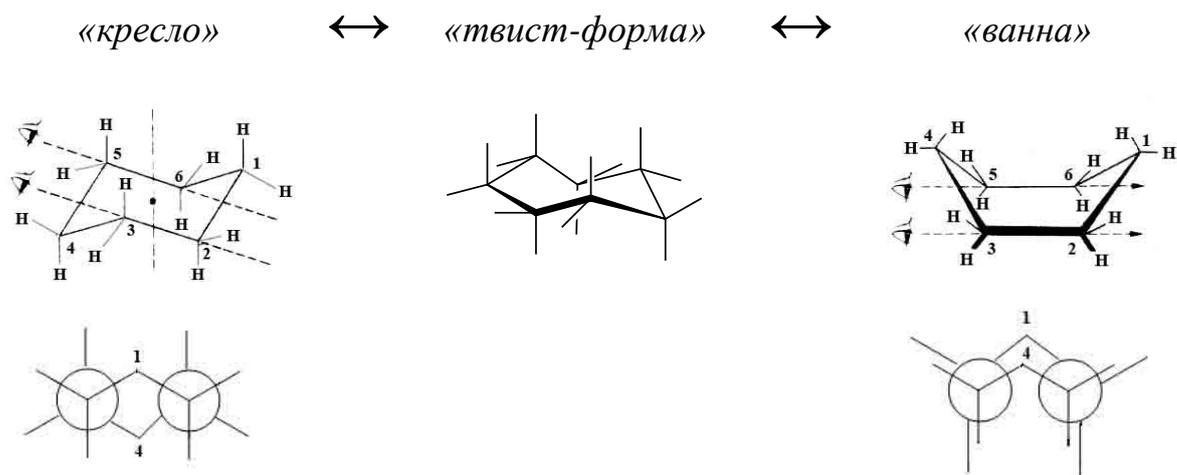
Пространственная изомерия

Поворотная (конформационная) изомерия - геометрические формы молекулы, отличающиеся друг от друга взаимным поворотом углеродных тетраэдров вокруг соединяющей их связи С-С. Вращение вокруг С-С связи возникают поворотные изомеры (конформеры). Их можно изображать различными способами, в виде *перспективных проекций* ("лесопильные козлы"), *боковых проекций* и *проекций Ньюмена*. Например, для молекулы этана характерно существование двух конформеров, возникающих за счет свободного вращения вокруг С-С связи. Пространственные конфигурации (конформации), в которой заместители одного атома на проекции размещены между заместителями другого атома, то есть заместители расположены наиболее далеко друг от друга в пространстве называются *заторможенными конформациями* (или трансoidная конформация) (англ. *staggered conformation*). Такие конформации обладают наименьшей энергией.



Пространственные конфигурации (конформация), в которой заместители как бы налагаются друг на друга или находятся друг относительно друга в наиболее близком положении, называются *заслоненными конформациями* (или *цисоидная конформация*) (англ. *eclipsing conformation*). Заслоненные конформации обладают наиболее высокой энергией.

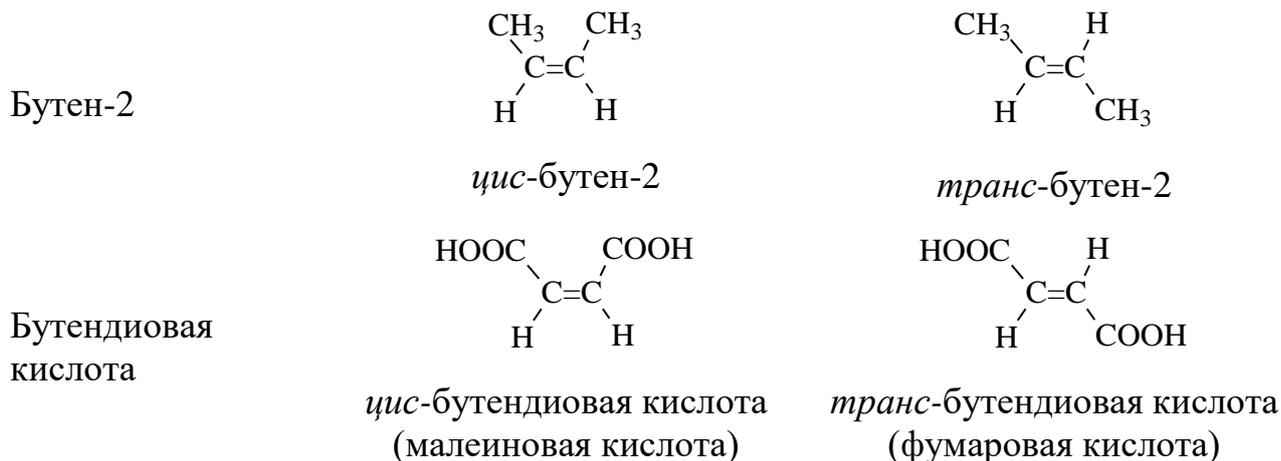
Для циклических соединений также характерна конформационная изомерия. Например, молекула циклогексана (шестичленный цикл) может существовать в трех конформациях: одной жесткой, называемой «кресло», и двух подвижных, называемых «ванной» и «твист-формой». Наименьшей энергией обладает конформация «кресло».



Геометрическая изомерия (стереоизомерия)

Цис-транс-изомерия или *геометрическая изомерия* заключается в возможности расположения заместителей по одну или по разные стороны

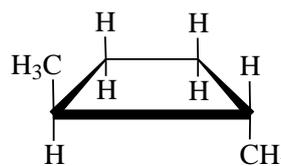
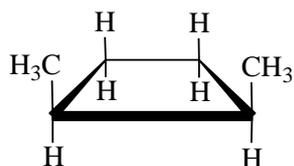
плоскости двойной связи (алкены) или неароматического цикла (циклоалканы). В случае алкенов причиной возникновения этого вида изомерии является невозможность свободного вращения вокруг π -связи. Например, бутен-2 и бутендиовая кислота имеют изомеры, которые различаются расположением $-\text{CH}_3$ и $-\text{COOH}$ групп в пространстве относительно плоскости двойной связи, соответственно.



Как правило, *цис*- и *транс*-изомеры значительно отличаются по физическим свойствам. Например, малеиновая кислота плавится при 130°C , она очень хорошо растворима в холодной воде (79 г на 100 мл). В тоже время температура плавления фумаровой кислоты равна 287°C , а растворимость в воде составляет 0.7 г на 100 мл.

Циклоалканам также характерна *цис*- и *транс*-изомерия вследствие невозможности свободного вращения вокруг C-C связи, образующих цикл. Например, 1,2-диметилциклобутан имеет изомеры, которые различаются расположением метильных групп в пространстве относительно плоскости цикла.

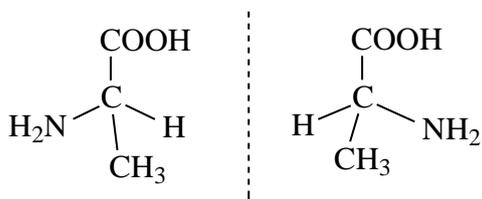
цис-1,2-диметилциклобутан *транс*-1,2-диметилциклобутан



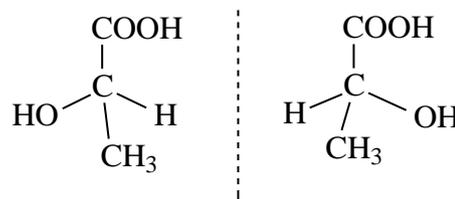
Зеркальная (оптическая) изомерия

Если атом углерода в молекуле связан с четырьмя различными атомами или атомными группами, то возможно существование двух соединений с одинаковой структурной формулой, но не совместимые со своим зеркальным отражением. Простейшие примеры таких молекул – аминокислота аланин и молочная кислота.

