

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Е.А. Краснокутская

Органическая химия

КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2020

УДК 543.42(075.8)
ББК 24.2Я73
К

Краснокутская Е.А.
К Органическая химия. Конспект лекций: учебное пособие /
Е.А. Краснокутская ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Том-
ского политехнического университета, 2020. – с.

Конспект лекций является составной частью учебно-методического комплекса дисциплины «Органическая химия». Предназначен для самостоятельной работы обучающихся при проработке лекционного материала, подготовке к практическим занятиям, к текущему и рубежному контролю, а также для выполнения индивидуальных домашних заданий. Содержание охватывает темы: основы теории строения органических веществ, алифатические и ароматические углеводороды, галогенпроизводные углеводородов. Работа с предлагаемым учебным пособием позволит обучающимся работать в индивидуальном ритме, в удобное время.

Предназначено для подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология», 19.03.01 «Биотехнология».

УДК
543.42(075.8)
ББК 24.2Я73

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020
© Краснокутская Е.А., 2020
© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2020

- Лекция 1. Введение. Этапы развития органической химии
- Лекция 2. Основы теории строения органических соединений.
- 2.1. Классификация органических веществ.
 - 2.2. Проблемы химической связи в органических соединениях.
 - 2.2.1. Электронная теория химической связи Льюиса.
 - 2.2.2. Квантово-механическое описание ковалентной связи
 - 2.2.3. Донорно-акцепторное взаимодействие
- Лекция 3. Основы теории строения органических соединений.
- 3.1. Свойства ковалентной связи.
 - 3.1.1. Насыщаемость и полярность ковалентной связи.
 - 3.1.2. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации орбиталей.
 - 3.2. Ионная связь.
- Лекция 4. Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций. Интермедиаты органических реакций.
- Лекция 5. Электронные эффекты заместителей.
- 5.1. Индуктивный (индукционный) эффект (I+, I-)
 - 5.2. Мезомерный (резонансный) эффект (M+, M-)
 - 5.2.1. Проявление мезомерного эффекта в интермедиатах
 - 5.3. Эффект сверхсопряжения, или гиперконъюгация
- Лекция 6. Классификация реакций и реагентов
- 6.1. Теория электролитической диссоциации С. А. Аррениуса и В.Ф. Оствальда
 - 6.2. Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований Й.-Н. Бренстеда и Т.М. Лаури (1923г.).
 - 6.3. Электронная теория кислот и оснований Д.Н. Льюиса(1926г.)
 - 6.4. Классификация органических реакций
- Лекция 7. Алифатические углеводороды
- 7.1. Систематическая номенклатура ИЮПАК алифатических углеводородов
 - 7.2. Строение алифатических углеводородов
 - 7.3. Физические свойства алифатических углеводородов
 - 7.4. Реакции радикального замещения в ряду алканов
- Лекция 8. Реакции электрофильного присоединения в ряду алкенов и алкинов
- 8.1. Механизм реакции A_E
 - 8.2. Сравнительный анализ реакционной способности алкенов и алкинов в реакциях A_E
 - 8.3. Направление электрофильного присоединения. Перегруппировки карбокатионов
- Лекция 9. Другие реакции алкенов и алкинов. Часть 1.
- 9.1. Особые случаи реакций A_E в ряду алкенов и алкинов
 - 9.1.1. Гидроборирование-окисление алкенов. Получение первичных спиртов.
 - 9.1.2. Гидробромирование алкенов в присутствии перекисных соединений (перекисный эффект Караша)
 - 9.1.3. Исчерпывающее гидрогалогенирование алкинов

- 9.1.4. Взаимодействие алкенов с окислителями (гидроксилирование, образование гликолей)
- Лекция 10. Другие реакции алкенов и алкинов Ч. II. Методы формирования связей C=C, C≡C.
- 10.1. Реакция гидрирования алкенов и алкинов
 - 10.2. Нуклеофильное замещение в ряду алкинов
 - 10.3. Тримеризация ацетиленов
 - 10.4. Реакции кросс-сочетания с участием терминальных алкенов и алкинов
 - 10.5. Промышленные методы получения непредельных углеводородов
 - 10.6. Синтетические методы получения непредельных углеводородов
- Лекция 11. Ароматические углеводороды
- 11.1. Строение бензола
 - 11.2. Критерии ароматичности
 - 11.3. Номенклатура производных бензола
- Лекция 12. Электрофильное замещение в ряду аренов
- 12.1. Механизм электрофильного замещения
 - 12.3. Реакции электрофильного замещения в ароматическом ряду
- Лекция 13. Арены. Часть 2.
- 13.1. Реакционная способность ароматических систем в реакциях S_E
 - 13.2. Влияние заместителей на реакционную способность ароматического ядра
 - 13.3. Направление электрофильного замещения в случае, когда в бензольном кольце два и более заместителя
- Лекция 14. Органические галогениды. Часть 1.
- 14.1. Классификация органических галогенидов
 - 14.2. Номенклатура органических галогенидов
 - 14.3. Методы получения органических галогенидов
 - 14.4. Физические свойства органических галогенидов
- Лекция 15. Органические галогениды. Часть 1. Типы реакций и механизмы.
- 15.1. Реакции S_N с участием алкилгалогенидов (реакции алкилирования)
 - 15.1.1. Реакции мономолекулярного нуклеофильного замещения
 - 15.1.2. Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения
 - 15.2. Реакции элиминирования (E) с участием алкилгалогенидов
 - 15.2.1. Мономолекулярное элиминирование
 - 15.2.2. Бимолекулярное элиминирование
 - 15.3. Реакции нуклеофильного замещения арилгалогенидов
- Лекция 16. Органические галогениды. Часть 1.
- 16.1. Взаимодействие органических галогенидов с металлами
 - 16.2. Реактивы Гриньяра
 - 16.3. Реакции кросс-сочетания

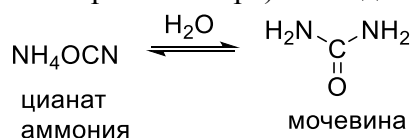
Информационные источники:

1. Березин Д.Б. Органическая химия. Базовый курс: учебное пособие / Д. Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу, О.И. Койфман. — 2-е изд. испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2014. — 238 с.
2. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с. — Режим доступа: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2019/m075.pdf> (контент).
3. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : учебное пособие / И. В. Боровлев. — 2-е изд. (эл.). — Москва : Лаборатория знаний, 2013. — 359 с. — ISBN 978-5-9963-2222-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4362> (дата обращения: 20.06.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Хельвинкель, Д. Систематическая номенклатура органических соединений : учебное пособие / Д. Хельвинкель. — 2-е изд. — Москва : Лаборатория знаний, 2014. — 231 с. — ISBN 978-5-9963-1330-3. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/50533> (дата обращения: 20.06.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.
5. Смит М. Органическая химия Марча: углубленный курс для университетов и химических вузов / Смит М. — 2-е изд. Т. 1. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 456 с.
6. Антипин И.С., Казимова В.Ф., Кузнецов М.А., Аксенов А.В., Аксенова И.В. и др. Органическая химия. История и взаимная связь университетов России. ЖОрХ. 2017. — Т. 53, № 9. — С. 1340-1343.

ЛЕКЦИЯ 1. ВВЕДЕНИЕ. ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ «ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ»

Название «органические вещества» появилось на ранней стадии развития химии во времена господства виталистических воззрений, продолжавших традицию Аристотеля и Плиния Старшего о разделении мира на живое и неживое. Считалось, что органические вещества в отличие от неорганических веществ могут быть получены только в живых системах благодаря *vis vitalis* (жизненной силе), или *spiritus vitale* (дыхание жизни). Отсюда и название – **виталистическая теория происхождения органических веществ**. В 1807 г. шведский ученый Якоб Берцелиус дал следующее определение органической химии – это раздел химии, изучающий вещества, выделенные из организмов и растений.

В 1828 г. французский химик Фридрих Велер провел эксперимент, перевернувший существующие на тот момент представления о природе веществ: в результате упаривания водного раствора цианата аммония (неорганическое вещество) получилась мочеви́на (органическое вещество), при этом участие «жизненной силы» (если не считать усилий экспериментатора) очевидным образом исключалось.



Таким образом, именно с 1828 г. началась история органической химии как науки, определяемой теперь как химия углеводов и их производных.

Спустя почти два века после открытия Велера, термин «органический» сохранился и используется для характеристики веществ, в состав молекул которых входит углерод. Однако сам углерод и некоторые его соединения, такие как оксид углерода, угольная кислота, карбонаты, карбиды по своим характеристикам относятся к неорганическим соединениям. Поэтому органические вещества часто определяют как углеводороды и их производные.

В настоящее время органические вещества по-прежнему могут быть получены из растительного сырья, однако, более распространенными стали синтетические методы. В состав органических молекул могут входить металлы Li, Na, K, Mg, B, Cu, Al, Si, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ti, Zn и Hg. Однако, чаще в состав органических молекул входят элементы H, O, N, галогены, сера, фосфор.

На сегодняшний день известно более 26 миллионов органических соединений. Такое многообразие связано с уникальным свойством углерода образовывать цепочки из атомов, что в свою очередь обусловлено высокой стабильностью С-С-связи. Связь углерод-углерод может быть как одинарной, так и кратной — двойной, тройной. При увеличении кратности С-С связи возрастает её энергия, то есть стабильность, а длина уменьшается. Высокая валентность углерода — 4, а также возможность образовывать кратные связи обеспечивает образование структур различной размерности (линейные, плоские, объёмные).

За относительно короткое время своего существования в качестве самостоятельной научной дисциплины органическая химия прошла несколько периодов [1].

Аналитический период и накопление знаний (конец XVIII века–60-ые годы XIX века). В этот период большинство химиков занимались самыми разными химическими и физическими проблемами. По существу, все научное сообщество естествоис-

пытателей было еще единым. Поэтому трудно говорить о междисциплинарных связях органической химии в аналитический период ее развития.

Период становления и развития классической структурной теории (1861–1914 г.). Методический арсенал органической химии в период становления и развития структурной теории существенно расширился и улучшился. Были усовершенствованы методы выделения, очистки и идентификации веществ, а также методы количественного анализа. В соответствии с главной идеей Бутлерова, основными методами определения строения стали метод последовательной деградации сложных молекул до более простых и метод «встречного» синтеза.

Органический синтез стал основным направлением исследований. Были разработаны основные методы построения углеродных скелетов, введения и трансформации функциональных групп, описаны и проанализированы закономерности протекания химических реакций. В этот период в лабораториях были получены тысячи веществ, относящихся ко всем классам моно- и полифункциональных соединений. Из природных источников были выделены и охарактеризованы основные типы сложных биомолекул.

Именно в этот период наметились заметные изменения в структуре органической химии. Началось формирование в ней крупных самостоятельных областей, таких как химия нефти, химия углеводов, химия гетероциклических соединений, химия красителей и др. Полученные химиками-органиками в этот период знания послужили основой создания большого количества химических технологий и быстро развивающейся химической промышленности.

Период физической органической химии (1914 г.–середина 70-ых г. XX века). Этот период, охватывающий две мировые войны, стал ключевым в становлении современной органической химии и в завершении построения ее основ. Сотни блестящих ученых внесли свой вклад в эту гигантскую работу. В короткий период с начала до середины XX века была разработана и развита квантовая механика, ставшая основой для развития квантовой химии. Новые данные физико-химических методов, полученные в этот период, привели к полному изменению смысла термина «*химическое строение*» в органической химии. Статические модели оказались непригодными для описания явлений таутомерии и свойств многих классов так называемых стереохимически нежестких молекул. В связи с этим были разработаны динамические модели строения молекул. Получила развитие фотохимия органических молекул, изучающая их электронно-возбужденные состояния.

В период физической органической химии *произошла дальнейшая специализация и разделение органической химии* на самостоятельные области, вплоть до их выделения. Отпочковалась химия высокомолекулярных соединений. На границе с биологией бурно развивались и затем выделились биоорганическая химия, биохимия и молекулярная биология. На границе с неорганической химией возникла и выделилась химия элементоорганических соединений.

Произошла полная химизация сельского хозяйства, пищевой промышленности, производства синтетических моющих средств, пластиков и полимерных материалов, энергетического комплекса. Промышленность тяжелого и тонкого органического синтеза стала важнейшей отраслью экономики развитых стран.

Современный период (с середины 70-ых г. XX века). К середине 70-ых г. XX века методический арсенал и теоретическая база органической химии достигли той степени развития, при которой эффективное решение задач на молекулярном уровне любой мыслимой степени сложности зачастую стало чисто технической проблемой. Появился ряд новых методов химических исследований. Разрешающая способность и чувствительность всех спектральных методов улучшились на порядок и более. Появи-

лась возможность изучения с помощью физических методов механизмов протекания химических реакций, в том числе непосредственного наблюдения короткоживущих высокореакционных интермедиатов. Была разработана новая конвергентная стратегия планирования сложных органических синтезов, основанная на ретросинтетическом анализе, который часто выполняется с помощью компьютеров. Использование хиральных лигандов и комплексов переходных металлов открыло возможность осуществления каталитических энантиоселективных синтезов с получением чистых оптических изомеров. Разработаны многие «каскадные», или «домино»-реакции, при которых в одну стадию осуществляется построение сложных полициклических и каркасных структур при строгом стереохимическом контроле. Установление последовательности мономерных звеньев в сложных биополимерах (белки, нуклеиновые кислоты) и синтез этих биомакромолекул стали полностью автоматизированными.

Органический синтез стал более ориентированным на решение практических задач. При этом часто химик-синтетик первоначально определяет с помощью теоретического расчета или с использованием эмпирических закономерностей, связывающих структуру и свойства, какое именно вещество должно обладать нужным комплексом свойств, и лишь затем приступает к его синтезу. Широкое распространение получили вычислительные методы квантовой химии. Новые исследовательские возможности открыли для химиков-органиков перспективы перехода от изучения отдельных молекул к исследованию сложно организованных супрамолекулярных структур.

Информационные источники:

1. Антипин И.С., Казимова В.Ф., Кузнецов М.А., Аксенов А.В., Аксенова И.В. и др. Органическая химия. История и взаимная связь университетов России. ЖОрХ. 2017. — Т. 53, № 9. — С. 1340-1343

ЛЕКЦИЯ 2. ОСНОВЫ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Классификация органических соединений

Органические соединения разделены на классы, которые не имеют аналогий среди неорганических соединений.

Классификация органических соединений построена на важном принципе, согласно которому физические и химические свойства органического соединения в первом приближении определяются двумя основными критериями — строением углеродного скелета и его функциональными группами. Схематично это показано на рис. 1.

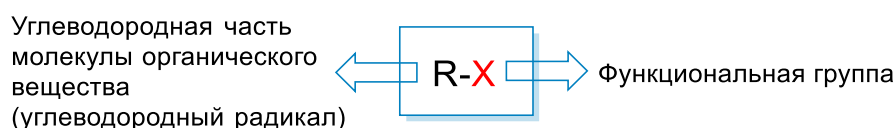


Рис. 1. Схематичное изображение молекулы органического вещества, содержащей функциональную группу

На физико-химические свойства органического вещества оказывает влияние и строение R и природа функциональной группы (или групп, если их несколько в структуре молекулы).





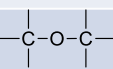






Функциональная группа — фрагмент молекулы, характерный для данного класса органических соединений и определяющий его химические свойства.

Функциональные группы, входящие в состав различных молекул, обычно ведут себя одинаково в одной и той же химической реакции, хотя их химическая активность может быть различной.

В таблице 1 представлены основные классы органических соединений в зависимости от функциональной группы, присутствующей в молекуле.

Таблица 1.

Основные классы органических соединений

Класс	Группа	Пример		
Алканы	-	CH ₃ CH ₃	этан	(алифатические углеводороды)
Алкены		CH ₂ =CH ₂	этен (этилен)	(алифатические углеводороды)
Алкины	-C≡C-	HC≡CH	этин (ацетилен)	(алифатические углеводороды)
Арены			метилбензол (толуол)	(ароматические углеводороды)
Галогениды	-C-X X = F, Cl, Br, I	CH ₃ CH ₂ Cl	хлорэтан (этил хлорид)	
Спирты		CH ₃ CH ₂ OH	этанол (этиловый спирт)	
Простые эфиры		CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	диэтиловый эфир	
Альдегиды			этаналь (уксусный альдегид)	
Кетоны			пропанон (ацетон)	
Карбоновые кислоты			этановая кислота (уксусная кислота)	
Амины	-NH ₂	CH ₃ CH ₂ NH ₂	этанамин	

Ниже представлена схема классификации органических соединений в зависимости от природы углеродного скелета (рис. 2). Как любая классификация, она условна и при необходимости может быть видоизменена и дополнена, однако для содержательной части рассматриваемого курса вполне достаточна.

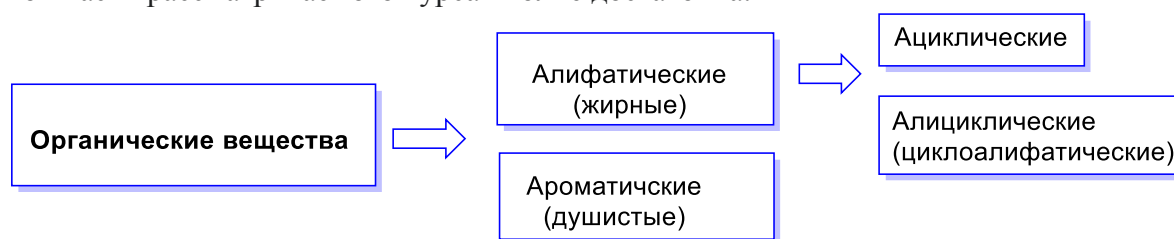


Рис. 2. Классификация органических соединений в зависимости от природы углеродного скелета

Алифатические соединения — соединения, не содержащие ароматических связей.