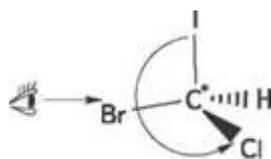
аланин



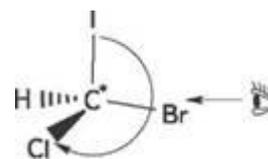
молочная кислота



Изомерия этого вида называется оптической или зеркальной, изомеры - зеркальными изомерами или оптическими антиподами (как левая и правая руки). Атом углерода с четырьмя разными заместителями называется *хиральным атомом* (от греческого *heiros* «ладонь»).

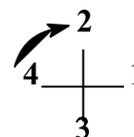
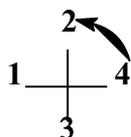


S-конфигурация (левый)



R-конфигурация (правый)

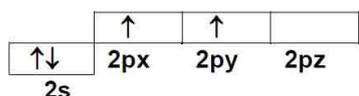
I(1) > Br(2) > Cl(3) > H(4)



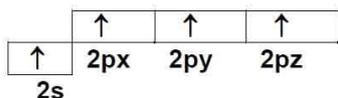
Для построения оптических изомеров (**проекция Фишера**) модель молекулы ориентируют так, чтобы заместитель с наименьшим порядковым номером был направлен в сторону, наиболее удаленную от наблюдателя, а старший заместитель смотрел вверх. Старшинство заместителей определяется величинами атомных

номеров элементов. Например, старшинство заместителей $-\text{OH} > -\text{COOH} > \text{CH}_3 > -\text{H}$. Если старшинство заместителей убывает по направлению часовой стрелки – конформация молекулы R (от лат. *rectus* – правый), если старшинство заместителей убывает против часовой стрелки – конформация S (лат. *sinister* – левый).

3. Типы связей в органических соединениях



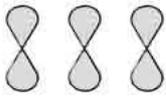
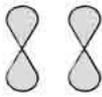
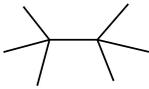
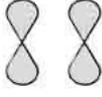
Атом углерода, входящий в состав органических соединений проявляет постоянную валентность. На последнем энергетическом уровне атома углерода содержится 4 электрона, два из которых занимают $2s$ -орбиталь, имеющую сферическую форму, а два электрона занимают $2p$ -орбитали, имеющие гантелеподобную форму.



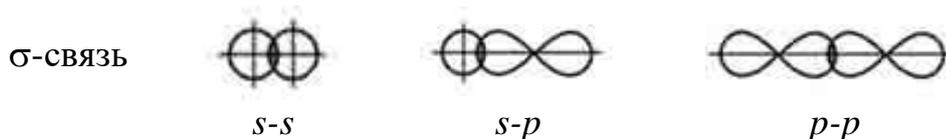
При возбуждении один электрон с $2s$ -орбитали может перейти на одну из вакантных $2p$ -орбиталей. В результате электронная конфигурация возбужденного атома углерода - $2s^1 2p^3$. таким образом, а возбужденном состоянии атом углерода способен образовывать 4 ковалентных связи за счет 4 собственных неспаренных электронов и 4 электронов других атомов.

В органических соединениях преобладающим типом связи является ковалентная связь, образуемая между атомами, имеющими неспаренные электроны. На основании приведенной электронной структуры можно было бы ожидать, что атом углерода имеет один s электрон и три p электрона. Однако реально все четыре электрона эквиваленты в результате смешивания s и p атомных орбиталей. Это явление называется *гибридизацией*, а смешанные орбитали – *гибридными*. Для атома углерода характерно три типа гибридизации sp^3 , sp^2 и sp (таблица 2).

Таблица 2. Гибридизация атома углерода в органических молекулах

Тип	Количество орбиталей, участвующих в гибридизации		Гибридные орбитали			Пример
	<i>s</i>	<i>p</i>	Форма	Связь		
				Кратность	Длина (Å)	
sp^3			 Тетраэдрическая $109^{\circ}28'$	-	-	CH_4
sp^3			 Плоская тригональная 120°	-C-C-	1.54	C_2H_6
sp^2			 Линейная 180°	-C=C-	1.34	$CH_2=CH_2$
sp^2				-C=C-	1.40	
sp			 Линейная 180°	-C≡C-	1.20	$HC\equiv CH$

Одной из характерных особенностей атома углерода является его способность образовывать химические связи как за счет перекрывания *s* и *p* орбиталей, так и за счет перекрывания двух *p* орбиталей. Электронные *s* и *p* орбитали могут перекрываться между собой на линии, соединяющей центры атомов, вдоль линии связи, с образованием σ -связи. Из σ -связей строится скелет молекулы.



Кроме того, возможно перекрывание электронных *p* орбиталей между собой перпендикулярно линии связи. Этот способ перекрывания орбиталей приводит к образованию π -связи:



p-p

π -связи возникают между атомами, уже соединенными σ -связью (при этом образуются двойные и тройные ковалентные связи). π -связь слабее σ -связи из-за менее полного перекрывания p атомных орбиталей. Различное строение σ - и π -молекулярных орбиталей определяет характерные особенности σ - и π -связей. σ -связь прочнее π -связи.

По количеству обобществлённых электронных пар ковалентные связи в органических веществах можно разделить на одинарные, двойные и тройные. Кратность связи приводит к уменьшению ее длины, так одинарная -C-C- связь имеет длину 1.54 Å (sp^3 гибридизация), двойная -C=C- связь – 1.34 Å (sp^2 гибридизация), тройная -C \equiv C- связь – 1.20 Å (sp гибридизация).

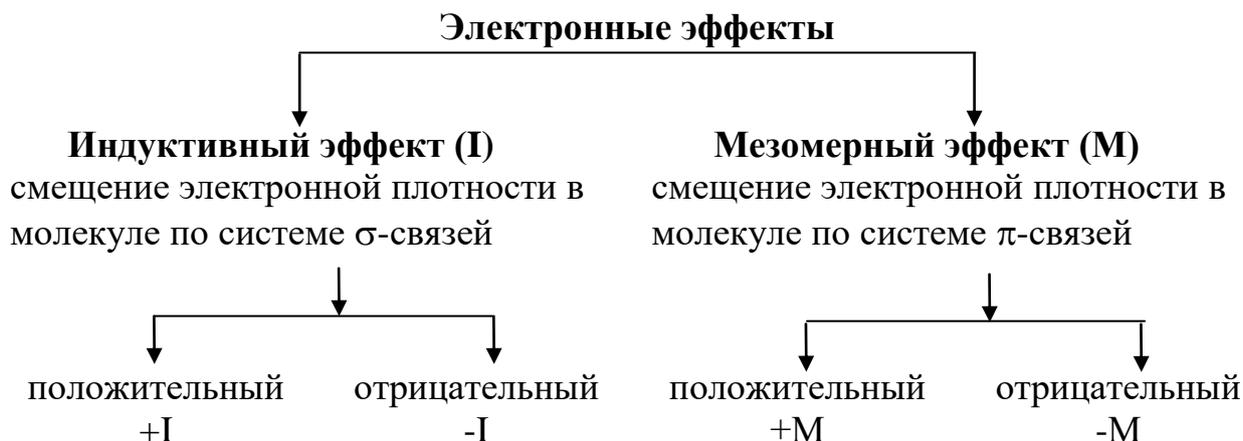
Примеры расчета количества σ - и π -связей в молекуле