Ациклические соединения — органические соединения, атомы углерода которых связаны друг с другом в **цепи**.

Алициклические соединения — органические соединения, атомы углерода которых связаны друг с другом в **циклы**.

В случае, когда функциональные группы отсутствуют ($X = H$, т.е. R-H) органические соединения называют углеводородами.

Основой органической химии является теория строения, начала которой были заложены во второй половине XIX-го столетия работами величайших химиков: Арчибальда Скотта Купера, Фридриха Августа Кекуле, Александра Михайловича Бутлерова.

С именем А. С. Купера связано развитие представлений о валентности. Всё своеобразие органических веществ он объяснял (1858) способностью атомов углерода соединяться с 4 или 2 эквивалентами различных элементов, а также друг с другом в цепочку.

Ф.А. Кекуле впервые (1867) стал использовать термин «валентность». В 1857 г. он предложил деление элементов на три главные группы: одно-, двух- и трёхосновные, а углерод определил как четырёхосновный элемент. Основность (валентность) Ф.А. Кекуле считал фундаментальным свойством атома, таким же постоянным и неизменяемым, как и атомный вес. Таким образом, в 1858 г. Ф.А. Кекуле одновременно с А. С. Купером указал на способность атомов углерода при насыщении своих «единиц сродства» образовывать цепи («катенация»). Это механическое учение о соединении атомов в цепи с образованием молекул легло в основу теории химического строения А.М. Бутлерова.

А. М. Бутлеров ввел понятие **химического строения** (под которым понимал порядок связей в молекуле), именно ему принадлежит замечательная идея, что химическое строение вещества определяет его химические и физические свойства:

«...Химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим строением. Каждый химический атом, входящий в состав тела, принимает участие в образовании этого последнего и действует здесь определенным количеством принадлежащей ему химической силы...» (1861г., из доклада «О химическом строении вещества»).

Таким образом, к началу 20 века было известно, что в состав органического вещества обязательно входит углерод, который может быть одновременно соединен с 4-мя другими атомами. При этом чрезвычайно важной является последовательность со-

единения атомов. Эта последовательность определяет индивидуальные физические свойства вещества – температуру плавления и кипения, удельный вес, растворимость.

Но какая сила удерживает атомы в молекуле, как образуется химическая связь и какова ее природа?

В 1916 г. было описано два типа химической связи: ионная связь (В. Коссель, Германия) и ковалентная связь (Г.Н. Льюис, Калифорнийский университет). Позже было установлено, что ковалентная связь характерна для соединений углерода; именно эта связь имеет основное значение в химии органических соединений.

2.2. Проблема химической связи в молекулах органических веществ

Локализованная химическая связь – связь, в которой электроны поделены не более чем двумя атомными ядрами.

Делокализованная химическая связь – связь, в которой электроны поделены между более чем двумя атомными ядрами.

Ковалентная связь (от лат. со – «совместно» и vales — «имеющий силу») – химическая связь, образованная перекрытием (обобществлением) пары валентных электронных облаков. Обеспечивающие связь электронные облака (электроны) называются общей электронной парой.

Ковалентная связь – наиболее часто встречающийся тип связи в органических молекулах.

Описание механизма образования ковалентной связи возможно с использованием *электронной теории Льюиса, метода валентных связей, метода молекулярных орбиталей*.

2.2.1. Электронная теория химической связи Льюиса.

В 1916 г. Г. Льюис высказал идею, что ковалентная связь образуется за счёт обобществления пары электронов, то есть электронная плотность распределяется между двумя атомами, в противовес принятой тогда теории, что один из связанных атомов несёт положительный, другой отрицательный заряды (В. Коссель). В настоящее время эта теория называется **электронной теорией химической связи Льюиса**.

Г. Льюис основывал свои предположения на концепции атома, предложенной Н. Бором: положительно заряженное ядро окружено электронами, расположенными на концентрических оболочках или энергетических уровнях рис. 3.

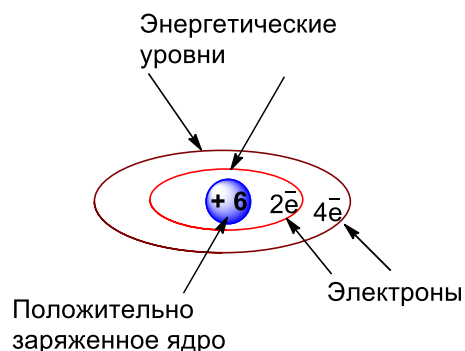


Рис. 3. Строение атома углерода согласно модели Н.Бора

На каждом уровне максимально может находиться определенное число электронов: два на первом, восемь на втором, восемь или восемнадцать на третьем и т.д. Льюис считал, что ковалентная связь образуется в результате обобществления электронов атомов, участвующих в образовании связи. «Движущей силой» образования связи является заполнение внешней электронной оболочки каждого из атомов. Этот тезис известен как «Октетное правило Льюиса»:

при образовании молекул атомы удовлетворяют свою потребность в достижении 8 электронной валентной оболочки, подобной электронной конфигурации благородных газов за счет попарного обобществления своих валентных электронов.

Льюис предложил изображать ковалентную связь в виде двух точек (пара «валентных» электронов) между атомами, образующих эту связь. Такой способ изображения молекулы в настоящее время называется **формула (структура) Льюиса**. При этом пару «валентных» электронов называют **обобществленной электронной парой**. Электроны атомов, не участвующие в образовании связи, изображают также попарными точками и называют **неподеленными электронными парами** (рис. 4).

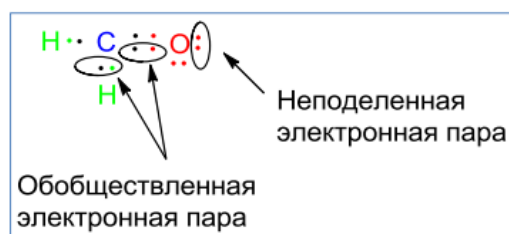


Рис. 4. Изображение молекулы формальдегида с использованием структур Льюиса.

Структура Льюиса наглядно демонстрирует тезис о стремлении каждого атома молекулы завершить свой внешний энергетический уровень:

атом водорода «приобретает» недостающий второй электрон для завершения внешнего энергетического уровня,

атом углерода – четыре электрона (два от двух атомов водорода и два от кислорода),

атом кислорода – два электрона (от углерода).

Позже пара электронов, образующих ковалентную связь, стала изображаться чертой, расположенной между двумя атомами.

В настоящее время структуры молекул органических веществ изображаются следующим образом (рис. 5).

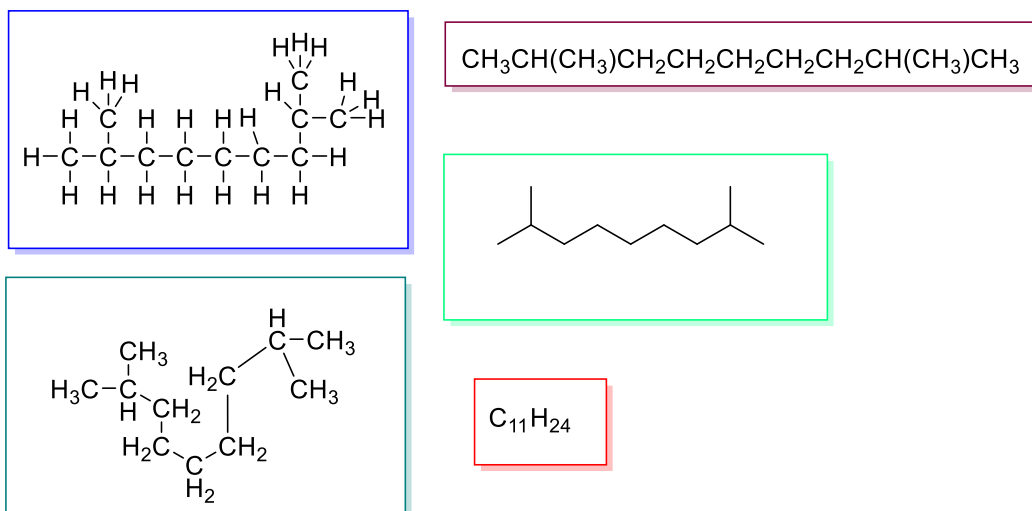


Рис. 5. Способы изображения структурной формулы 2,8-диметилнонана

2.2.2. Квантово-механическое описание ковалентной связи

В 1926г. Эрвин Шрёдингер (Цюрихский университет) предложил квантово-механическую теорию в форме, наиболее пригодной для химиков.

Он исходил из положения, что электроны ведут себя как волны (например, известна дифракция электронов), и, следовательно, для них можно записать волновое уравнение, точно также как волновыми уравнениями можно описать световые, звуковые и другие волны.

Уравнение, которое служит математической моделью электронов, известно, как **уравнение Шрёдингера**; для одноэлектронной системы оно имеет вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ψ – волновая функция;

E – полная энергия частицы;

\hat{H} – оператор Гамильтона

В физическом смысле функция Ψ – есть корень квадратный от вероятности нахождения электрона в некотором положении, определяемом координатами x , y , z , с началом координат в ядре атома.

Уравнение Шрёдингера – это дифференциальное уравнение, и его решения сами представляют собой уравнения, но уже не дифференциальные, а простые, и для них можно построить графики. Эти графики служат трехмерным изображением электронной плотности и называются **орбиталями**, или электронными облаками (рис. 6).

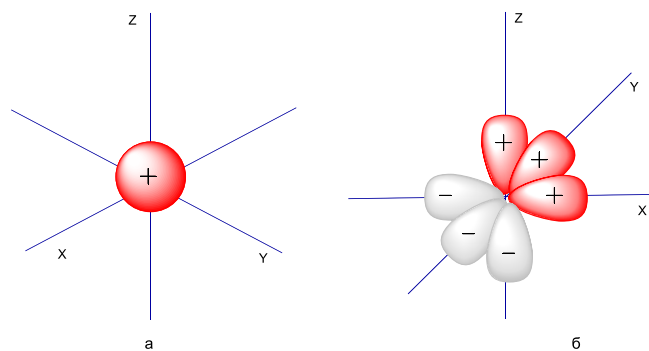


Рис. 6. а – 1s-орбиталь; б – 2p-орбитали

Каждая р-орбиталь имеет **узловую** область, вероятность нахождения в которой электрона ничтожно мала. Некоторые доли орбиталей помечены знаком «+», а другие – знаком «-». Эти знаки означают не положительный и отрицательный заряд, так как обе доли электронного облака должны быть заряжены отрицательно, а являются знаками волновой функции φ .

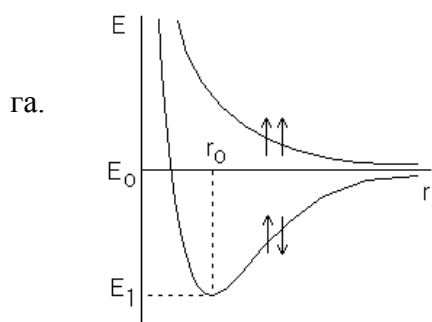
Если две части какой-либо орбитали разделены узлом, функция φ всегда имеет противоположные знаки по обе стороны узла.

Однако уравнение Шрёдингера оказалось малоприспособно для описания электронов молекулы.

Выход из создавшегося положения был найден Вальтером Генрихом Гейтлером и Фрицем Лондоном. Они предложили (1927г.) приближенный метод расчета волновых функций молекулы водорода. Результаты этих исследований легли в основу теории химической связи, получившей название **метода валентных связей (ВС)**. Позже теория химической связи пополнилась еще одним приближенным методом для расчета молекулярных волновых функций – **методом молекулярных орбиталей (МО)**. Значительный вклад в развитие этой теории внес Роберт Сандерс Малликен.

Метод валентных связей (ВС)

В.Г. Гейтлер и Ф. Лондон исходили из положения, что любая молекула образуется за счет ряда дискретных химических связей. Все связи являются полностью изолированными, и каждая из них может быть описана как взаимодействие двух электронов с двумя ядрами. Все связи считаются строго локализованными. Был выполнен теоретический расчет энергии двух атомов водорода в зависимости от расстояния между ними. Оказалось, что при совпадающем направлении спинов сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии системы. В том случае, когда электроны атомов водорода обладают противоположными спинами, при сближении происходит значительное уменьшение энергии системы – возникает химическая связь (рис. 7).



E_0 – энергия двух невзаимодействующих атомов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга.

Рис.7. Зависимость энергии от расстояния между атомами водорода при одинаково направленных и противоположно направленных спинах.

Длина связи – межъядерное расстояние r_0 , соответствующее минимуму.

Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а, следовательно, и потенциальную энергию системы. **Образование химической связи** объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

Метод молекулярных орбиталей

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает за счет перекрывания атомных орбиталей (АО), вместо которых появляется равное чис-

ло новых орбиталей, называемых **молекулярными орбиталями (МО)**. В отличие от атомных орбиталей, МО принадлежат всем ядрам атомов, образующих молекулу. При образовании молекулы водорода (рис. 8) участвуют две атомные орбитали от каждого атома водорода. В результате перекрывания двух АО образуются две молекулярные орбитали (рис. 8):

связывающая орбиталь (имеет более низкую энергию, чем исходные АО);
разрыхляющая (антисвязывающей) орбиталь (имеет более высокую энергию, чем исходные АО).

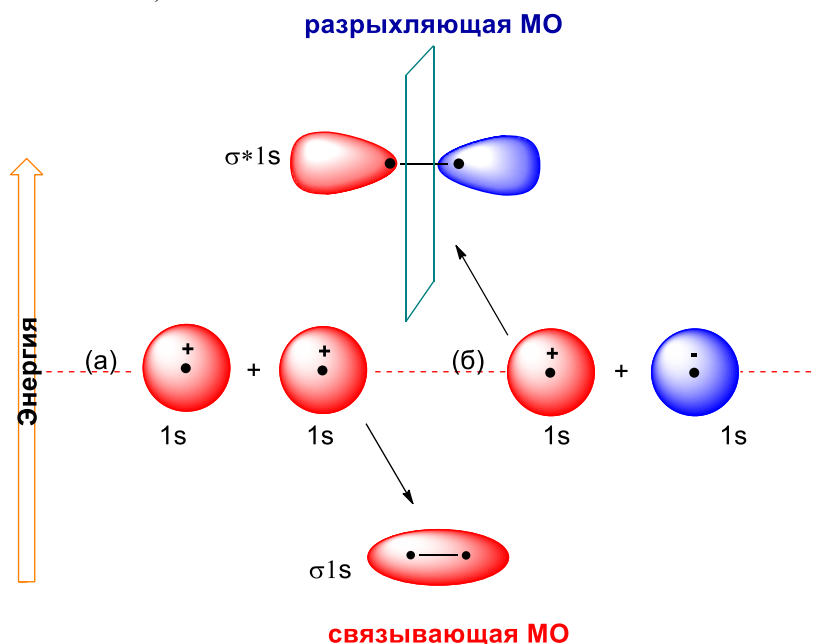


Рис. 8. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей, дающее σ - и σ^* -орбитали: а – перекрывание в фазе; б – перекрывание в противофазе. Конфигурация связывающей МО обозначается $\sigma 1s$, разрыхляющей МО – σ^*1s .

Первыми заполняются орбитали с более низкой энергией. Поскольку каждая из двух исходных АО имела по одному электрону, оба эти электрона теперь могут заполнить одну новую связывающую орбиталь. В основном состоянии разрыхляющая орбиталь остается незаполненной.

По аналогии с атомными s , p , d , f -орбиталями молекулярные орбитали обозначают греческими буквами σ , π , δ , φ .

σ -Орбиталь – орбиталь, образуемая при перекрывании двух атомных орбиталей, центры электронной плотности которых находятся на оси, соединяющей взаимодействующие ядра.

σ -Связь – связь, образованная σ -орбиталью. σ -Связь может быть образована при перекрывании s , p , d и f -орбиталей.

Образование σ -связи приводит к сближению взаимодействующих атомов. Это дает возможность перекрыться двум p -орбиталям (если таковыми обладают взаимодействующие атомы) в плоскости, перпендикулярной плоскости уже образованной σ -связи. Такое перекрывание p -орбиталей называется боковым. Оно приводит к образованию двух МО – π -связывающей орбитали и π^* -разрыхляющей орбитали, образуемая при этом связь называется – π -связь (рис. 9).

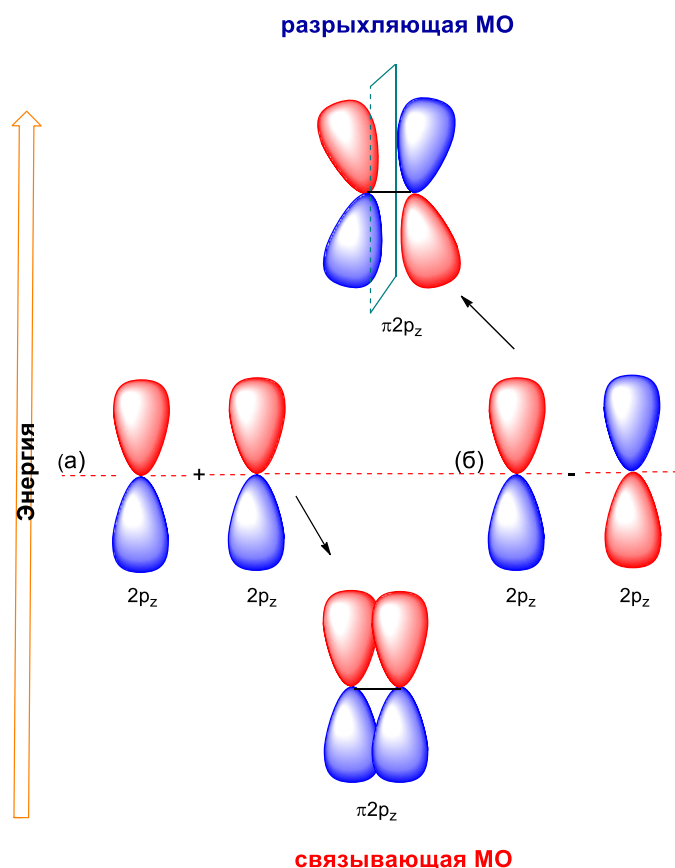
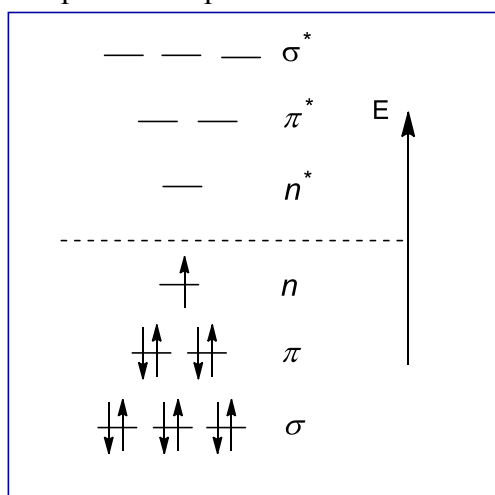


Рис. 9. Перекрывание двух $2p_z$ -орбиталей, дающее π - и π^* -орбитали: а – перекрывание в фазе; б – перекрывание в противофазе. Конфигурация связывающей МО обозначается $\pi 2p_z$, разрыхляющей МО – $\pi^* 2p_z$.

В органических соединениях молекулярные орбитали σ -связей обладают наименьшей энергией, более высокую энергию имеют МО π -связей, а МО неподеленных электронных пар n занимают наивысшую энергию:



Таким образом, σ -связь более прочная, чем π -связь.

Прочность связи характеризуется энергией связи.

Энергия связи – количество энергии, необходимое для разрушения этой связи.

Отметим, что связывающие МО называют также занятыми МО (ЗМО), симметрично им по энергии расположены соответствующие разрыхляющие или вакантные молекулярные орбитали (ВМО). МО, расположенные наиболее близко к линии нулевой энергии, называют высшими занятыми (ВЗМО) и низшими вакантными МО (НВМО). ВЗМО и НВМО играют ключевую роль во время участия их молекул в различных химических превращениях.

Таким образом, в настоящее время образование химической связи объясняют с использованием трех моделей: электронной теории Льюиса, теории валентных связей и теории молекулярных орбиталей.

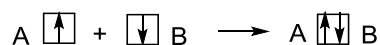
Перечисленные модели не дополняют и не заменяют друг друга. Они используются независимо друг от друга, выбор той или иной модели зависит от конкретных целей.

Однако все три теории объединяет один общий фундаментальный вывод: образование любой химической связи сопровождается уменьшением внутренней энергии системы, т.е. приобретением системой более устойчивого энергетического состояния.

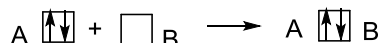
В рамках данного курса мы будем придерживаться утверждения, что ковалентная связь образуется за счет обобществления взаимодействующими атомами пары валентных электронов.

2.2.3. Донорно-акцепторное взаимодействие

До сих пор в наших рассуждениях мы исходили из того, что ковалентная связь между атомами образуется в результате перекрывания одноэлектронных атомных орбиталей:



Однако образование ковалентной связи может проходить и по-иному: один атом предоставляет занятую орбиталь, а другой – вакантную.



Этот случай часто описывают как образование ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму. При этом атом, предоставляющий для образования ковалентной связи занятую орбиталь, выступает в роли донора электронной пары, а атом с незанятой орбиталью – акцептора электронной пары.

Примером такого способа образования ковалентной связи может служить протонирование спиртов в реакции дегидратации (рис. 10).

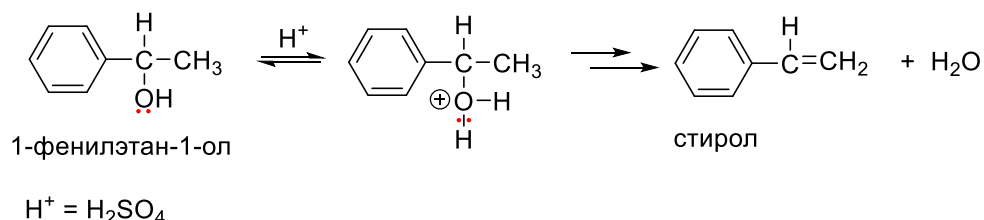


Рис. 10. Протонирование 1-фенилэтан-1-ола серной кислотой в реакции дегидратации. Образование связи O-H происходит в результате перекрывания занятой орбитали атома кислорода с вакантной орбиталью протона

Особым случаем проявления донорно-акцепторного взаимодействия является образование связи в нитрогруппе между азотом и одним из атомов кислорода. В качестве примера рассмотрим образование связей в молекуле нитрометана CH_3NO_2 (рис. 11).

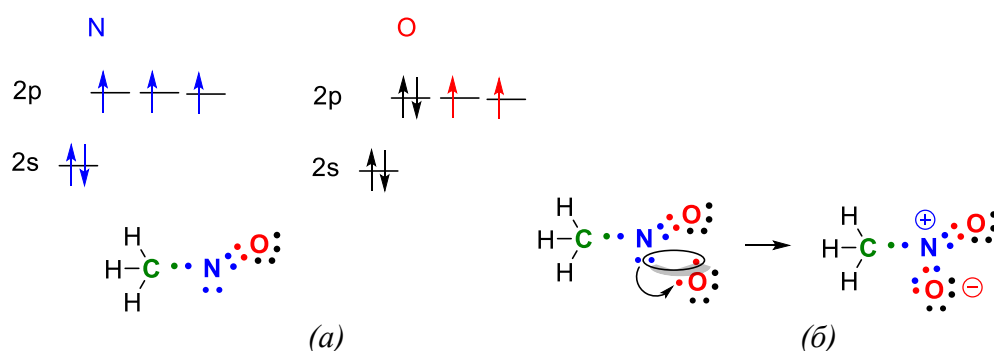


Рис. 11. Образование связей в молекуле нитрометана

В верхней части рисунка изображено строение внешнего электронного уровня атомов азота и кислорода. Для образования связи с углеродом азот использует один из неспаренных p -электронов, на образование двойной связи с кислородом – два оставшихся неспаренных электрона. При этом внешние энергетические уровни всех атомов заполняются и принимают конфигурацию идеальных газов (рис. 11, а).

Образование связи между азотом и вторым атомом кислорода описывают как предварительный перенос одного $2s$ -электрона азота на одноэлектронную орбиталь кислорода (азот приобретает положительный заряд, а кислород – отрицательный) с последующим спариванием неподеленных электронов и формированием общей связывающей орбитали. При этом азот не нарушает своей октетной оболочки, а кислород заполняет внешний энергетический уровень до восьми электронов (рис. 11, б).

Новую связь NO можно рассматривать как одновременное проявление двух видов связи – частично ковалентной (за счет обобществленной пары электронов) и частично ионной (за счет взаимодействия противоположных зарядов). Такую связь называют также семиполярной связью (от англ. *semi* – наполовину) и обозначают стрелкой, указывающей направление передачи электронов:



Информационные источники:

1. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с. — Режим доступа: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2019/m075.pdf> (контент).

Лекция 3. Основы теории строения органических соединений

3.1. Свойства ковалентной связи

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью, полярностью, направленностью.

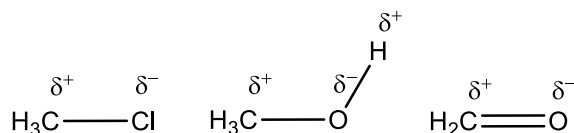
3.1.1. Насыщаемость и полярность ковалентной связи

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

Полярность ковалентной связи

В большинстве случаев два ядра, связанные ковалентной связью, владеют общими электронами не в равной степени: плотность электронного облака вокруг одного ядра, больше, чем вокруг другого. Таким образом, один конец связи является относительно отрицательным, а другой – относительно положительным. Про такую связь говорят, что она **полярна** или обладает полярностью.

Для обозначения полярности используют символы δ^+ (дэльта плюс) и δ^- (дэльта минус), которые показывают **частичный** положительный и отрицательный заряды, например:



полярные ковалентные связи

Ковалентная связь будет полярной, если связанные атомы по-разному притягивают электроны, т.е. отличаются по своей **электроотрицательности**.

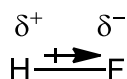
Термин электроотрицательность (χ^{II}) впервые ввел Лайнус Карл Полинг и определил его как «способность атома в молекуле оттягивать электроны на себя». По Полингу электроотрицательность – свойство атома, а не связи, причем атома в молекуле, а не фундаментальное свойство атома. Ниже представлена шкала величин электроотрицательности Полинга (χ^{II})² для некоторых элементов:

Атом	Na	Mg	Si	B	P	H	C	S	N	Cl	O
χ^{II}	0.9	1.2	1.9	2.0	2.2	2.2	2.5	2.6	3.0	3.2	3.4

Чем больше величина χ^{II} , тем выше способность атома оттягивать на себя электроны.

Мерой полярности связи является **дипольный момент связи** (μ), Д (D) дебай.

Дипольный момент обозначается стрелкой, направленной к наиболее электроотрицательному атому (рис. 12).



$$\mu = 1.75 \text{ Д}$$

Рис. 12. Дипольный момент и распределение электронной плотности в молекуле фтористого водорода

Дипольный момент связи – векторная величина, характеризующая степень смещения плотности связи к одному из атомов.

Дипольный момент связи равен величине частичного заряда на связанных атомах, умноженный на расстояние между ними:

$$\mu = e \cdot l,$$

где e – величина заряда; l – длина связи.

$$1\text{Д} = 3,33564 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

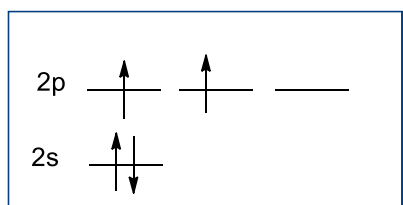
Ниже приведены средние значения дипольных моментов для некоторых распространенных типов связей:

Связь	H ₃ C-CH ₃	C-Cl	C-Br	C-N	C-O	C=O
D	0	1.9	1.8	1.0	1.2	2.7

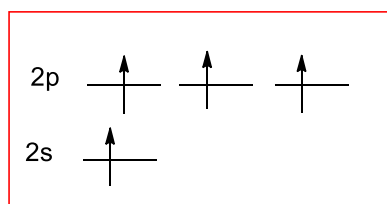
Полярность ковалентной связи оказывает огромное влияние на химическое поведение органических молекул. Полярность молекулы органического соединения во многом определяет его практическую значимость, а кроме того, косвенно подтверждает пространственное строение его молекулы.

3.1.2. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации орбиталей

Разберемся на примере молекулы метана CH₄. Ниже изображено распределение электронов внешнего энергетического уровня атома углерода в основном и возбужденном состояниях:



основное состояние



возбужденное состояние

В возбужденном состоянии атом углерода обладает четырьмя неспаренными электронами: одним s-электроном и тремя p-электронами. Можно было бы ожидать, что в возбужденном состоянии атом углерода будет давать три связи, направленные под углом 90° друг к другу (p-электроны), и одну связь, образованную s-электроном, направление которой может быть произвольным, поскольку s-орбиталь имеет осевую симметрию (см. рис. 6). Однако в действительности это не так! *Все связи атома углерода направлены к вершинам правильного тетраэдра и угол между ними составляет 109,5°.*

Теоретическое объяснение этого и подобным фактам было предложено Джоном Кларком Слейтером и Л. К. Полингом, оно вошло в теорию ВС как концепция **гибридизации орбиталей**.

Слейтер и Полинг показали, что при качественном рассмотрении и расчете химической связи несколько различных орбиталей, не очень сильно различающихся по энергиям, можно заменить тем же числом одинаковых орбиталей, называемых гибри-

ными. Волновая функция гибридных орбиталей составляется из волновых функций валентных электронов, умноженных на некоторые коэффициенты.

Гибридные волновые функции имеют небольшое значение по одну сторону от ядра, и большее – по другую. Гибридная орбиталь, таким образом, сильно вытянута в одну сторону от ядра. Важно, что при гибридизации атомные орбитали выравниваются по энергиям (рис. 13). Собственно, термин «гибридизация» означает «смешение».

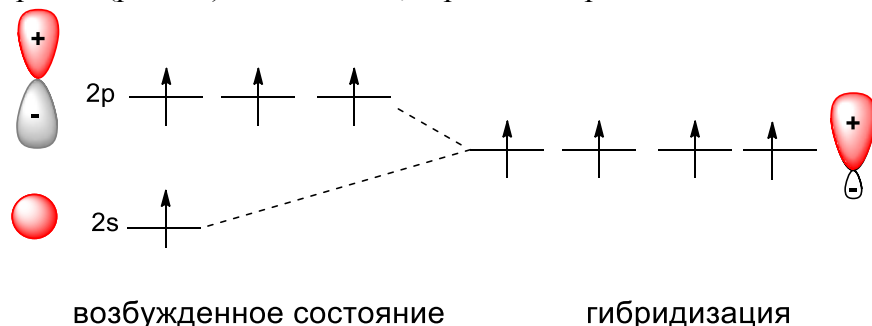


Рис. 13. Схема гибридизации s- и p-орбиталей атома углерода.

Гибридизация орбиталей — гипотетический процесс смешения разных (s, p, d) орбиталей центрального атома многоатомной молекулы с возникновением того же числа орбиталей, эквивалентных по своим характеристикам.

Области перекрытия гибридных орбиталей («положительные» доли) располагаются в пространстве на максимальном расстоянии друг от друга. Такое расположение в пространстве обеспечивает более полное перекрытие гибридных АО углерода с орбиталями соседних атомов в молекуле.

Энергия, выделяющаяся при образовании связи с участием гибридных АО, компенсирует затраты энергии на перевод атома углерода из основного состояния в возбужденное и на сам процесс гибридизации.

В молекуле метана все четыре гибридные орбитали располагаются по отношению друг к другу под углом 109.5° и направлены к вершинам воображаемого правильного тетраэдра (рис 14).

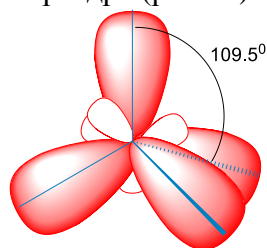


Рис. 14. Расположение в пространстве гибридных орбиталей атома углерода в молекуле метана (орбитали атомов водорода не показаны).

Тип гибридизации, при котором выравниваются по энергиям одна s-орбиталь и три p-орбитали называется sp^3 -гибридизация.

Гибридизация орбиталей валентных электронов характерна не только для атома углерода. Так, в sp^3 -гибридном состоянии находятся орбитали азота, кислорода при образовании одинарных связей с орбиталями других атомов:



Такой тип гибридизации характерен также и для анионов типа: **R₃C⁻, RO⁻.**

Все атомы, находящиеся в sp^3 -гибридном состоянии, образуют связи, относящиеся к типу σ -связей.

Возможны ситуации, когда не все р-орбитали атома углерода участвуют в процессе гибридизации (sp^2 - и sp -гибридизация) (рис. 15, 17).

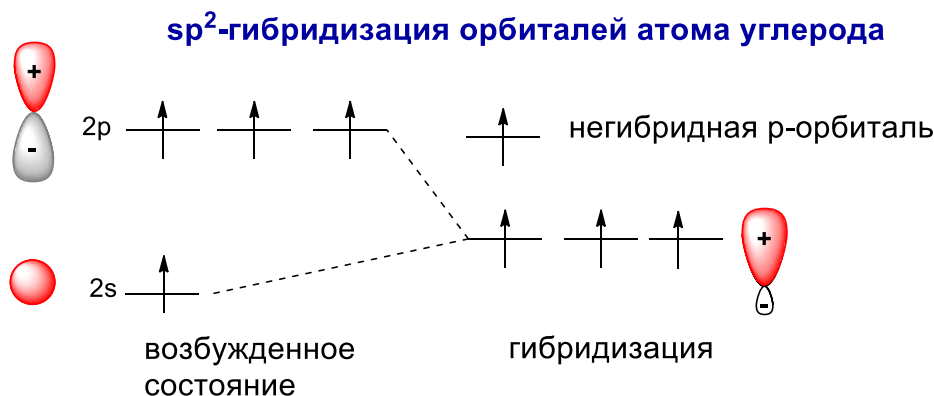


Рис. 15. Схема sp^2 -гибридизации орбиталей атома углерода.

Три гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости и максимально удалены друг от друга (направлены к вершинам треугольника, угол между ними составляет 120°). Оставшаяся негибридная р-орбиталь расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей.

Атом, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации способен образовывать с другим атомом **двойную связь** ($Y=X$). Одна связь – σ -связь (образована гибридной sp^2 -орбиталью), вторая связь образуется при перекрывании негибридной р-орбитали и отвечает типу π -связи (рис. 16).