Структура	Тип связей и их количество	Суммарное количество связей
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	-C-H связь - σ -связь (6 связей) -C-C- связь - σ -связь (1 связь)	7 σ -связей
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	-C-H связь - σ -связь (4 связи) -C-C- связь - σ -связь (1 связь) -C=C- связь - π -связь (1 связь)	5 σ -связей 1 π -связь
$\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	-C-H связь - σ -связь (2 связи) -C-C- связь - σ -связь (1 связь) -C=C- связь - π -связь (2 связи)	3 σ -связи 2 π -связи
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	-C-H связь - σ -связь (6 связей) -C-C- связь - σ -связь (3 связи) -C=C- связь - π -связь (2 связи)	9 σ -связей 2 π -связи

4. Электронные эффекты атомов и групп

Атомы и атомные группы в молекулах органических соединений влияют друг на друга. Природа этого явления различна. Она зависит от свойств атома (галоген, азот, серу, кислород и т.д.), замещающий атом водорода в молекуле (его электроотрицательности) и от типа связей, по которым это влияние распространяется. Смещение электронной плотности в молекуле, ионе или

радикале под влиянием заместителей называется *электронным эффектом*. Существует два вида электронных эффектов: индуктивный и мезомерный эффект.



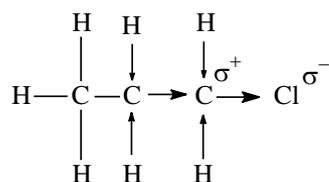
Индуктивный эффект

- Индуктивный эффект наблюдается всегда в молекуле, содержащей атомами с разной электроотрицательностью.

- Индуктивный эффект распространяется только в одном направлении по σ -связям.

- Индуктивный эффект затухает через 2-4 σ -связи.

Индуктивный эффект называется отрицательным (-I), если заместитель уменьшает заряд на атоме углерода, с которым он связан. При этом заместитель приобретает частично отрицательный заряд (σ^-), а атом углерода – частично положительный заряд (σ^+).



Заместители, вызывающие *отрицательный индукционный эффект (-I)*:

-NO₂, -CN, -COOH, -F, -Cl, -I, -COOR, -COR, -OR, -OH, -NH₂, -C₆H₅

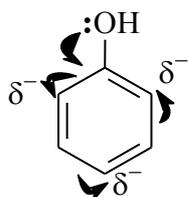
Заместители, вызывающие *положительный индукционный эффект (+I)*:

-CR₃, -CHR₂, -CH₂R, CH₃

Мезомерный эффект

Мезомерный эффект наблюдается в сопряженных системах, то есть системах, в которых идет чередование простых и кратных связей. В сопряжение

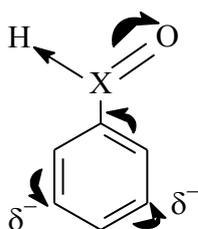
может также вступать атом с неподеленной парой *p*-электронов (например, атом кислорода или азота) или атом с вакантной *p*-орбиталью (например, атом бора).



Заместители, вызывающие *отрицательный мезомерный эффект* (-

M):

-NO₂, -CN, -COOH, -COOR, -CONH₂



Заместители, вызывающие *положительный мезомерный эффект*

(+*M*):

-NH₂, -OH, -F, -Cl, -Br -

5. Типы химических реакции

В химическую реакцию вступают молекулы, которые принято называть субстратом и реагентом. Как правило, **субстратом** считают ту молекулу, которая предоставляет атом углерода для новой связи. Например, в реакции присоединения HBr к этилену субстратом является этилен, а реагентом – HBr:

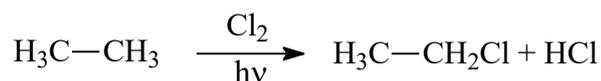


Вещество, которое атакует субстрат, называется реагентом.

Органические реакции классифицируют, основываясь на различные признаки, такие как конечный результат реакции, механизм протекания реакции, тип активных частиц, тип разрыва связей и т.д.

Классификация по конечному результату делит органические реакции на четыре типа – реакции замещения, присоединения, отщепления и перегруппировки. Стоит отметить, что эта классификация основана на формальных признаках, поскольку стехиометрическое уравнение, как правило, не отражает механизм реакции.

Реакции замещения - реакции, в которых атом или группа атомов в исходной молекуле замещается на другие атомы или группы атомов. Например, в реакции хлорирования этана под действием света атом хлора замещает атом водорода.



Реакции присоединения – реакции, в результате которых две или более молекул соединятся в одну. В реакции присоединения вступают ненасыщенные соединения, например, алкены или алкины. В зависимости от того, какая молекула выступает в качестве реагента, различают:

- реакция гидрирования (или восстановление) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$

- реакция галогенирования $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

- реакция гидрогалогенирования $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$

- реакция гидратации $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}^+, \text{T}^0\text{C}]{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$

- реакция полимеризации $n \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{катализатор}} \left[\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2 \right]_n$

Реакции отщепления (элиминирования) – реакции, в результате которых из одной молекулы исходного вещества образуется несколько. К таким реакциям относятся:

- реакции дегидрирования $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[400-600^0\text{C}]{\text{Cr}_2\text{O}_3} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$

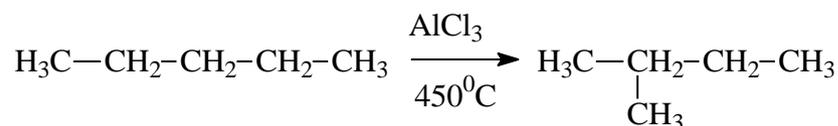
- реакции дегидратации $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[>180^0\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- реакции дегидрогалогенирования $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{T}^0\text{C}]{\text{NaOH/C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

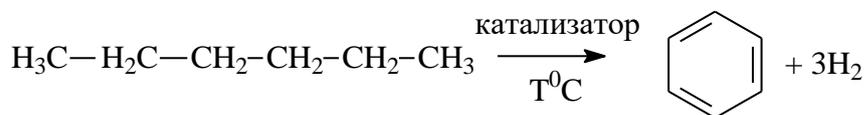
- реакции дегалогенирования $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{T}^0\text{C}]{\text{Zn}} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{ZnCl}_2$

Реакции перегруппировки (изомеризация) - реакции, в результате которых из молекул одного вещества образуются молекулы, других веществ того же качественного и количественного состава. К реакциям этого типа относятся:

- реакции изомеризации углеродного скелета алканов

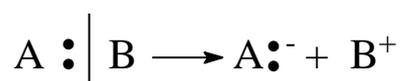


- реакции циклизации алканов

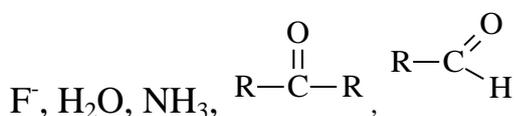


Классификация по типу разрыва связей делит органические реакции на три типа:

Гетеролитические реакции - реакции, в которых разрыв связи происходит несимметрично, так что пара электронов связи остается у одного из образующихся фрагментов. Такой разрыв связи приводит к образованию карбокатиона (электрофильная частица) и карбоаниона (нуклеофильная частица)

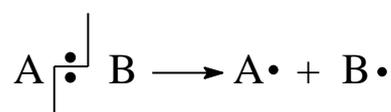


Нуклеофилы – анионы или молекулы, имеющие атом с неподеленной электронной парой. Они являются основаниями Льюиса. К ним относятся Cl^- , Br^- ,

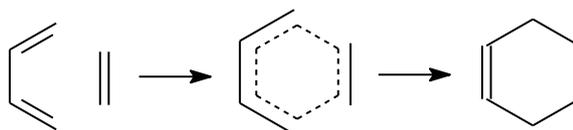


Электрофилы – катионы или молекулы, имеющие вакантную орбиталь. Они являются кислотами Льюиса. Электрофилами являются H_3O^+ , NO_2^+ , CH_3^+ , AlCl_3 , BCl_3 , ZnCl_2 , FeBr_3 , FeCl_3

Гомолитические реакции - реакции, в которых разрыв связи происходит симметрично, так что каждому из образующихся фрагментов отходит по одному электрону. Такой разрыв связи приводит к образованию радикалов.



Синхронные реакции – это особый тип реакций, в которых разрыв старых и образование новых связей происходят одновременно за счет согласованного перемещения электронов в циклическом комплексе. Примером таких реакций может быть реакция Дильса-Альдера:



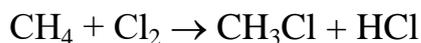
Свободные радикалы – атомы или группы атомов, имеющие неспаренный электрон

Классификация по типу реагента. В зависимости от типа реагирующих частиц реакции – свободные радикалы, электрофильные частицы (R^+), нуклеофильные частицы (R^-) – выделяют три типа механизма реакций

- реакции радикальные (R)
- реакции нуклеофильные (N)
- реакции электрофильные (E)

Примеры механизмов химических реакций

Механизм реакции радикального замещения. Активная частица - радикал. Хотя цепные реакции очень разнообразны, все они имеют определенные характерные особенности. Рассмотрим механизм реакции хлорирования метана.



Первой стадией цепной реакции является стадия **инициирования цепи**; при этом поглощается энергия и образуется реакционно-способная частица (в нашем случае это разрыв молекулы хлора на атомы, стадия (1)). Существует одна или несколько **стадий роста цепи**, на каждой из которых происходит исчезновение одной реакционно-способной частицы (в данном случае - свободные радикалы) и появление другой; в случае реакции хлорирования - это реакция атомов хлора с метаном (стадия (2)) и метильных радикалов с хлором (стадия (3)).

Инициирование цепи



Рост цепи



Обрыв цепи



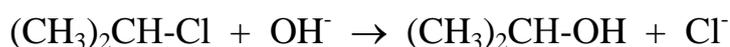


Наконец, существуют **стадии обрыва цепи**, в которых реакционно-способные частицы взаимодействуют друг с другом и исчезают; в случае хлорирования метана это возможно при соединении двух свободных радикалов [стадии (4), (5) или (6)] или их адсорбции на поверхности реакционного сосуда

Механизм реакции нуклеофильного замещения (S_N). Реакции нуклеофильного замещения (англ. *nucleophilic substitution reaction*) – реакции замещения, в которых атаку осуществляет нуклеофил - реагент, несущий неподеленную электронную пару. Общий вид реакций нуклеофильного замещения:

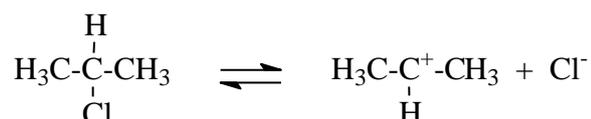


Примером такого типа реакций являются реакции алифатического нуклеофильного замещения, например, реакции замещения в галогенах (где X – Cl, Br; Y/Y-Z – H₂O, :OH⁻, :NH₃, :NH₂R, :CN⁻ и др.). Замещение атома галогена может происходить по двум маршрутам. Рассмотрим реакцию замещения атома хлора на гидроксильную группу в трет-бутилхлориде под действием водной щелочи (реакция гидролиза галогенводородов)

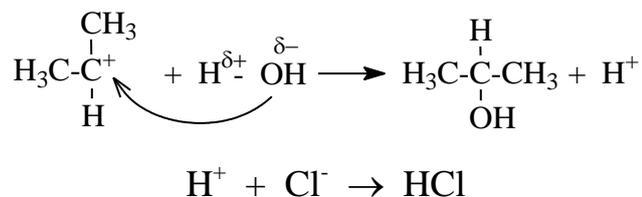


Механизм I (двухстадийный)

Реакция протекает в две стадии. Первая стадия представляет собой медленную и обратимую диссоциацию (CH₃)₂CHCl на (CH₃)₂CH⁺ катион и Cl⁻ анион;



Во время второй стадии карбокатион (CH₃)₂CH⁺ взаимодействует с нуклеофилом OH⁻ анионом (или водой) с образованием конечного продукта:



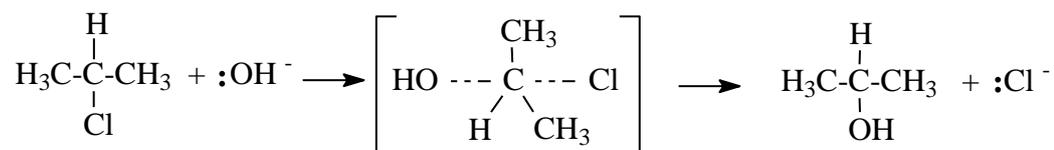
Механизм предполагает, что скорость реакции определяется только скоростью первой стадии, то есть первая стадия является лимитирующей. Поскольку в первой стадии участвует только одна молекула галогена, то реакция считается мономолекулярной:

$$W = k [(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}]$$

Это означает, что скорость образования спирта будет зависеть от концентрации $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$, но не от концентрации гидроксил-иона, поскольку гидроксил-ион расходуется в ходе второй быстрой реакции. Механизм этой реакции принято обозначать $S_{\text{N}1}$. Важно иметь в виду, что $S_{\text{N}1}$ механизм реализуется только в случае относительной устойчивости промежуточного карбокатиона, поэтому по такому пути, обычно, реагируют только третичные ($\text{R}_3\text{C-X}$) и вторичные ($\text{R}_2\text{CH-X}$) алкилпроизводные.

Механизм 2 (одностадийный)

В этом случае реакция протекает в одну стадию. Атака гидроксил-иона на углерод происходит одновременно с уходом хлорид-иона. Это означает, что связь углерод-кислород образуется одновременно с разрывом связи углерод-хлор.



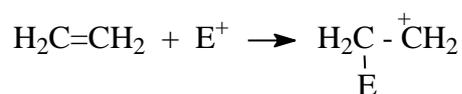
В этом случае скорость реакции зависит от концентрации обоих реагентов, поскольку на медленной стадии происходит столкновения между ионами гидроксила и молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$. Реакция является бимолекулярной:

$$W = k [(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}] [\text{OH}^-]$$

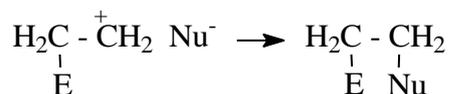
Механизм этой реакции принято обозначать $S_{\text{N}2}$. Протекание реакции по $S_{\text{N}1}$ механизму характерно для первичных ($\text{RCH}_2\text{-X}$) алкилпроизводных.