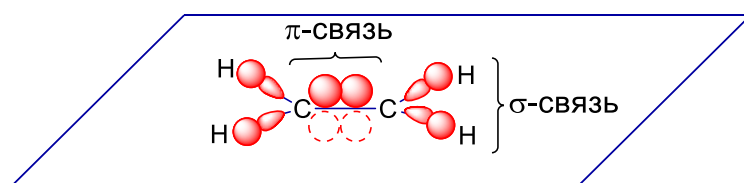


Рис. 16. Образование σ - и π -связей в молекуле этилена.

sp^2 -Гибридизация характерна и для других атомов (выделены красным цветом): **$H_2C=CH_2$, $H_2C=CHR$, $R_2C=N-R$, $R_2C=O$, $R-N=O$.**

Такой тип гибридизации характерен также и для катионов типа: **R_3C^+** и свободных радикалов **$R_3C\cdot$** .

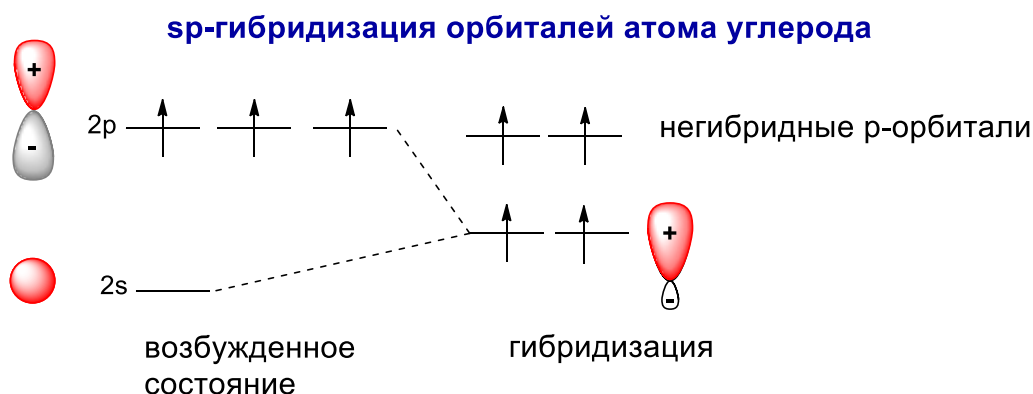


Рис. 17. Схема *sp*-гибридизации орбиталей атома углерода.

В случае *sp*-гибридизации негибридными остаются две *p*-орбитали, расположенные по отношению друг к другу под углом 90° . Две гибридные *sp*-орбитали располагаются под углом 180° (максимально удалены друг от друга). Плоскости гибридных и негибридных орбиталей – перпендикулярны друг другу. При перекрывании одной *sp*-орбитали и двух негибридных *p*-орбиталей с орбиталями другого атома образуется **тройная связь**. Ниже приведен пример соединений, в молекуле которых есть атом, находящийся в *sp*-гибридном состоянии (выделены красным цветом): **HC≡CH**, **RC≡CH**, **RC≡N**, **R₂C=C=CR₂**.

Таким образом, атомные орбитали могут смешиваться, давая гибридные орбитали. Каждому набору гибридных орбиталей соответствует определенный способ их пространственной ориентации:

- sp* линейный
- sp²* к вершинам треугольника
- sp³* к вершинам тетраэдра

Для описания пространственного строения молекул, **геометрии молекулы**, используют такие характеристики, как **валентный угол** и **длина связи**.

Длина связи (*d*) – среднее расстояние между ядрами двух ковалентно связанных атомов.

Длину связи измеряют в нм или ангстремах (Å). При неизменном валентном состоянии межъядерное расстояние для данного типа связи практически постоянно в различных соединениях. Так, во всех алифатических соединениях *d*(C-C) лежит в пределах от 1.54 до 1.58 Å.

Валентный угол – угол между двумя связями одного атома.

Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи.

В настоящее время длину связи и валентные углы определяют экспериментально с высокой точностью. Основным методом для этих целей служит рентгеноструктурный анализ кристалла (X-Ray).

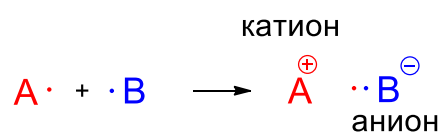
Таким образом, пространственное строение молекулы органического соединения является результатом стремления атомов так расположиться в пространстве, чтобы это привело к наиболее полному перекрыванию орбиталей и, следовательно, к образованию более прочной связи. Поскольку образование связи приводит к выделению энергии, можно сделать следующее общее заключение: пространственное строение молеку-

лы (а значит направленность ковалентной связи) определяется стремлением системы занять наиболее выгодное энергетическое состояние.

3.3. Ионная связь

Ионную связь можно рассматривать как крайний случай полярной ковалентной связи, когда взаимодействующие атомы *значительно различаются по электроотрицательности* (>1,5 по шкале Полинга).

В результате ионного взаимодействия пара валентных электронов полностью смещается к атому с большей электроотрицательностью. Этот атом приобретает отрицательный заряд и превращается в анион. Другой атом, лишившись своего электрона, образует катион:

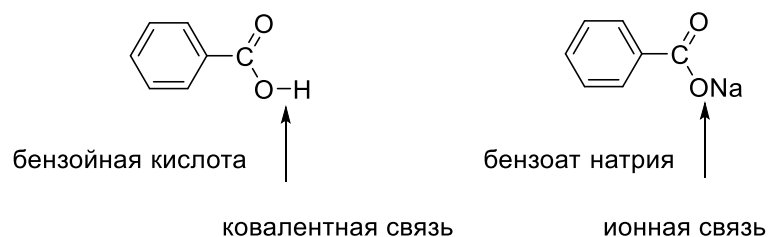


При этом внешние электронные оболочки обоих атомов принимают конфигурацию идеальных газов.

В отличие от ковалентной связи ионная связь не обладает насыщенностью, не имеет направленности и повышенной электронной плотности в области связывания. Каждый ион окружен сферическим электрическим полем, действующим на любой другой ион вне зависимости от места его расположения.

Таким образом, **ионная химическая связь** – это электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении.

На схемах ионная связь, как правило, не обозначается: атомы, связанные ионной связью, пишутся рядом:



Тем не менее чисто ионной связи не существует, всегда ведут речь о степени ионности. В табл. 2 представлены данные о степени ионности связи углерод-металл в металлорганических соединениях.

Таблица 2

Степень ионного характера некоторых связей C-M

C вязь C-M	Разность электроотрицательности	Степень ионного характера*
C -Li	$2,5 - 1,0 = 1,5$	60
C -Mg	$2,5 - 1,2 = 1,3$	52
C -Al	$2,5 - 1,5 = 1,0$	40

$\overset{C}{-Zn}$	$2,5 - 1,6 = 0,9$	36
$\overset{C}{-Sn}$	$2,5 - 1,8 = 0,7$	28
$\overset{C}{-Cu}$	$2,5 - 1,9 = 0,6$	24
$\overset{C}{-Hg}$	$2,5 - 1,9 = 0,6$	24

*Степень ионного характера = $(\chi^{\text{П}}_{\text{C}} - \chi^{\text{П}}_{\text{M}}) / \chi^{\text{П}}_{\text{C}} \times 100$.

Информационные источники:

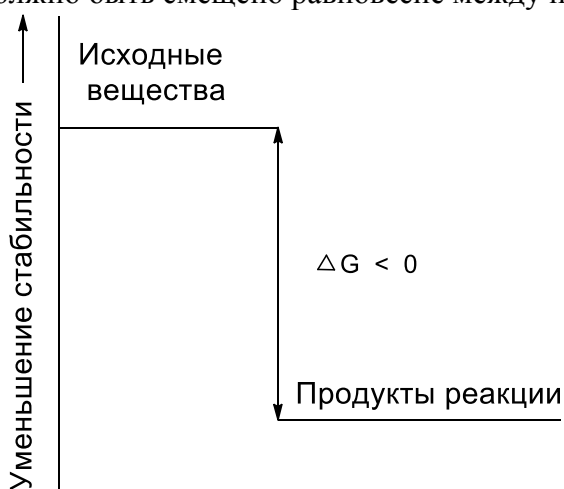
1. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с. — Режим доступа: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2019/m075.pdf> (контент).
2. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : учебное пособие / И. В. Боровлев. — 2-е изд. (эл.). — Москва : Лаборатория знаний, 2013. — 359 с. — ISBN 978-5-9963-2222-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4362> (дата обращения: 20.06.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

Лекция 4. Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций

Реакционная способность характеризует активность молекулы в том или ином химическом процессе.

Реакционную способность можно оценить качественно и количественно через константу скорости реакции, проведя ряд необходимых кинетических измерений или, используя теоретические методы (квантово-механические, корреляционные уравнения и др.), определив энергию активации процесса.

Любая химическая реакция – это, прежде всего, изменение энергии. Поскольку любая система стремится к наиболее устойчивому состоянию, можно ожидать, что чем более устойчивы продукты реакции по сравнению с исходными веществами, тем сильнее должно быть смещено равновесие между ними в сторону продуктов (рис. 18).



Альберт Бирштадт
"Водопад Миннехаха", 1866
Художественный музей
Крайслер, Норфолк

Рис. 18. Самопроизвольный химический процесс

В поисках условий, отвечающих наибольшей устойчивости, система всегда стремится к минимальному значению энергии (т. е. к минимуму энтальпии H) и к максимально возможной в данных условиях степени разупорядоченности (т. е. к максимуму энтропии S). Таким образом, условия, отвечающие относительной устойчивости системы, должны определяться компромиссом между значениями H и S . Величиной, выражающей результат такого компромисса, является свободная энергия Гиббса (G).

Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) указывает на принципиальную возможность протекания химической реакции в данных условиях:

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

где ΔH – энтальпия реакции; ΔS – энтропия реакции; T – температура

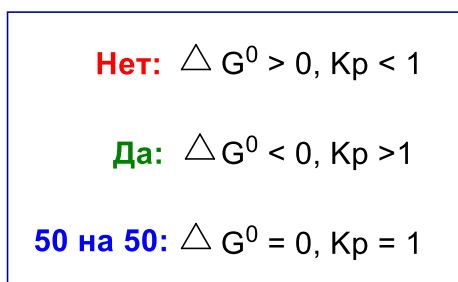
Стандартное изменение свободной энергии, сопровождающее переход исходных веществ в продукты реакции, ΔG° (ΔG° – характеризует изменение свободной энергии в стандартных условиях, а именно в расчете на 1 моль при давлении 1 атм), связано с величиной константы равновесия K для данной реакции уравнением

$$\Delta G^\circ = 2,303RT \lg K.$$

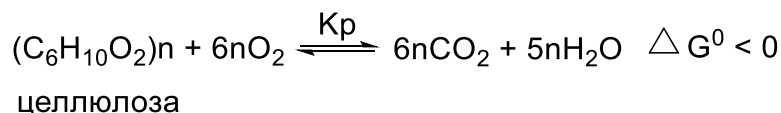
Это уравнение показывает, что чем сильнее уменьшается значение свободной энергии (отрицательное значение ΔG°) при переходе от исходных веществ к продуктам реакции, тем больше величина K и тем, следовательно, выше равновесная концентрация продуктов реакции (равновесие сминуто вправо). Для реакции, при

которой $\Delta G^\circ = 0$, константа равновесия равна 1, то есть в процессе такой реакции исходные вещества могут превратиться в продукты не более чем на 50 %.

Итак, ответ на вопрос «Возможно ли протекание химической реакции?»:



Ниже представлена реакция горения целлюлозы. Изменение стандартной свободной энергии этого процесса – большая отрицательная величина, следовательно, реакция может протекать в стандартных условиях.



Однако наш собственный повседневный опыт говорит об обратном – нет, не может. Иначе книги, которые мы читаем, бумага, на которой мы пишем, на наших глазах превращались бы в CO_2 и H_2O !

Отрицательное значение ΔG является необходимым, но недостаточным условием протекания химической реакции.

Для того чтобы реакция произошла, реагирующие молекулы должны обладать некой избыточной энергией – свободной энергией активации $\Delta G^\#$ (энергия Гиббса активации). На рис. 19 изображен профиль свободной энергии реакции $A + B \rightarrow C$.

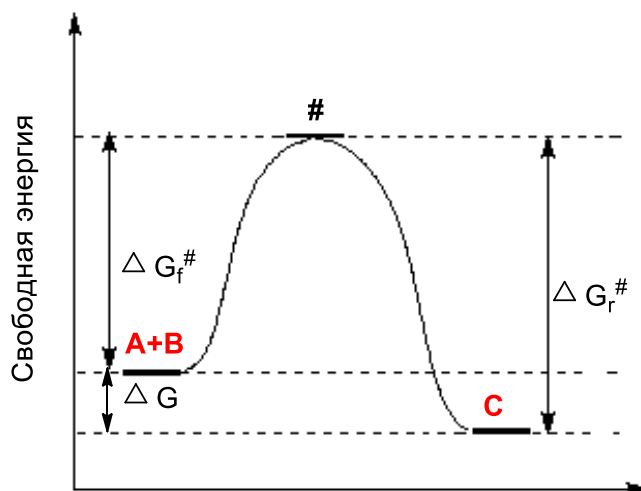


Рис. 19. Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой интермедиат не образуется. Продукты обладают меньшей свободной энергией, чем реагенты

Величина $\Delta G_f^\#$ означает свободную энергию активации прямой реакции. Если реакция обратима, величина $\Delta G_r^\#$ должна быть больше величины $\Delta G_f^\#$, так как представляет собой сумму последней и величины ΔG . Когда реакция между молекулами А и В

приближается к точке, соответствующей вершине кривой, положение ядер и электронов описывают с помощью термина «переходное состояние» и обозначают символом «#».

Переходное состояние характеризуется определенной геометрией и определенным распределением зарядов, при этом оно существует очень короткий промежуток времени. Всю систему в этот момент называют активированным комплексом. Исходные вещества и активированный комплекс находятся в равновесии, которое характеризуется константой равновесия ($K^\#$). Полагают, что все активированные комплексы превращаются в продукт с одинаковой скоростью, так что константа скорости зависит только от положения равновесия между исходными веществами и активированным комплексом, т. е. от величины $K^\#$, которая связана с величиной $\Delta G^\#$ уравнением

$$\Delta G^\# = -2,3RT \lg K^\#.$$

Таким образом, чем больше величина $\Delta G^\#$, тем меньше константа скорости реакции, а значит, меньше скорость процесса.

Подобно ΔG , величина $\Delta G^\#$ состоит из энтальпийного и энтропийного членов:

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \cdot \Delta S^\#,$$

где $\Delta H^\#$ – энтальпия активации (разность энергий исходных соединений и переходного состояния); $\Delta S^\#$ – энтропия активации (разность энтропий исходного соединения и переходного состояния).

Однако все сказанное пока не приблизило нас к пониманию того, как реакционная способность органической молекулы зависит от ее строения. Внесем некоторые уточнения.

На рис. 20 был представлен энергетический профиль реакции, в которой молекулы исходных веществ А и В, достигнув переходного состояния, превращались в продукт реакции С. Такие реакции называются одностадийными. Однако большинство органических реакций представляют собой многостадийные процессы, т. е. они протекают через ряд последовательных элементарных реакций (стадий). Каждая из элементарных реакций многостадийного процесса характеризуется своей свободной энергией активации.

Лимитирующая стадия – элементарная реакция многостадийного процесса, характеризующаяся наибольшей свободной энергией активации.

Скорость лимитирующей стадии определяет скорость и закономерности всего многостадийного процесса. На рис. 21 представлена диаграмма свободной энергии для двухстадийной реакции.

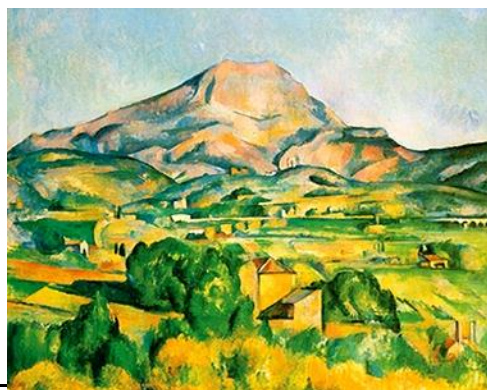
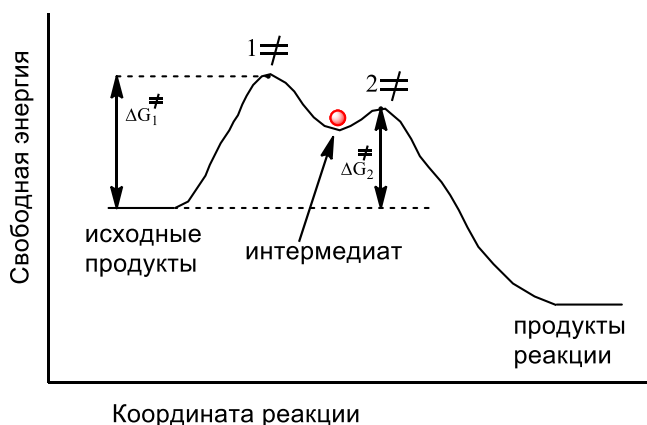


Рис. 21. Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой образуется интермедиат

Поль Сезанн "Гора Сент-Виктуар", 1885-1895. Фонд Барнса, Мерин, штат Пенсильвания

Процесс характеризуется образованием двух переходных состояний (1#, 2#). Первая стадия, ведущая к образованию переходного состояния 1#, является лимитирующей ($\Delta G_1^\ddagger > \Delta G_2^\ddagger$). Остановимся на детальном рассмотрении лимитирующей стадии, поскольку, как указывалось выше, именно она определяет скорость всего процесса.

Молекулы исходных продуктов, обладая избыточной энергией (ΔG_1^\ddagger), преодолевают энергетический барьер, достигают переходного состояния (1#), которое далее превращается в «продукт» этой элементарной стадии – промежуточное соединение, называемое интермедиатом.

Интермедиат – частица, промежуточно образующаяся при превращении исходных веществ в продукты реакции.

В отличие от переходного состояния, интермедиаты относительно более долгоживущие образования, их существование можно зафиксировать экспериментально и, более того, установить строение.

Джорджем Хэммондом был сформулирован постулат: геометрия переходного состояния похожа на геометрию тех веществ, которым оно ближе по свободной энергии.

В рассматриваемом случае переходное состояние по энергии ближе всего к интермедиату. Согласно постулату Хэммонда его строение должно быть похоже на строение интермедиата. Следовательно, если устойчив интермедиат, устойчиво и переходное состояние, ведущее к этому интермедиату! Поскольку свободная энергия активации есть – это разница между энергией образования исходных продуктов и энергией образования переходного состояния ($\Delta G_{\text{переходного состояния}} - \Delta G_{\text{исходные продукты}}$) (см. рис. 19), можно сделать важный вывод:

чем более устойчиво переходное состояние лимитирующей стадии, тем меньше энергия активации (переходное состояние быстрее образуется!), и тем больше константа скорости лимитирующей стадии, а значит, выше скорость всего процесса!

Верен и обратный вывод: чем менее устойчиво переходное состояние, тем больше энергия активации и меньше константа скорости реакции.

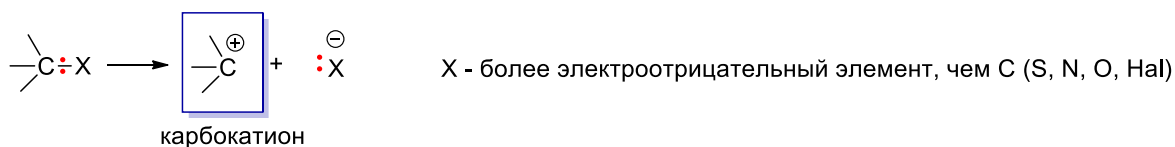
Интермедиаты органических реакций

Интермедиаты образуются в результате распада переходного состояния, т. е. в результате разрыва или образования химической связи. Учитывая, что ковалентная связь образована парой «валентных» электронов, можно представить несколько направлений разрыва связи (на примере связи с атомом углерода).

Интермедиаты, образующиеся при гетеролитическом разрыве химической связи (карбокатионы, карбоанионы)

Образование карбокатионов

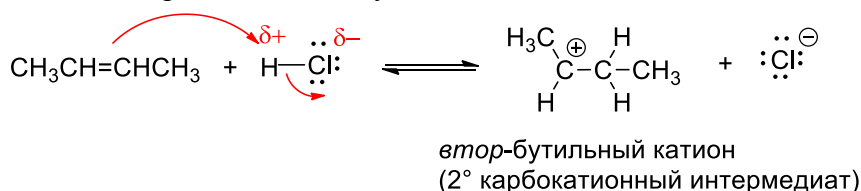
Связь C-X разрывается гетеролитически, т. е. таким образом, что общая пара электронов достается только одному из атомов этой связи. В случае, когда общая пара электронов осталась у атома X, атом углерода, «отдав» свой электрон, превращается в положительно заряженную частицу (катион), которая имеет название «карбокатион»:



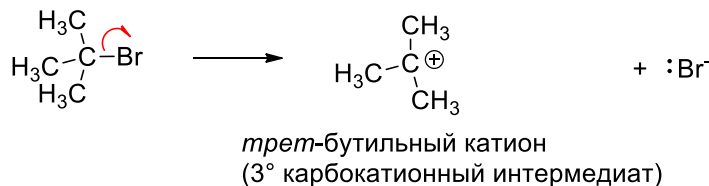
Карбокатион (карбениевый ион) – это интермедиат, у которого атом углерода имеет три ковалентные связи и положительный заряд R_3C^+ .

Способы образования карбокатионов

1. Присоединение протона к одному из атомов ненасыщенной системы:



2. Прямой гетеролитический разрыв связи C-X:

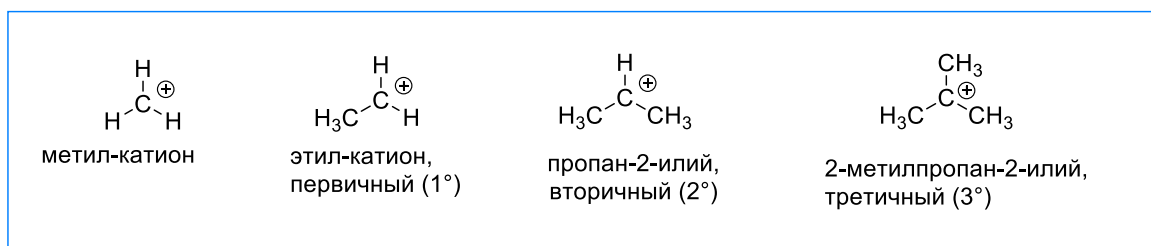


Названия карбокатионов производят из названий соответствующих им алкильных радикалов с добавлением ...илий или называют ...ил-катион.

Например:

- CH_3^+ – метил-катион, метилий;
- $CH_3CH_2^+$ – этил-катион, этилий;
- $(CH_3)_2CH^+$ – пропан-2-илий;
- $(CH_3)_3C^+$ – 2-метилпропан-2-илий;
- $CH_2=CH-CH_2^+$ – аллилий; аллильный катион;
- $PhCH_2^+$ – фенилметилий, бензильный катион.

В зависимости от того, на каком атоме углерода (первичном, вторичном, третичном) образуется положительный заряд, различают соответственно первичные, вторичные и третичные карбокатионы:



Атом углерода карбокатиона находится в состоянии sp^2 -гибридизации, имеет плоское строение (рис. 22).

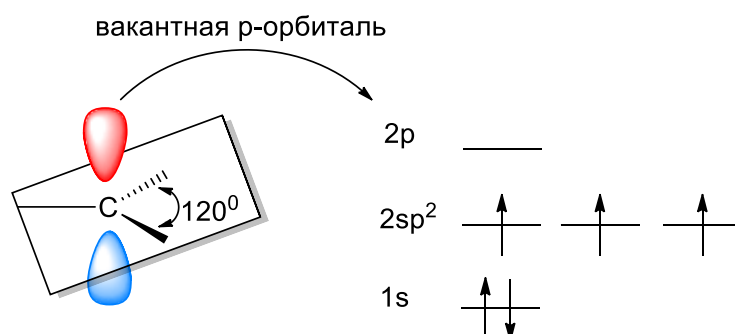


Рис. 22. Строение карбокатиона

В результате экспериментальных и теоретических исследований установлен ряд стабильности карбокатионов (рис. 23). При этом алли-катион $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ и бензил-катион $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ характеризуются значительно более высокой стабильностью, чем простые алкильные карбокатионы.

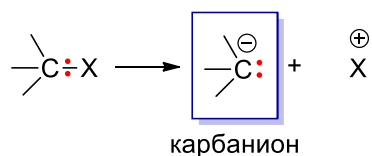


Рис. 23. Ряд относительной устойчивости карбокатионов.

Факторы, влияющие на стабильность карбокатионов, будут рассмотрены в теме «Электронные эффекты заместителей».

Образование карбанионов

Гетеролиз связи С-Х может протекать и таким образом, что общая электронная пара достается атому углерода. В этом случае образуется анион, имеющий название **карбанион**:

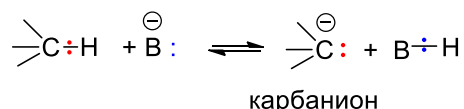


X - менее электроотрицательный элемент, чем C (H, Na, Li, Mg, Zn, Al)

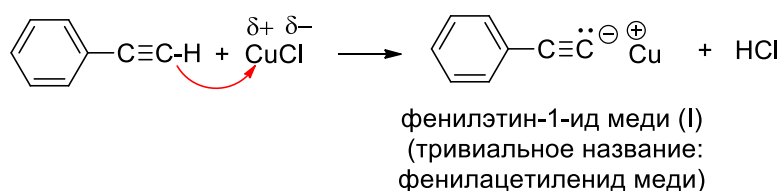
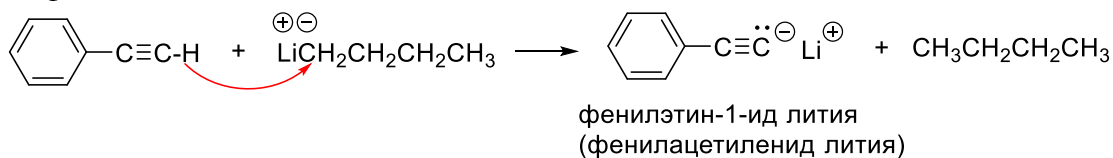
Карбанион – это интермедиат, в котором атом углерода трехвалентен и несет отрицательный заряд за счет наличия неподеленной электронной пары.

Способы образования карбанионов

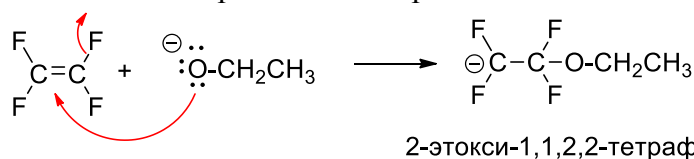
1. Карбанионы образуются при диссоциации С-Н-связей под действием очень сильных оснований B^- . Обычно равновесие этих реакций сильно сдвинуто влево:



Группа, которая была связана с атомом углерода, уходит без электронной пары, например, в реакции фенилацетилена с *n*-бутиллитием. Продуктом этого превращения является фенилацетиленид лития:



2. Отрицательный ион может присоединяться к двойной или тройной углеродной связи с образованием карбанионов:



Название карбанионов получают от названия соответствующего алкана с добавлением суффикса ...ид или называют ...ил-анионами. Например:



Атом углерода карбаниона находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Карбанион имеет пирамидальное строение: угол между связями и занятой орбиталью близок к 109° (рис. 24).

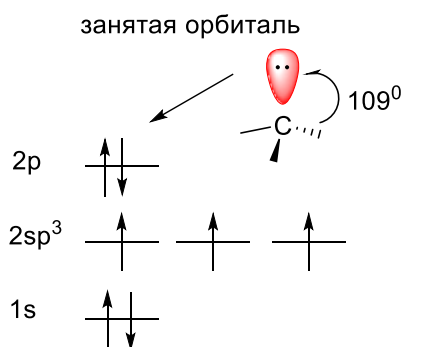
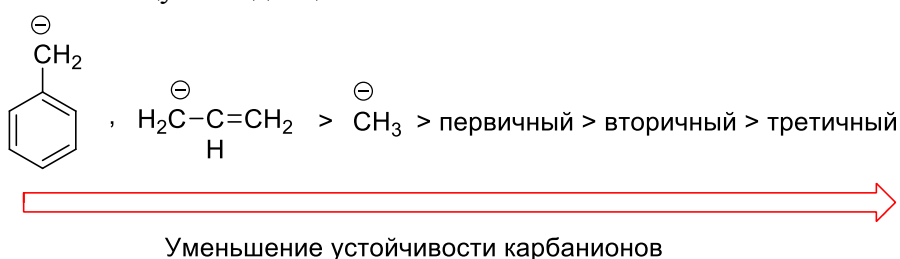


Рис. 24. Строение карбаниона

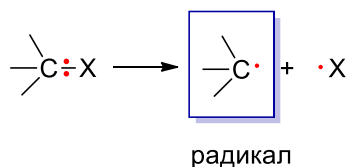
Вопрос об устойчивости карбанионов требует отдельных обсуждений. Здесь покажем лишь общую тенденцию:



Интермедиаты, образующиеся при гомолитическом разрыве химической связи.

Образование радикалов

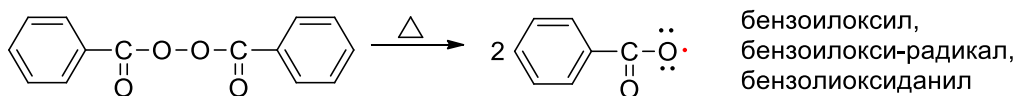
В результате гомолитического разрыва связи каждому из атомов достается по одному электрону. В результате образуются электронейтральные частицы – радикалы (реальные свободные радикалы):



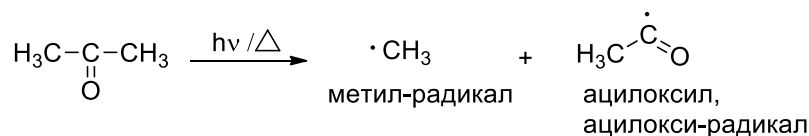
Свободный радикал – это интермедиат, в котором атом углерода трехвалентен и несет один «неспаренный» электрон. В отличие от карбокатионов и карбанионов свободные радикалы электронейтральны.

Способы получения свободных радикалов

1. Термическое расщепление:



2. Фотохимическое расщепление:



Свободные радикалы, подобно карбокатионам, имеют атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации (рис. 25).

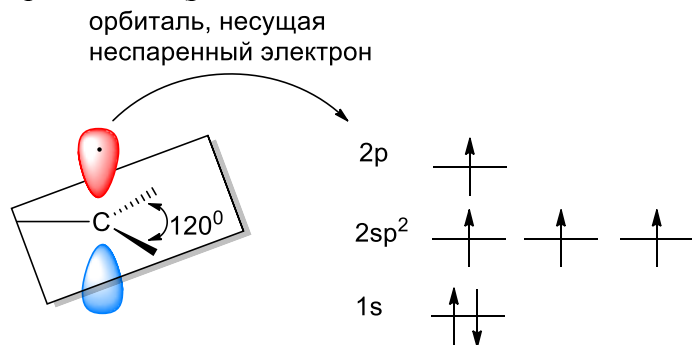
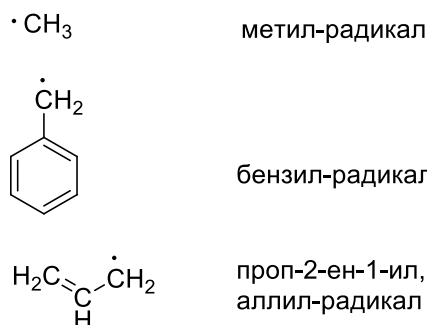


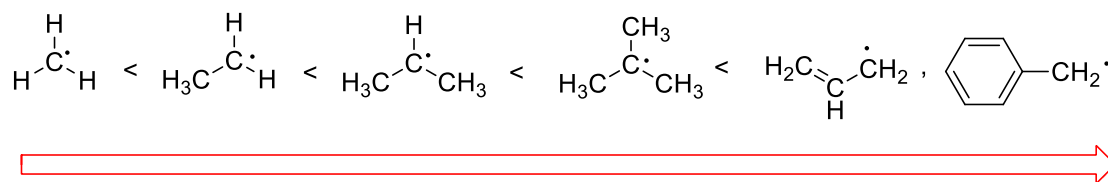
Рис. 25. Структура свободных радикалов

Названия свободных радикалов, не имеющих в составе гетероатомов (N, S, O), строятся из названия углеводорода с добавлением суффикса ...ил или с помощью традиционных обозначений групп с добавлением слова «радикал».

Например:



По устойчивости простые алкильные радикалы могут быть расположены в ряд, идентичный устойчивости соответствующих карбокатионов (рис. 26). Аллил- и бензил-радикалы характеризуются значительно более высокой стабильностью.



Увеличение относительной стабильности свободных радикалов

Рис. 26. Ряд относительной устойчивости свободных радикалов

Объяснение устойчивости свободных радикалов будет дано в теме «Электронные эффекты заместителей».

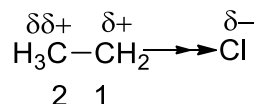
Информационные источники:

1. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с.

Лекция 5. Электронные эффекты заместителей

5.1. Индуктивный (индукционный) эффект (I+, I-)

Индуктивный (индукционный) эффект связан с различием в электроотрицательности атомов, входящих в структуру молекулы. Так, связь С-С в этане неполярна, так как она соединяет два эквивалентных атома углерода, однако в хлорэтане (СН₃СН₂Сl) связь С-С поляризована, благодаря наличию электроотрицательного атома хлора:



Некоторое понижение электронной плотности у атома С(1), находящегося рядом с более электроотрицательным хлором, частично компенсируется смещением в его сторону электронов С-С-связи, что приводит к ее поляризации и возникновению частичного положительного заряда на атоме С(2).

Индуктивный эффект – это смещение электронной плотности вдоль σ-связей.

Индуктивный эффект на схемах обозначают стрелкой, направленной по оси связи: \longrightarrow .

Индуктивный эффект с ростом насыщенной углеводородной цепи склонен к затуханию. Например, в более насыщенной углеводородной цепи, С-С-С-С→Сl, такое смещение электронной плотности трудно заметить уже после атома С-2.

В рассмотренном случае хлор является **электроноакцептором**, проявляя отрицательный индуктивный эффект (-I).

Большинство атомов и групп, связанных с углеродом, оказывают такого же рода индуктивное влияние в том же направлении, что и атом хлора, т. е. являются электроноакцепторами (табл. 3).

Электронодонорными (I+) группами являются все алкильные группы, металлы и анионы (табл. 2.1).