Механизм реакции электрофильного присоединения (A_E). Реакции электрофильного присоединения (англ. *addition electrophilic reaction*) - реакции присоединения, в которых атаку на начальной стадии осуществляет электрофил - частица, заряженная положительно или имеющая дефицит электронов. На конечной стадии образующийся карбокатион подвергается нуклеофильной атаке. Например, реакция взаимодействия электрофильных реагентов (E^+) с двойной связью. Реакция протекает в две стадии:

Стадия 1 – медленная, присоединение электрофила с образованием карбокатиона:



Стадия 2 – быстрая, присоединение нуклеофила (Nu)

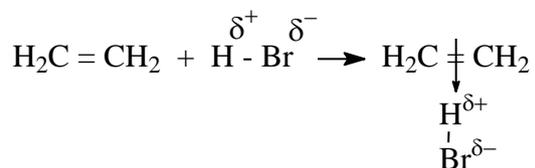


Этот механизм характерен для реакции присоединения галогенов, галогеноводородов, воды к непредельным углеводородам (алкенам, алкинам, диеновым углеводородам).

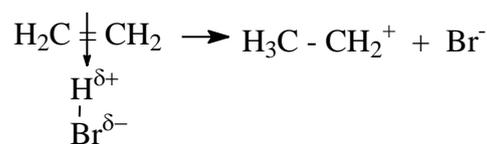
Рассмотрим этот механизм на примере реакции присоединения бромоводорода к молекуле этилена.



На первой стадии молекула HBr образует с π -электронным облаком двойной связи неустойчивую систему – « π -комплекс» за счет частичной передачи π -электронной плотности на атом водорода, несущий частичный положительный заряд.



Разрыв связи H-Br приводит к образованию электрофильной частицы H^+ , и нуклеофильной частицы Br^- . Освободившийся электрофил H^+ присоединяется к этилену за счет электронной пары двойной связи, образуя σ -комплекс - карбокатион.



В дальнейшем к образовавшемуся карбокатиону CH_3CH_2^+ присоединяется отрицательно заряженный нуклеофил Br^- с образованием $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.



Механизм реакции электрофильного замещения (S_E). Реакции электрофильного замещения (англ. *substitution electrophilic reaction*) – реакция замещения, в которых атаку осуществляет электрофил. Выделяют реакции ароматического (широко распространены) и алифатического (мало распространены) электрофильного замещения. Общий вид реакций электрофильного замещения.

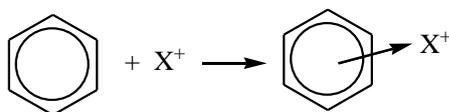
(катионный электрофил)

(нейтральный электрофил)

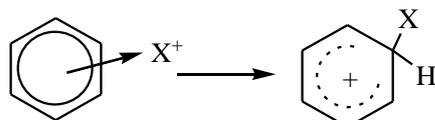
Механизм реакций электрофильного замещения в ароматическом ряду состоит из трех стадий. Прежде всего, реакции предшествует образование электрофильной частицы за счет распада молекулы реагента XY на электрофильную частицу X^+ и анион Y^- :



Первой стадией электрофильного замещения является образование π -комплекса:



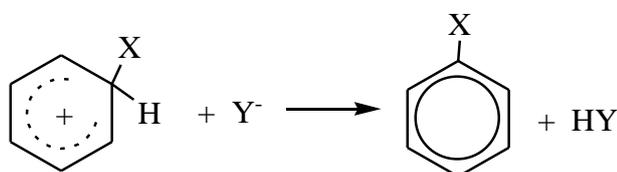
Вторая стадия - образование σ -комплекса. При этом электрофильная частица “вытягивает” из шести π -электронов ароматической системы два электрона для образования обычной ковалентной связи с одним из атомов углерода кольца:



Образовавшийся σ -комплекс уже не обладает ароматической структурой: это нестабильный карбокатион, в котором четыре π -электрона в делокализованном

состоянии распределены между пятью sp^2 -гибридными углеродными атомами, тогда как углеродный атом, к которому присоединен электрофил, переходит в насыщенное состояние (sp^3 -гибридизация). Вступивший заместитель X и атом водорода находятся в плоскости, перпендикулярной плоскости шестичленного кольца. σ -комплекс - это промежуточный продукт, образование и структура которого были доказаны рядом методов, в частности спектроскопией.

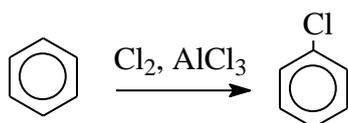
Третья стадия электрофильного замещения заключается в превращении σ -комплекса в ароматический продукт замещения путем отщепления атома водорода в виде протона:



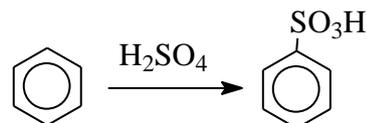
Два электрона, участвовавшие в образовании связи С-Н, после отделения протона вместе с четырьмя делокализованными электронами пяти углеродных атомов снова образуют стабильную ароматическую π -электронную систему. Отщепившийся протон H^+ образует с анионом Y^- побочный продукт реакции HY .

Типичные реакции ароматического электрофильного замещения:

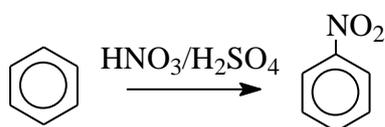
Галогенирование



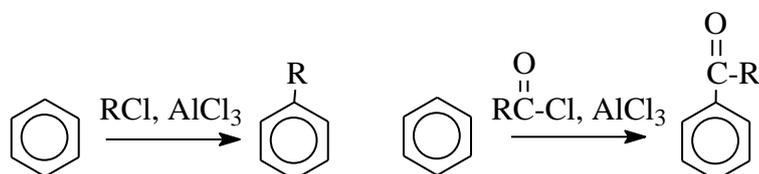
Сульфирование



Нитрование



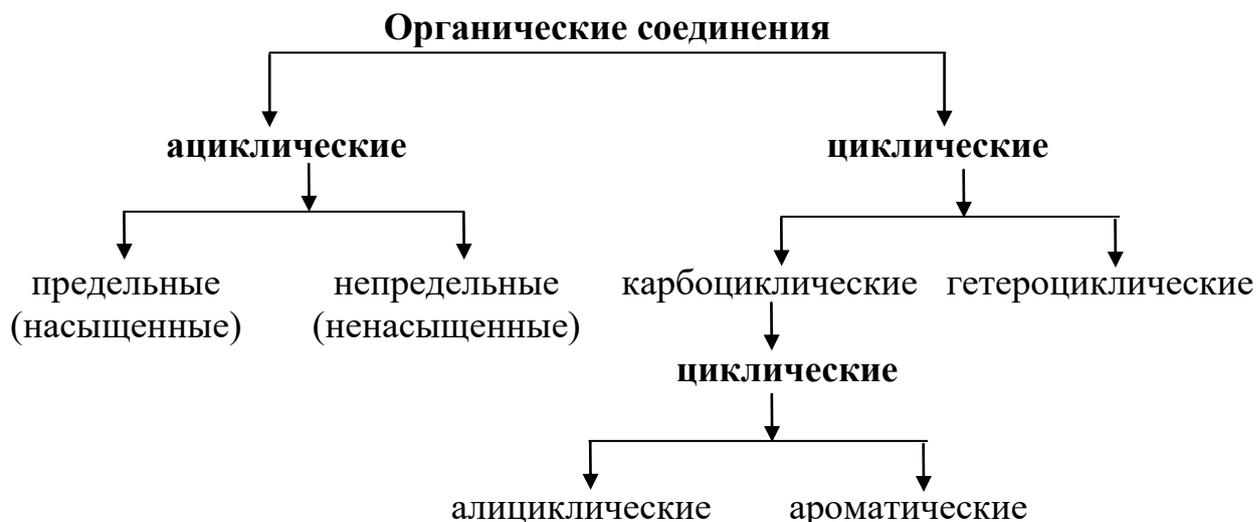
Алкилирование / Ацилирование



6. Классификация органических соединений

К настоящему времени известно более 10 млн. органических соединений, которые можно классифицировать, принимая за основу два важнейших признака: строение *углеродного скелета* и наличие в молекуле *функциональных групп*.

Классификация по строению углеродного скелета делит органические соединения на ациклические и циклические соединения.



Ациклические (алифатические) соединения, имеющие открытую углеродную цепь как неразветвлённую, так и разветвлённую. К ним относятся:

Алканы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Алкены $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Алкины $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

Алкадиены $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Циклические соединения, которые в свою очередь делятся на карбоциклические (циклоалканы и ароматические соединения) и гетероциклические.

Классификация по природе функциональной группы в органических соединениях делит на классы, показанные в **таблице 3**. В этой классификации многочисленные органические соединения рассматривают как производные углеводородов, которые образуются при введении в углеводороды функциональных групп, содержащих другие элементы. Например, к спиртам относят соединения, содержащие гидроксигруппу (**-ОН**), к аминам – соединения, содержащие аминогруппу (**-NH₂**), к карбоновым кислотам – соединения, содержащие карбоксильную группу (**-COOH**) и так далее.

Таблица 3. Основные классы соединений и их функциональные группы

Группа (падение старшинства)	Приставка (заместитель)	Класс соединения	
		Окончание	
-SO ₃ H	сульфо-	-сульфо кислота	Сульфокислоты
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$	карбокси-	-овая кислота	Карбоновые кислоты
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$	оксо-	-аль	Альдегиды
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	оксо-	-он	Кетоны
-OH	гидрокси	-ол	Спирты
-NH ₂	амино	-амин	Амины
-C≡C-	-	-ин	Алкины
-C=C-	-	-ен	Алкены
-C _n H _{2n+5}	-ил	-ан	Алканы
-NO ₂	нитро-	-	Нитросоединения
-F, -Cl, -Br	фтор-, хлор-, бром-	-	Галогенпроизводные

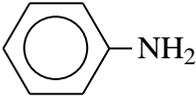
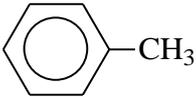
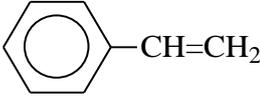
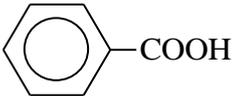
7. Номенклатура

В настоящее время для названия органических соединений используется 3 типа номенклатур: тривиальная (историческая), рациональная и систематическая номенклатура (номенклатура ИЮПАК (IUPAC))

Тривиальная номенклатура - номенклатура, возникшая в начале развития органической химии, когда не существовало теории строения органических соединений. Эта номенклатура используется, в основном, в химии, биологии и в медицине. Исторически тривиальные названия применялись для обозначения веществ, используемых в практической деятельности, и их названия отражали источник получения (щавелевая кислота, яблочная кислота, ванилин), внешний вид, особое свойство (реальное или вымышленное) (ароматические соединения) и

т.д. Многие эти названия используются и сейчас, например: мочеви́на, уксу́сная кислота, ма́сляная кислота, ва́лериановая кислота и др. (**таблица 4**)

Таблица 4. Примеры тривиального и систематического названия ароматических соединений

Тривиальное название	Структурная формула	Систематическое название
Ацетилен	$\text{HC} \equiv \text{CH}$	Этин
Аланин		Фениламин
Винилацетилен	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутен-1-ин-3
Дивинил	$\text{HC} \equiv \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3
Изобутан	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метилпропан
Изопрен	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метилбутадиен-1,3
Толуол		Метилбензол
Стирол		Винилбензол
Муравьиная кислота	HCOOH	Метановая кислота
Уксусная кислота	CH_3COOH	Этановая кислота
Пропионовая кислота	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропановая кислота
Масляная кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Бутановая кислота
Валериановая кислота	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Пentanовая кислота
Щавелевая кислота	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Этандиовая кислота
Бензойная кислота		Фенилуксусная кислота
Формальдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Метаналь
Ацетальдегид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Этаналь

Рациональная номенклатура - номенклатура, возникшая с момента создания классификации и теории строения органических соединений. Согласно этой номенклатуре в основе названия органического соединения обычно лежит название наиболее простого (чаще всего первого) члена данного гомологического ряда. Все остальные соединения рассматриваются как производные этого соединения, образованные замещением в нем атомов водорода углеводородными или иными радикалами. В настоящее время такая номенклатура применяется только в тех случаях, когда она дает особенно наглядное представление о соединении.

Например, в этой номенклатуре предельные углеводороды рассматриваются как *производные метана*, полученные замещением атомов водорода на углеводородные радикалы. Остатком молекулы метана считают атом углерода, который связан с наименьшим числом атомов водорода (т.е. содержащий наибольшее количество углеводородных радикалов). В рациональных названиях перед словом «метан» перечисляют в порядке старшинства и в порядке увеличения сложности названия радикалов (**таблица 5**), связанных с центральным углеродным атомом. Если в молекуле имеется несколько одинаковых радикалов, то перед их названием указывается их количество (приставка, образованная из греческих числительных [2 – *ди-*, 3 – *три-*, 4 – *тетра-*, 5 – *пента-*, 6 – *гекса-*, 7 – *гепта-* и т.д.]).

Примеры

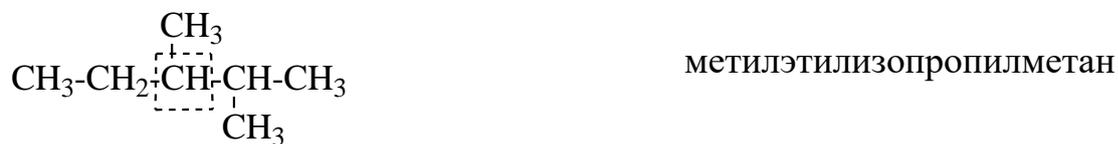
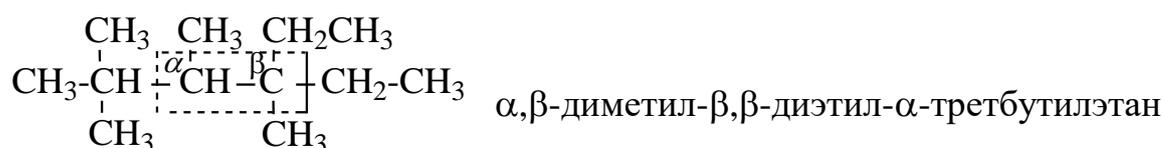
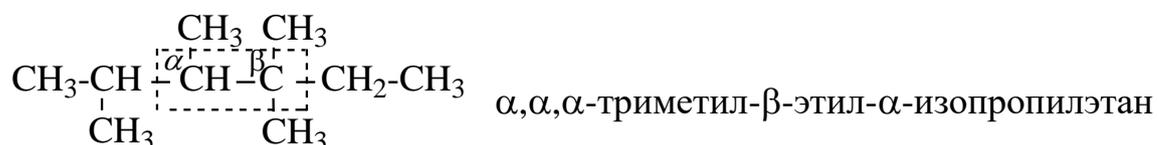