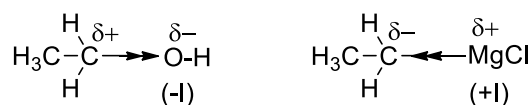
Таблица 3

Индуктивные эффекты для различных групп

-I	+I
Галогены: -F, -Cl, -Br, -I -OH, OR, -NH ₂ , NR ₂ , -NO ₂ , -C≡N, -C(R)=O, -COOH, -SH, -SR, -SO ₃ H, -CH ₂ Cl, -CHCl ₂ , -CCl ₃ , -CH=CH ₂ , -C≡CH, -C ₆ H ₅	Металлы: -Na, -Li, -MgX и т. п., -CH ₃ , C ₂ H ₅ и др. алкильные группы, - O ⁻ , -NH ⁻

Водороду в качестве заместителя приписано отсутствие какого-либо индуктивного эффекта, т. е. положительный или отрицательный индуктивный эффект оценивается относительно водорода.

Таким образом, электроноакцепторы смещают на себя электронную плотность, а электронодоноры – от себя.

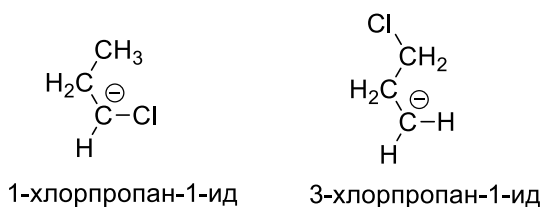


В результате на электроноакцепторе формируется частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме, связанном с электроноакцептором, – частичный положительный заряд (δ^+).

Любые индуктивные эффекты приводят к поляризации молекулы в ее основном состоянии и поэтому изменяют физические характеристики соединения, в частности его дипольный момент. Кроме того, неравномерное распределение электронной плотности обуславливает возникновение в молекуле потенциальных реакционных центров с повышенной или пониженной электронной плотностью, что сказывается на характере химического поведения молекулы.

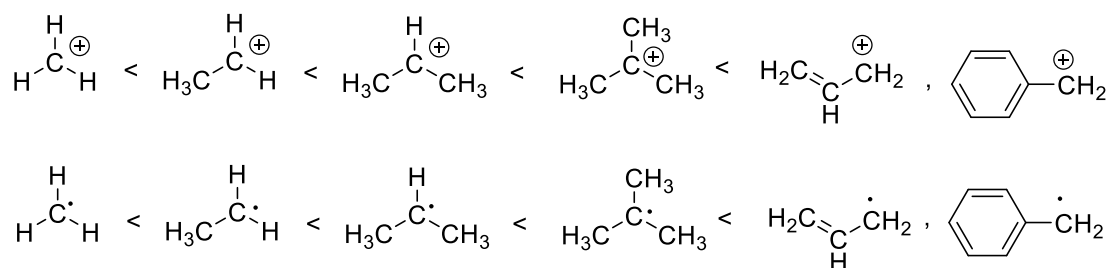
Однако наиболее сильное проявление индуктивного эффекта наблюдается в интермедиатах, поскольку смещение электронной плотности в этом случае приводит к более ощутимым последствиям – снижению или повышению внутренней энергии интермедиата. Другими словами, индуктивный эффект – один из факторов, влияющих на стабильность интермедиатов.

В общем случае карбанионы стабилизируются электроноакцепторами. Все электронодефицитные интермедиаты (карбокатионы, радикалы) стабилизируются электронодонорами.

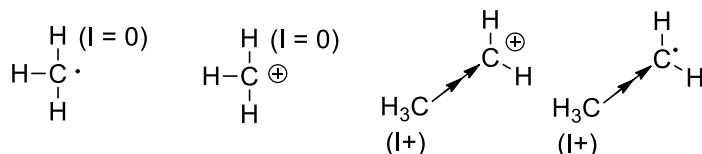


Из двух представленных анионов более стабильным является 1-хлорпропан-1-ид. Большая стабильность достигается за счет электроноакцепторного влияния хлора, непосредственно связанного с карбанионным центром.

Рассмотрим уже известные нам ряды относительной устойчивости карбокатионов и свободных радикалов.



Увеличение стабильности алкильных карбокатионов и свободных радикалов в ряду от первичных к третичным интермедиатам обусловлено положительным индуктивным влиянием алкильных групп, связанных с катионным (радикальным) центром:



При этом наибольшее стабилизирующее влияние алкильных групп проявляется в случае третичных интермедиатов: катионный (радикальный) центр с пониженной электронной плотностью связан с тремя электронодонорными заместителями. Выравнивание электронной плотности реализуется в большей степени, чем в случае вторичных и первичных интермедиатов.

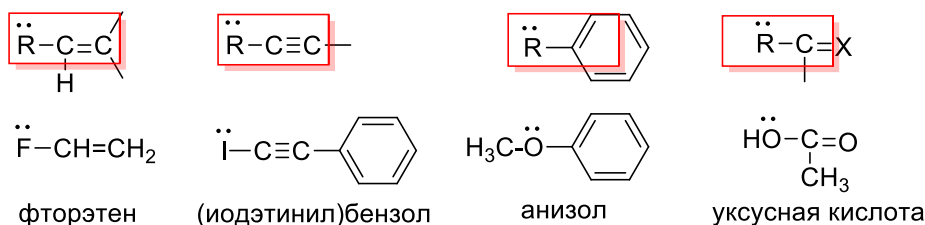
А теперь обратим внимание на два последних интермедиата в каждом ряду: аллил-катион, аллил-радикал и бензил-катион, бензил-радикал. Ненасыщенные углеводородные заместители проявляют отрицательный индуктивный эффект (см. табл. 3). В таком случае указанные интермедиаты должны быть менее стабильными, чем рассмотренные уже алкильные катионы и радикалы, что противоречит экспериментальным данным!

Оказывается, заместители одновременно могут проявлять несколько электронных эффектов. В рассматриваемом случае аллильный и бензильный заместители по отношению к реакционному центру проявляют не только индукционный, но еще и мезомерный эффект.

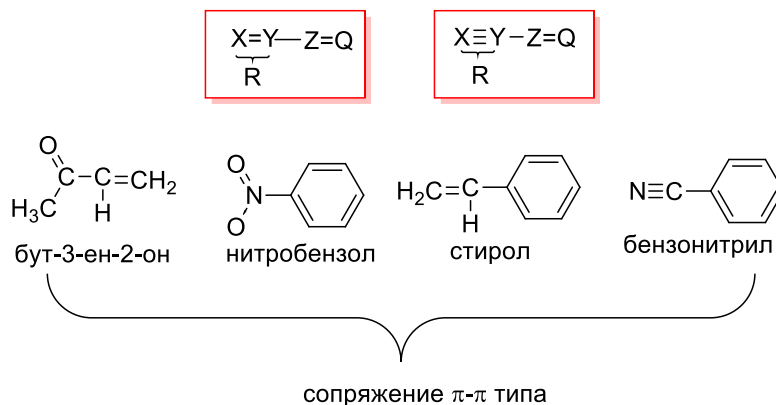
5.2. Мезомерный (резонансный) эффект (M+, M-)

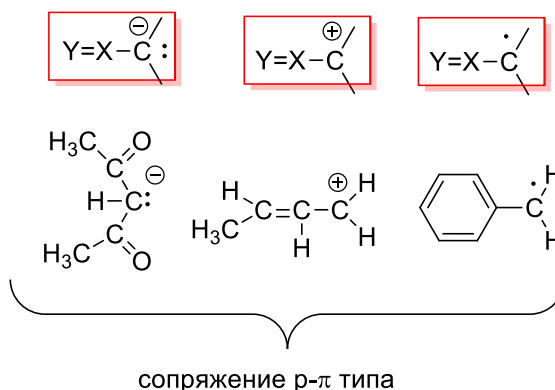
Мезомерный, или резонансный, эффект заместителя проявляется только в тех молекулах, где есть возможность *сопряжения* одной части молекулы, назовем ее заместитель *R*, с оставшейся частью молекулы *X*. Сопряжение происходит с участием *p*- или *n*-орбиталей, т. е. если заместитель *R* связан с *sp*²- или *sp*-гибридизованным атомом углерода в следующих структурах:

1) заместитель, имеющий *n* орбиталь с неподеленной электронной парой, соединен с непредельными группами (сопряжение *n-π*-типа)



2) заместитель, представляющий собой непредельную группу, соединен с другими непредельными группами (сопряжение *π-π*-типа) либо с катионным, анионным или радикальным центром (сопряжение *p-π*-типа)





Во всех случаях происходит смещение относительно подвижных n - или p -электронов молекулы от заместителя (электронодонор, +M) или в сторону заместителя (электроноакцептор, -M) (табл. 4).

Таблица 4

Группы, проявляющие +M- и -M-эффекты

-M-группы (сопряжение π - π)	+M-группы (сопряжение p - π)
-NO ₂ , -C(R)=O, -COOH, -C≡N, -SO ₃ H, CONH ₂ ,	-F, -Cl, -Br, -I, -O ⁻ , -OH, -OR, -NH ₂ , -NR ₂ , -S ⁻ , -SH, -SR

Мезомерные эффекты изображают с помощью «изогнутых стрелок» и «резонансных структур» (рис. 27). При этом изогнутыми стрелками показывают смещение электронной плотности (перемещение электронов), а результат смещения электронной плотности изображают резонансными структурами, которые разделяют между собой стрелками « \leftrightarrow ». В результате проявления мезомерных эффектов происходит перераспределение электронной плотности: атомы в молекулах приобретают частичные положительные (δ^+) или частичные отрицательные заряды (δ^-) (рис. 27).

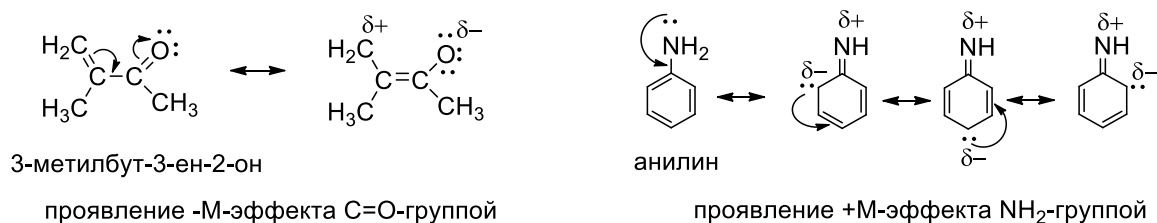
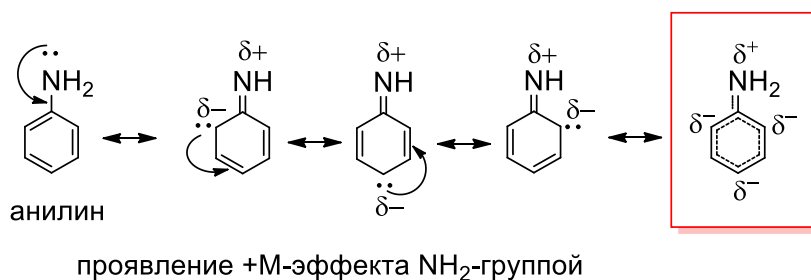
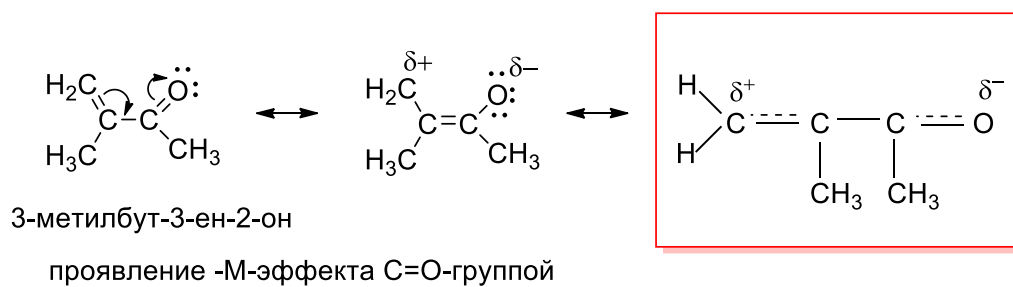


Рис. 27. Проявление мезомерных эффектов в молекулах 3-метилбут-3-ен-2-она и анилина

Для правильного написания резонансных структур имеется несколько правил, главными из которых являются следующие:

- в результате сопряжения происходит только смещение n или p электронов, но не перемещение атомов;
- атом углерода во всех резонансных структурах остается четырехвалентным.

Все резонансные структуры являются условностью, реальная электронная структура молекулы представляет собой некое среднее состояние между резонансными структурами (гибрид резонансных структур):



Таким образом, метод резонансных структур позволяет визуализировать распределение электронной плотности в результате проявления мезомерного эффекта одной части молекулы по отношению к оставшейся ее части.

Электронодоноры (+M-эффект) - заместители, повышающие электронную плотность на оставшейся части молекулы.

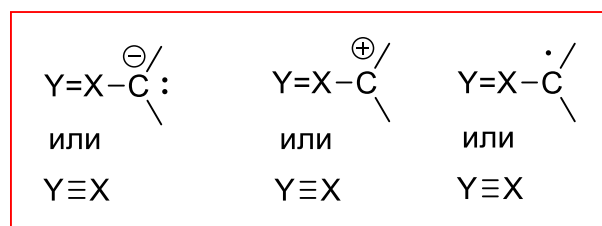
Электроноакцепторы (-M-эффект) - заместители, снижающие электронную плотность на оставшейся части молекулы.

Все заместители, проявляющие мезомерное влияние, одновременно демонстрируют и индуктивный эффект.

Мезомерный и индуктивный эффекты заместителей проявляются независимо друг от друга.

5.2.1. Проявление мезомерного эффекта в интермедиятах

Мезомерный эффект заместителя в карбокатионах, карбанионах и свободных радикалах проявляется только в тех случаях, когда имеет место сопряжение *p-π*-типа:



В отличие от индуктивного влияния заместителя, когда происходит смещение электронной плотности в пределах связи R-C (C-катионный, анионный центр), мезомерный эффект заместителя приводит к делокализации заряда (рис. 28). При этом, благодаря подвижности *p*-электронов, неперелые заместители могут проявлять как +M, так и -M-эффект, в зависимости от того, с каким реакционным центром они связаны.

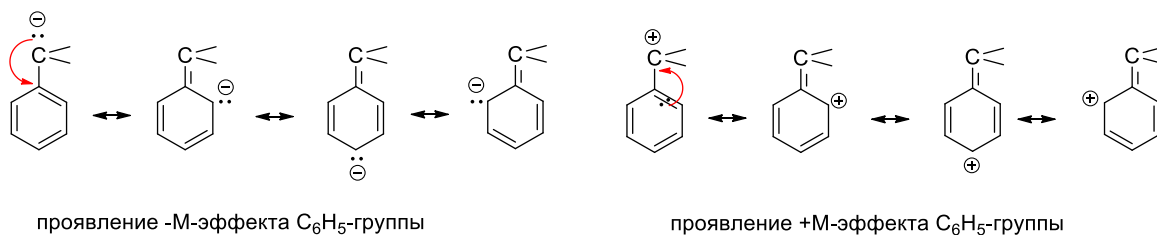
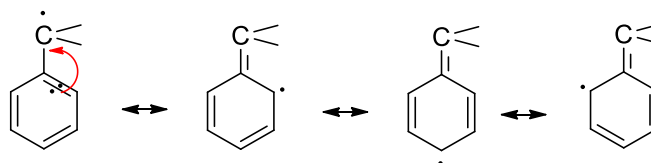


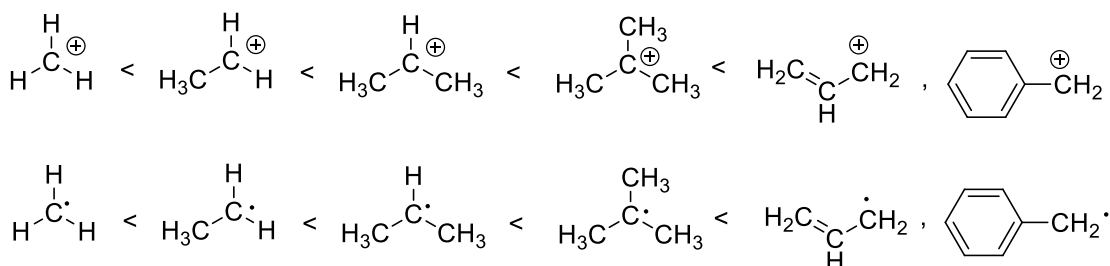
Рис. 28. Проявление мезомерного эффекта фенильной группы в бензил-катионе и бензил-анионе

В случае бензил-радикала делокализация неспаренного электрона происходит также по механизму p - π -сопряжения, фенильная группа выступает в роли электронодонора (+М-эффект).



Рассмотрим еще раз ряд устойчивости катионов, радикалов, анионов.

Относительная устойчивость карбокатионов и свободных радикалов



Относительная устойчивость алкильных катионов и радикалов обеспечивается за счет смещения электронной плотности от алкильного заместителя к реакционному центру (+I-эффект алкильных групп), в результате происходит некоторое выравнивание электронной плотности в интермедиате.

Большая устойчивость аллил-катиона (радикала) и бензил-катиона (радикала) достигается за счет делокализации заряда (неспаренного электрона) в результате проявления мезомерного влияния (+М-эффект) фенильной и винильной групп.

Необходимо особо отметить, что в случае карбокатионов и свободных радикалов непредельные заместители одновременно выступают электронодонорами (+М-эффект) и электроноакцепторами (-I-эффект), однако при этом вклад +М-эффекта больше. Так, экспериментально установлено, что 1-хлорэтан-1-иль (1) более устойчив, чем 2-хлорэтан-1-иль (2) (рис. 29).

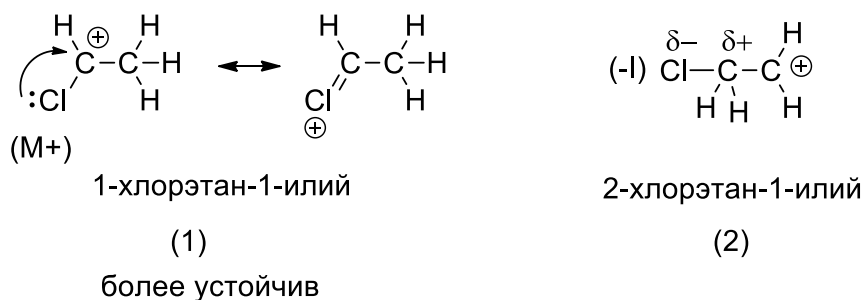
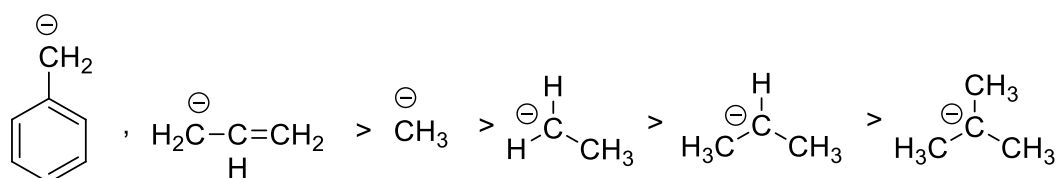


Рис. 29. Влияние электронных эффектов на стабильность карбокатионов

Большая устойчивость интермедиата 1 обеспечивается +M-эффектом хлора, несмотря на его электроноакцепторный характер за счет индуктивного эффекта (-I). В интермедиате 2 хлор не находится в сопряжении с катионным центром, а следовательно, не может проявлять +M-эффект, реализуя только свое электроноакцепторное индуктивное влияние.

Относительная устойчивость карбанионов



В представленном ряду наименее стабильным является 2-метилпропан-2-ид (третичный карбокатион) за счет дестабилизирующего влияния трех электронодонорных алкильных групп. В структуре метанида три атома водорода с $I=0$. Это самый стабильный алкильный карбанион.

Наибольшая устойчивость фенилметанида и проп-2-ен-1-ида достигается благодаря электроноакцепторному характеру фенильной и винильной групп, как за счет индукционного (-I), так и мезомерного (-M) эффектов.

5.3. Эффект сверхсопряжения, или гиперконъюгация

Разновидностью мезомерного эффекта являются так называемые эффекты сверхсопряжения, или гиперконъюгации. Этот тип электронных эффектов проявляется в сравнительно малом числе структур, преимущественно в карбокатионах. Состоит в том, что в сопряжение с карбокатионным центром вступают орбитали соседних с ним (α -положение) С-Н-связей, что может быть отображено с применением резонансных структур (рис. 30).

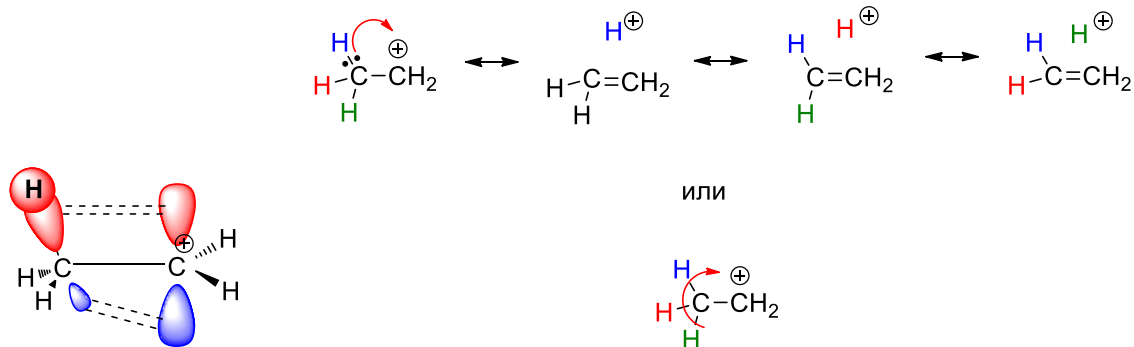
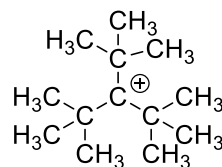


Рис. 30. Гиперконъюгация в этил-катионе

Чем больше С-Н-связей (углерод в sp^3 -гибридном состоянии) в группах, присоединенных к карбокатионному центру, тем он стабильней. По этой причине ниже представленные третичные катионы различны по устойчивости.



более стабильный,
возможно сверхсопряжение



3-(трет-бутил)-2,2,4,4-тетраметилпентан-3-илий

Таким образом, алкильные карбокатионы могут быть стабилизированы за счет двух эффектов: электронодонорного индуктивного эффекта и гиперконъюгации.

Информационные источники:

1. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с. — Режим доступа: <https://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2019/m075.pdf> (контент).

2. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : учебное пособие / И. В. Боровлев. — 2-е изд. (эл.). — Москва : Лаборатория знаний, 2013. — 359 с. — ISBN 978-5-9963-2222-0. — Текст : электронный // Лань : электронно-библиотечная система. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4362> (дата обращения: 20.06.2020). — Режим доступа: для авториз. пользователей.

3. Смит М. Органическая химия Марча: углубленный курс для университетов и химических вузов / Смит М. — 2-е изд. Т. 1. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 456 с.

Лекция 6. Классификация реакций и реагентов

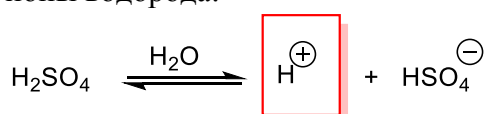
В истории развития любой науки наступает момент, когда накопленный фактический материал нуждается в некоей систематизации и обобщении. Именно на этих этапах рождаются теории, общие модели, позволяющие объяснить уже установленные факты и предвидеть новые события.

Были сделаны попытки классифицировать участников химических реакций на основе их кислотно-основных свойств.

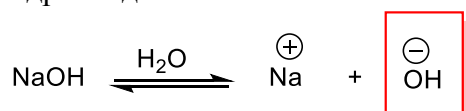
Теория электролитической диссоциации С. А. Аррениуса и В.Ф. Оствальда

(1887 г.). взаимодействие растворенного вещества (электролита) с растворителем (водой). Участники реакции классифицируются как кислоты и основания.

Кислота - электролит, при диссоциации которой в водных растворах образуются ионы водорода:



Основание - электролит, при диссоциации которого в водных растворах образуется гидроксид-ион:



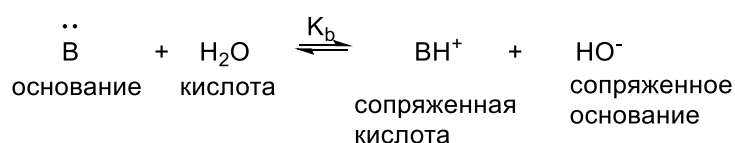
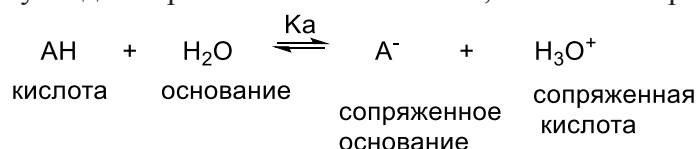
По понятным причинам под приведенную классификацию попал лишь ограниченный круг реагентов.

Протолитическая (протонная) теория кислот и оснований Й.-Н. Бренстеда и Т.М. Лаури (1923г.)

Сущностью кислотно-основного взаимодействия является передача протона от кислоты к основанию.

По Бренстеду-Лаури **Кислота** - соединение, способное отдавать протон при взаимодействии, а **основание** - соединение, способное принимать протон при взаимодействии.

При этом кислота, передав протон основанию, сама становится основанием, так как может снова присоединять протон, а основание, образуя протонированную частицу, становится кислотой. Таким образом, в любом кислотно-основном взаимодействии участвуют две пары кислот и оснований, названные Брэнстедом **сопряженными**:



Такое отношение между кислотой и основанием обуславливают важную закономерность: *высокой кислотности кислоты отвечает низкая основность соответствующего сопряженного основания и наоборот.*

Количественно кислотность и основность оценивают, как правило, по отношению к воде. *Мерой кислотности является константа равновесия, называемая **константой кислотности** (K_a):*

$$K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]}$$

*Мерой основности является **константа основности** K_b :*

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

Строго говоря, безразлично, выражать ли силу основания через константу основности K_b или использовать для этого кислотность сопряженной кислоты (см. далее).

Концентрация воды не входит в приведенные уравнения, поскольку измерения кислотности-основности проводят в водных растворах, в которых концентрация воды очень велика и практически не изменяется.

Величину K_a и K_b удобно оценивают через **показатель кислотности и основности**:

$$pK_a = -\lg K_a \quad pK_b = -\lg K_b \quad pK_a + pK_b = 14.00 \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

*Поскольку взаимодействие между кислотой и основанием является очень быстрым и равновесным процессом, то кислотно-основные свойства необходимо рассматривать с позиций термодинамики. Исключениями выступают, так называемые, **CN-кислоты.***

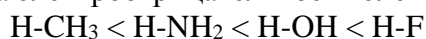
Важно отметить, что кислотность и основность существуют не сами по себе, а являются свойствами относительными, требующими диалектического подхода. Кислотный характер может проявляться лишь в присутствии основания, и, наоборот, основной характер – только в присутствии кислоты.

Бренстедовские кислоты

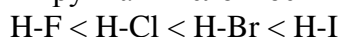
Условно кислоты делят на "сильные" $pK_a < 0$ и "слабые" $pK_a \approx 2-15.7$. Большинство органических соединений относятся к слабым кислотам. В таблице 5 даны значения pK_a некоторых органических и неорганических кислот.

Кислота	HI	HBr	H ₂ SO ₄	HF	CH ₃ COOH	H ₂ O	ROH	NH ₃
pK_a	-11	-9	-9	3.4	4.75	15.7	16-18	30

В ряде случаев удастся предсказывать силу кислот на основании положения атомов в таблице Менделеева. Так, в периодах таблицы кислотность возрастает по мере роста электроотрицательности элемента, с которым связан протон:



В группах кислотность возрастает с увеличением размера этих атомов:



Сложнее дать качественную оценку и объяснить кислотность соединений, у которых протон связан с одинаковыми атомами. Это в полной мере относится к органическим соединениям, например, спиртам ROH и карбоновым кислотам RCOOH. Для ответа на данные вопросы необходимо использовать рассмотренные выше представления об электронных эффектах заместителей. Необходимо также помнить о том, что си-

ла кислоты во многом *определяется устойчивостью (стабильностью) ее сопряженно-го основания.*

Если не учитывать процессы сольватации (они в значительной степени оказывают влияние на кислотно-основные свойства), в целом, *кислота X-H сильнее кислоты Y-H по той причине, что сопряженное основание (анион) X стабильней аниона Y.*

С этих позиций легко объяснить следующий ряд возрастания кислотности в ряду: CH_3OH (метиловый спирт) < H_2O < CH_3COOH (уксусная кислот). Рассмотрим, устойчивость образующихся при диссоциации анионов (сопряженных оснований) (рис. 31).

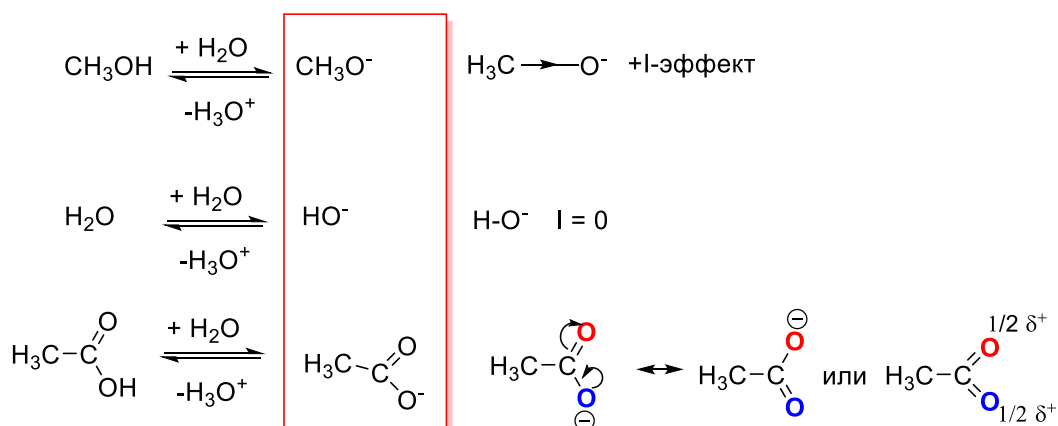


Рис. 31. Качественный анализ кислотных свойств метанола, воды, уксусной кислоты

В анионе CH_3O^- положительный индуктивный эффект +I метильной группы, подавая электроны к анионному центру дестабилизирует его сравнительно с гидроксильным анионом H-O^- . Следовательно, метиловый спирт CH_3OH должен быть более слабой кислотой, чем вода (есть стремление метилат-аниона присоединить протон и вновь превратиться в метиловый спирт). С другой стороны, ацетат анион CH_3COO^- достаточно стабилен, благодаря делокализации отрицательного заряда за счет -M эффекта C=O группы. В результате, уксусная кислота обладает на много порядков более кислотными свойствами, чем спирты и вода.

Таким образом, можно констатировать, что электроноакцепторы при анионном центре будут стабилизировать сопряженное основание, повышая тем самым кислотность.

Электронодоноры при анионном центре будут дестабилизируют сопряженное основание), понижая кислотность исходного соединения.

Сказанное можно проиллюстрировать данными таблицы 5.

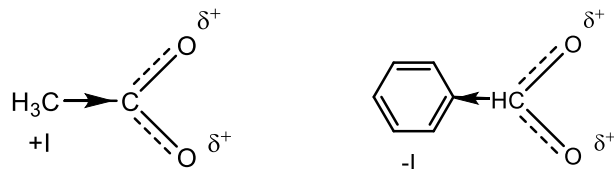
Таблица 5.

Термодинамические величины pKa для карбоновых кислот (в воде, 25°С).

Соединение	pKa	Соединение	pKa
H-COOH	3,77		
CH ₃ -COOH	4,76	CH ₂ =CH-COOH	4,25
CH ₃ CH ₂ -COOH	4,88	C ₆ H ₅ -COOH	4,20
		CH ₃ -C≡C-COOH	2,65
I-CH ₂ -COOH	3,12		
Br-CH ₂ -COOH	2,86		
Cl-CH ₂ -COOH	2,86	Cl-CH ₂ -CH ₂ -COOH	4,52
F-CH ₂ -COOH	2,66		

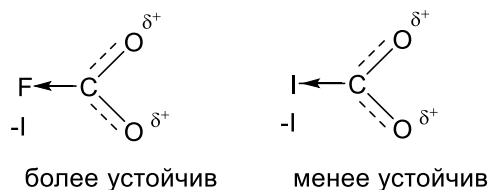
В ряду алифатических непредельных кислот наиболее сильной является муравьиная кислота (H-COOH), поскольку отсутствует дестабилизирующее влияние электронодонорных алкильных групп.

Введение электроноакцепторного заместителя, содержащего связи -C=C- или -C≡C-связи, закономерным образом приводит к повышению кислотных свойств. Это легко понять при сравнении соответствующих анионов:



В бензоат-анионе $C_6H_5COO^-$, помимо делокализации заряда за счет +M-эффекта C=O группы, проявляется отрицательный индуктивный эффект (-I) фенильного кольца, который дополнительно стабилизирует анион. В противоположность этому в ацетат-анионе CH_3COO^- положительный индуктивный эффект (+I) метильной группы, смещая электронную плотность к анионному центру, дестабилизирует его.

Повышение кислотных свойств в ряду монозамещенных уксусных кислот хорошо коррелирует с электроотрицательностью галогенов: наиболее электроотрицательный фтор обеспечивает наиболее сильные кислотные свойства, наименее электроотрицательный иод – наименьшие кислотные свойства:



F - более электроотрицательный элемент, чем I

Используя вышеописанный подход, легко объяснить изменение кислотных свойств в ряду гидроксилсодержащих соединений, представленных в таблице 6.

Таблица 6.

Величины pK_a соединений R-OH (в воде, 25°C).

Соединение	pK_a
CH_3-OH	15,22
CH_3CH_2-OH	15,84
C_6H_5-OH	9,89
$C_6H_5CH_2-OH$	15,24
Cl_3C-CH_2OH	12,24

В целом, необходимо отметить, что спирты и фенол являются более слабыми кислотами, чем карбоновые кислоты. Это объясняется, прежде всего, отсутствием эффективной делокализации отрицательного заряда подобно тому, как это происходит в карбоксилат-анионе. При этом наиболее сильной кислотой в рассматриваемом ряду является фенол (C_6H_5-OH), поскольку образующееся сопряженное основание стабилизировано сопряжением занятой орбитали с p-орбиталями двойных связей бензольного кольца (рис. 31).