Таблица 5. Названия предельных углеводородов и углеводородных радикалов

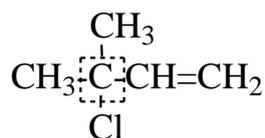
Формула	Название углеводорода	Формула углеводородного радикала	Название углеводородного радикала
CH ₄	Метан	-CH ₃	Метил-
C ₂ H ₆	Этан	-CH ₂ CH ₃	Этил-
CH ₃ CH ₂ CH ₃	Пропан	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	Пропил-
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил-
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Бутан	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Бутил-
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Изобутан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил-
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Трет-бутил-

В более сложных случаях углеводороды целесообразно рассматривать как *производные этана*. В этом случае этановый фрагмент обозначают греческими буквами α и β.

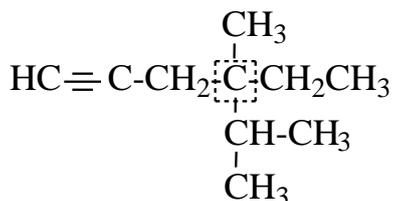


Если молекула углеводорода имеет симметричное строение, то название соединения строится путем добавления приставки *ди-* к названию того радикала, удвоением которого образуется углеводород.





диметилвинилхлорметан



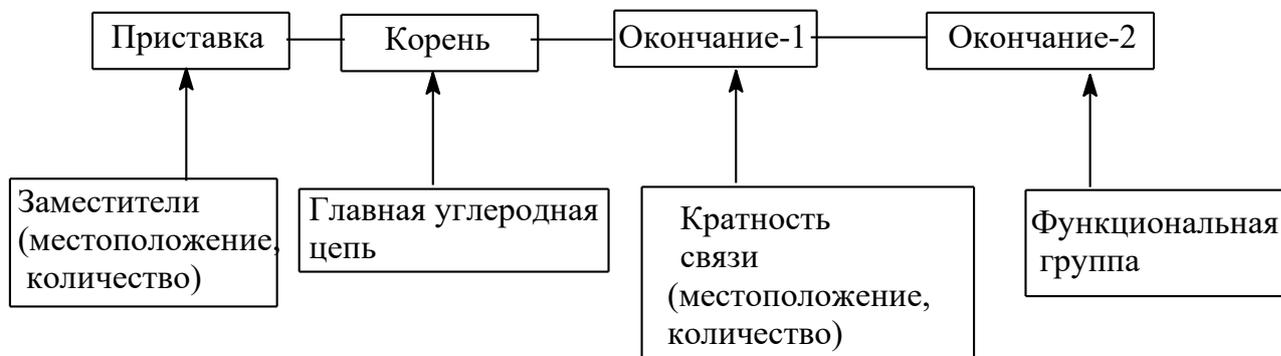
метилэтилизопропилпропаргилметан

Систематическая номенклатура (номенклатура ИЮПАК) - международная единая химическая номенклатура, разработанная комиссией IUPAC по номенклатуре органических соединений и рекомендованная съездами IUPAC в 1957 и 1965 гг.

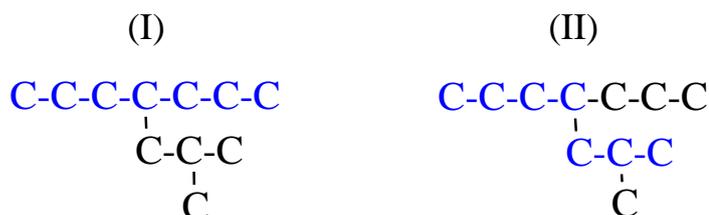
Порядок построения названия разветвленного алкана

По номенклатуре ИЮПАК названия неразветвленные углеводородов характеризуются суффиксом **-ан**, соединений, содержащих двойную и тройную связи - **-ен** и **-ин**, соответственно.

Построение названия соединения



1. Выбрать в молекуле главную углеродную цепь. Во-первых, она должна быть самой длинной. Во-вторых, если имеются две или более одинаковые по длине цепи, то из них выбирается наиболее разветвленная. Например, в молекуле есть 2 цепи с одинаковым числом (7) атомов С (выделены цветом):



В случае (I) цепь имеет 1 заместитель, а в (II) – 2. Поэтому следует выбрать вариант (II).

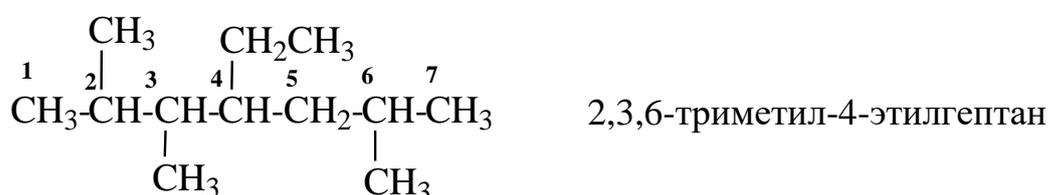
2. Пронумеровать атомы углерода в главной цепи так, чтобы атомы C, связанные с заместителями, получили возможно меньшие номера. Поэтому нумерацию начинают с ближайшего к ответвлению конца цепи. Например:



3. Назвать все радикалы (заместители), указав впереди цифры, обозначающие их местоположение в главной цепи. Если есть несколько одинаковых заместителей, то для каждого из них через запятую записывается цифра (местоположение), а их количество указывается приставками *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* и т.д. (например, *2,2-диметил* или *2,3,3,5-тетраметил*).

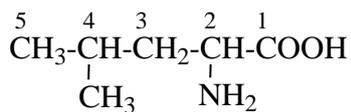
4. Названия всех заместителей расположить в алфавитном порядке (так установлено последними правилами ИЮПАК). Сумма цифр, при которых стоят заместители, должна быть наименьшей; При наличии кратных связей в названии указывается сначала двойная, затем тройная связь; При наличии нескольких заместителей, кратных связей и функциональных групп их количество подтверждается соответствующими греческими числительными.

5. В конце необходимо назвать главную цепь углеродной цепи, то есть соответствующий нормальный алкан.



Порядок построения названия различных классов соединений

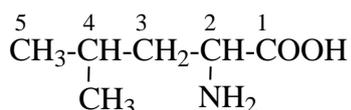
1. В основе названия соединений лежит родоначальная структура (главная цепь ациклической молекулы, карбоциклическая или гетероциклическая система). Название родоначальной структуры составляет основу названия, то есть *корень слова*.



пентан.

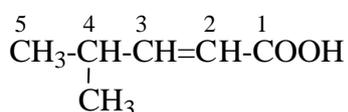
2. Характеристические группы и заместители (структурные элементы) обозначаются префиксами и суффиксами. Характеристические группы подразделяются по старшинству (таблица 4). Выявляют старшую характеристическую группу, которую обозначают в суффиксе. Все остальные заместители называют в префиксе в алфавитном порядке.

3. Атомы родоначальной структуры нумеруют. Нумерацию начинают с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположена старшая характеристическая группа.



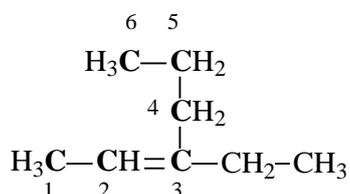
В этом соединении карбоксильная группа (-COOH) является старшей характеристической группой, то есть соединение относится к классу карбоновых кислот, поэтому к коренной части названия добавляем *-овая кислота*. Второй по старшинству группой является аминогруппа, которая обозначается префиксом *амино-*. Кроме этого, молекула содержит углеводородный заместитель *метил-*. Таким образом, данное соединение называется *2-амино-4-метилпентановая кислота*.

4. Если соединение имеет кратные связи (двойные и тройные связи), то в название включают их обозначение, которое идет сразу после корня.

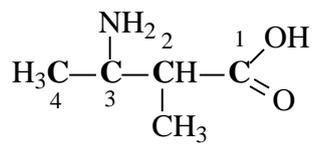


В данном соединении имеется одна двойная связь, поэтому название соединения будет *4-метилпентен-2-овая кислота*

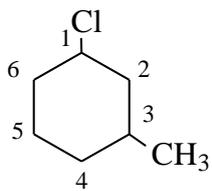
Примеры



3-этилгексен-2



3-амино-2-метилбутановая кислота



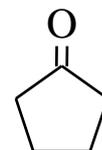
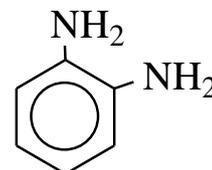
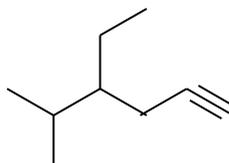
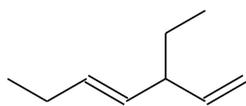
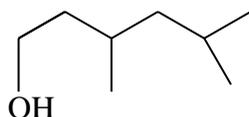
1-хлор-3-метил-циклогексан

Задачи для самостоятельного решения

Вариант 1

Задача 1.1

Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК. Напишите, к какому классу относится каждое соединение.



Задача 1.2

Нарисуйте все изомеры соединения C_6H_{10} . Назовите эти соединения по рациональной номенклатуре, взяв за основу метановый и этановый фрагменты. Рассчитайте количество σ - и π -связей в циклических и ациклических соединениях.

Задача 1.3

Определите, какие из соединений обладают оптической изомерией: 1-фтор-1-йодпропан, 1,3-дибромбутан, 1,4-дибромциклогексана и 3,4-дибромгексена-3. Нарисуйте пространственные изомеры для всех соединений. Для оптически активных соединений нарисуйте проекции Фишера.

Задача 1.4

Определите вид электронных эффектов карбоксильной группы в пропановой CH_3CH_2COOH и акриловой $CH_2=CH-COOH$ кислотах.

Задача 1.5

По какому механизму протекает реакция гидролиза алкилгалогенидов в присутствии муравьиной кислоты $R-Br + H_2O \rightarrow R-OH + HBr$, если известно, что скорость реакции изменяется следующим образом:

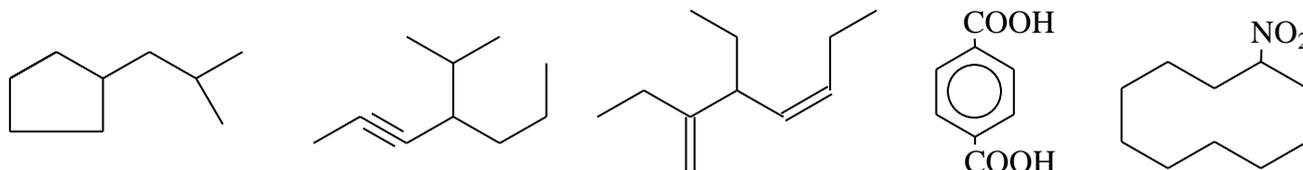
R	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-C(CH ₃) ₃
Относительная скорость	1	1.7	45	10 ⁸

Как будет влиять полярность растворителя на скорость данной реакции?

Вариант 2

Задача 1.1

Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК. Напишите, к какому классу относится каждое соединение.



Задача 1.2

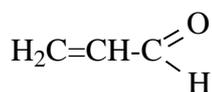
Изобразите структурные формулы соединений, которые имеют молекулярную формулу C_7H_{12} . Назовите эти соединения по рациональной номенклатуре, взяв за основу метановый и этановый фрагменты. Рассчитайте количество σ - и π -связей в циклических и ациклических соединениях.

Задача 1.3

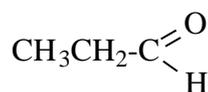
Определите, какие из соединений обладают оптической изомерией. Нарисуйте пространственные изомеры для следующих соединений: 2-метил-3-гидроксипропановая кислота, 2-метилпропан, 1,2-дибромциклобутан, 2,3-дихлорбутен-2. Нарисуйте пространственные изомеры для всех соединений. Для оптически активных соединений нарисуйте проекции Фишера.

Задача 1.4

Определите вид электронных эффектов карбонильной группы в приведенных ниже соединениях



акролеин



пропионовый альдегид

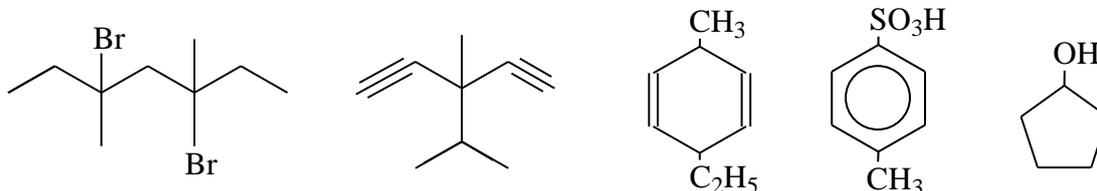
Задача 1.5

Реакция 1-хлор-2,2-диметилпропана с этилатом натрия протекает по механизму S_N2 . Напишите механизм реакции. Объясните, почему скорость замещения атома хлора в хлорэтано выше, чем в 1-хлор-2,2-диметилпропане.

Вариант 3

Задача 1.1

Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК. Напишите, к какому классу относится каждое соединение.



Задача 1.2

Изобразите структурные формулы и рассчитайте количество σ - и π -связей в следующих соединениях: 1) 2-метилпропанол, 2) пропанон-2, 3) этановая кислота, 4) метаналь.

Задача 1.3

Определите, какие из соединений обладают оптической изомерией: 2-гидроксипропановая кислота, 2-метилбутан, 1,2-дибромциклопентан, 2,3-дибромгексен-2. Нарисуйте пространственные изомеры для всех соединений. Для оптически активных соединений нарисуйте проекции Фишера.

Задача 1.4

Расположите в порядке возрастания кислотных свойств, основываясь на электронных эффектах функциональных групп, следующие кислоты: уксусная, аминоксусная, муравьиная, масляная, хлоруксусная.

Задача 1.5

Нарисуйте конфигурацию продукта бромирования при облучении светом (R)-3-метилгексана по C_3 -атому. Напишите механизм реакции. Какие еще могут образовываться продукты при монобромировании данного соединения?