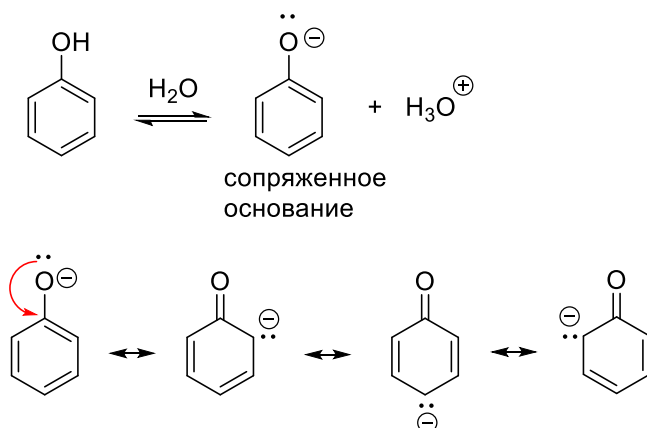


Рис. 31. Стабилизация фенолят-аниона в результате проявления $-M$ -эффекта C_6H_5 -группы

Коротко отметим, что углеводороды обладают очень низкой кислотностью, возрастающей в ряду алканы < алкены < алкины, что обычно объясняется увеличивается электроотрицательность атома углерода: $sp^3 < sp^2 < sp$:

	CH_4	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
pKa	40	36.5	25

Кислотно-основные превращения углеводородов (в контексте рассматриваемого вопроса их называют СН-кислотами) описываются в терминах кинетики.

Бренстедовские основания

Рассмотри прежде всего амины ($R-NH_2$) – главный тип органических оснований (табл. 7). В целом основность аминов тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота - акцепторе протонов. Как и следует ожидать, алкиламины проявляют более сильные основные свойства, чем аммиак и анилин, поскольку алкильные группы являются электронодонорами (+I-эффект). Однако основность возрастает лишь от моноалкиламина к диалкиламину, понижаясь вопреки ожиданиям у триалкиламина.

Таблица 7.

Величины pK_{BH^+} и pK_b для аминов (в воде, $25^\circ C$)

	$pK_b = 14 - pK_{BH^+}$	
	pK_{BH^+}	pK_b
NH_3	9,21	4,79
CH_3-NH_2	10,62	3,38
$(CH_3)_2NH_2$	10,71	3,29
$(CH_3)_3NH_2$	9,76	4,24
$C_6H_5-NH_2$	4,60	9,4

Эти экспериментальные данные объясняются сольватационными эффектами: ион аммония является кислотой, за счет своего кислого атома водорода он образует водородные связи с основным атомом кислорода воды. Образование этих связей, стабилизирующих ион аммония, облегчается в ряду: R_3NH^+ , $R_2NH_2^+$, RNH_3^+ (рис. 32).

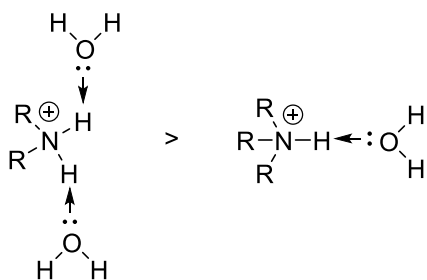
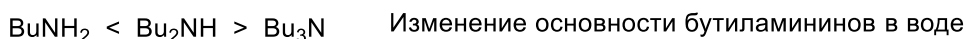
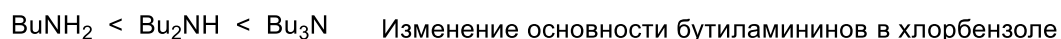


Рис. 32. Сольватация вторичного и третичного ионов аммония молекулами воды.

Если основные свойства измеряются в растворителе, не способном образовывать водородные связи, то описанный эффект «аномального» изменения основности не наблюдается:



Ароматические амины в общем намного слабее, чем алифатические, так как p-орбиталь с неподеленной парой электронов атома азота находится в сопряжении с p-орбиталями двойных связей бензольного кольца. Это приводит к снижению электронной плотности на атоме азота (рис. 33). Кроме того, ядро снижает основность своим -I-эффектом: свободная

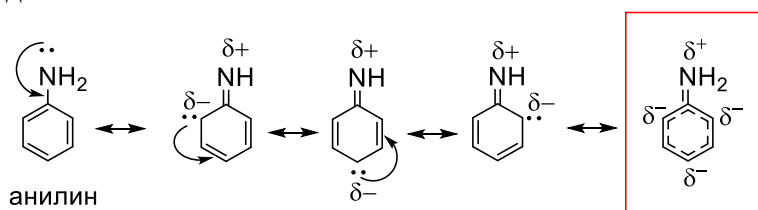


Рис. 33. Сопряжение p-орбитали атома азота с p-орбиталями двойных связей бензольного кольца.

Амфотерность органических соединений

Характерной чертой органических соединений является амфотерность.

Амфотерность – способность химических соединений проявлять кислотные или основные свойства в зависимости от природы второго компонента, участвующего кислотно-основном взаимодействии.

Например, уксусная кислота является кислотой по отношению к воде или аминам, однако при растворении в более сильной серной кислоте она будет принимать протон, т.е. станет проявлять основные свойства (рис. 34).

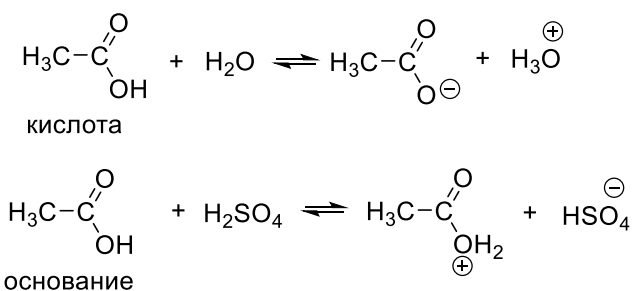


Рис. 34. Проявление амфотерных свойств уксусной кислоты в зависимости от природы второго компонента, участвующего в кислотно-основном взаимодействии.

6.3. Электронная теория кислот и оснований Д.Н. Льюиса(1926г.)

В теории Льюиса на основе электронных представлений было ещё более расширено понятие кислоты и основания.

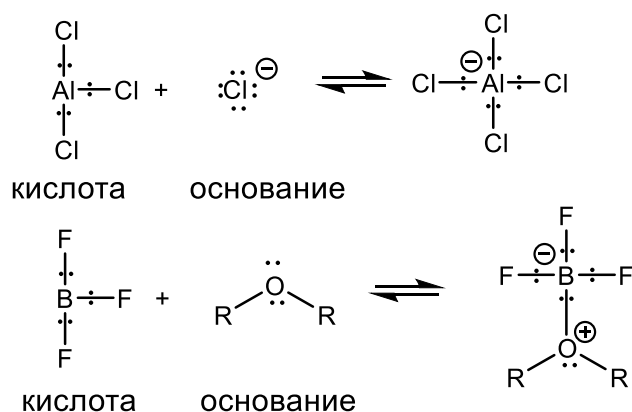
Кислота — молекула или ион, имеющие вакантные электронные орбитали, вследствие чего они способны принимать электронные пары. Другими словами, кислота Льюиса – это *акцептор электронной пары*.

Основание — это молекула или ион, способные быть донором электронных пар.

Простейшей кислотой Льюиса является протон (H^+).

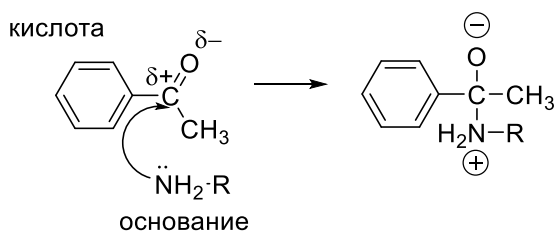
Кислоты Льюиса: H^+ , катионы, AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbXSnX_4 , ZnX_2 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I).

Особо следует отметить соединения, кислоты Льюиса (в специальной литературе они так и называются), к которым относятся галогениды металлов 2 и 3 групп таблицы Менделеева: AlX_3 , FeX_3 , BX_3 , SbX_5 , SnX_4 , ZnX_2 ($\text{X}=\text{F}$, Cl , Br , I). Общей чертой этих соединений является то, что на атоме металла недостает на внешних оболочках одной пары электронов до образования "октета" (для алюминия, бора, железа). Стремление к стабильности (образованию электронного "октета") и является той движущей силой, что обеспечивает кислотный характер этих соединений. В результате они активно захватывают недостающие электронные пары от оснований:



Основания Льюиса: все анионы (OH^- , OR^- , CH_3COO^- , NH_2^- и т.д.) и нейтральные соединения, имеющие атомы с неподеленными электронными парами (H_2O , ROH , ROR , RSH , NH_3 , R_3N) или π -связи $\text{RCH}=\text{O}$, $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$ и др.

Таким образом, кислотно-основное взаимодействие по Льюису – это передача электронной пары от основания кислоте. В качестве примера можно привести взаимодействие карбонильных соединений с производными аммиака:



В настоящее время кислоты Льюиса называют **электрофилами (E)**, а основаниями Льюиса – **нуклеофилами (Nu)**.

Таким образом, теория кислот и оснований Льюиса имеет более общий характер, чем теории Аррениуса и Бренстеда-Лоури, но она носит качественный характер, т.к. пока нет общепринятой меры силы кислот и оснований по Льюису. Установлены лишь последовательности изменения кислотности или основности в рядах близкородственных соединений. Например, сила кислот Льюиса среди одготипных галогенидов металлов падает в следующем ряду:



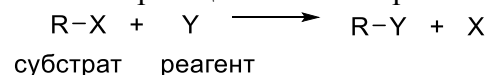
6.4. Классификация органических реакций

Все существующее на сегодняшний день множество органических реакций можно разделить всего на пять классов по типу превращений **субстрата** и несколько подклассов по типу **реагента**.

Субстрат и реагент – условные и, отчасти, относительные понятия. Под субстратом, как правило, понимают превращаемую органическую молекулу. Реагенты же это – молекулы или неустойчивые частицы (часто неорганической природы), которые вызывают то или иное превращение.

Реакции замещения

Этот тип реакций можно выразить следующим общим превращением



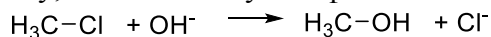
субстрат реагент

Данные реакции обозначают буквой **S** (от англ. Substitution – «замещение»). По типу реагента эти реакции разделяют на следующие подклассы.

Нуклеофильное замещение S_N

Y = нуклеофил

Один из наиболее распространенных типов органических реакций в алифатическом ряду, когда один нуклеофил замещает (вытесняет) другой, например

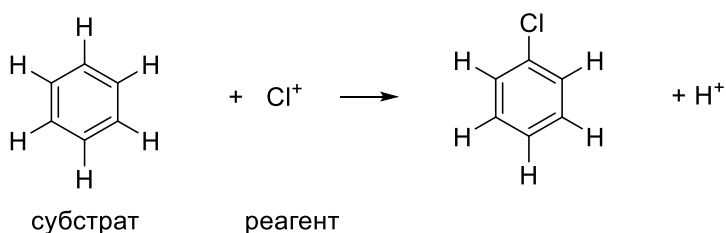


субстрат реагент

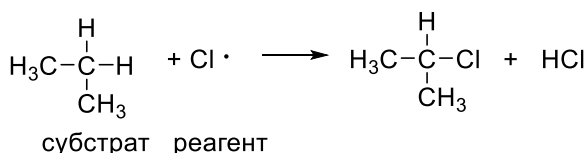
Электрофильное замещение S_E

Y = электрофил

Наиболее часто встречается в реакциях ароматических соединений



Свободнорадикальное замещение S_R

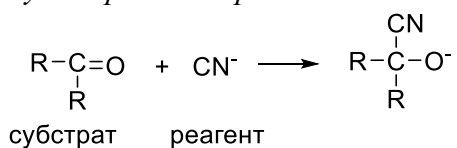


Этот тип реакций распространен в ряду алканов.

Реакции присоединения

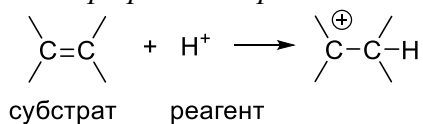
Обозначаются символом А или Ad (от англ. Addition – «присоединение»). К ним относятся реакции присоединения различных реагентов к кратным связям.

Нуклеофильное присоединение A_N или Ad_N



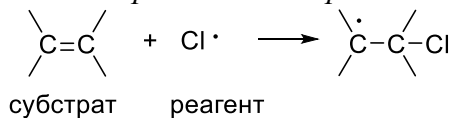
Этот тип реакций характерен для карбонильных соединений, имеющих двойную связь углерод-кислород

Электрофильное присоединение A_E или Ad_E



Этот тип реакций характерен для непредельных углеводородов, содержащих двойные или тройные углерод-углеродные связи

Свободнорадикальное присоединение A_R или Ad_R

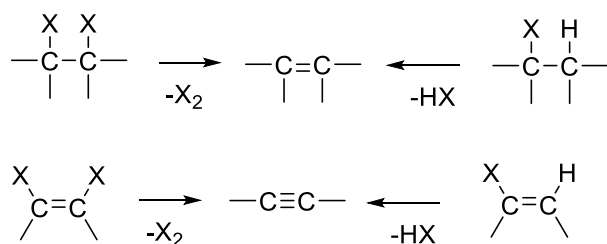


Этот тип реакций характерен для непредельных соединений, содержащих двойные углерод-углеродные связи

Как правило, все приведенные выше примеры реакций присоединения представляют собой ключевую стадию многостадийного процесса.

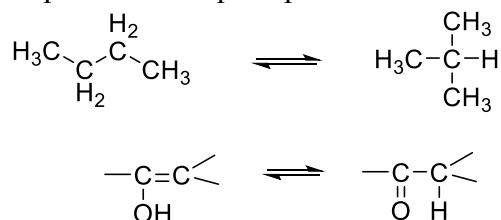
Реакции элиминирования

Обозначают символом E (от англ. Elimination – «отщепление»). Эти реакции приводят к образованию соединений с кратными связями - двойными и тройными связями.



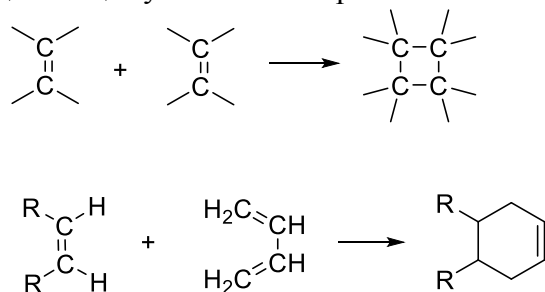
Перегруппировки или изомеризации

Чрезвычайно характерные для органических соединений реакции, при которых изменяется порядок связывания атомов в молекулах, но сохраняется их число. Как правило, обратимы. Например:



Реакции циклоприсоединения

Циклоприсоединением называют реакции, в которых две или несколько ненасыщенных молекул соединяются с образованием одного циклического продукта и происходит общее уменьшение кратности связей.



Информационные источники:

1. Березин Д.Б. Органическая химия. Базовый курс: учебное пособие / Д. Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу, О.И. Койфман. — 2-е изд. испр. и доп. — Санкт-Петербург: Лань, 2014. — 238 с.

2. Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. Основы теории реакционной способности органических соединений: учебное пособие [Электронный ресурс] / Е. А. Краснокутская, В. Д. Филимонов. — Томск: Изд-во ТПУ, 2016. — 81 с.

3. Боровлев, И. В. Органическая химия: термины и основные реакции : учебное пособие / И. В. Боровлев. — 2-е изд. (эл.). — Москва : Лаборатория знаний, 2013. — 359 с. — ISBN 978-5-9963-2222-0.

4. Смит М. Органическая химия Марча: углубленный курс для университетов и химических вузов / Смит М. — 2-е изд. Т. 1. — Москва : Лаборатория знаний, 2020. — 456 с.

Лекция 7. Алифатические углеводороды

Углеводороды – органические соединения, состоящие из атомов углерода и водорода. Углеводороды служат фундаментальной основой органической химии – молекулы любых других органических соединений рассматривают как их производные.

В зависимости от строения углеводородного скелета они делятся на алифатические и ароматические соединения.

Алифатические углеводороды объединяют три подкласса: алканы, алкены и алкины.

Алканы (предельные углеводороды, парафины) – углеводороды с открытой цепью, в которых атомы углерода соединены друг с другом одинарными связями, а остальные свободные валентности насыщены атомами водорода. ("парафины" – от лат. *parum affinis* – малоактивный).

Общая формула алканов C_nH_{2n+2}

Алкены (олефины, этиленовые углеводороды) – ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну двойную C-C-связь.

Общая формула алкенов C_nH_{2n}

Алкины (ацетиленовые углеводороды) - ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь C-C-связь.

Общая формула алкинов C_nH_{2n-2}

С развитием органической химии и появлением огромного количества органических соединений появилась необходимость разработки единых, общепринятых правил названия органических соединений (правил номенклатуры). На сегодняшний день сложилось три типа номенклатуры:

тривиальная номенклатура, особенностью которой является использование исторически сложившихся наименований;

рациональная номенклатура, которая позволяет брать за основу(базу) простейшее органическое соединение

систематическая номенклатура ИЮПАК.

7.1. Систематическая номенклатура ИЮПАК алифатических углеводородов

Номенклатура органических соединений ИЮПАК – метод наименования органических химических соединений, рекомендованный Международным союзом теоретической и прикладной химии (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC. IUPAC* – международная неправительственная организация, членами которой являются научные организации 57 стран (академии наук, химические общества и научные советы), ученые-химики. ИЮПАК зарегистрирован в Цюрихе (Швейцария), административный офис, известный как «Секретариат ИЮПАК», находится в парке исследовательского треугольника, штат Северная Каролина (США).

Органическая номенклатура ИЮПАК включает следующие основные понятия.

Заместитель (радикал) – любая функциональная группа, присоединенная к основной углеродной цепи.

Основная углеродная цепь – самая длинная из возможных непрерывных цепей.

Химическое окончание — обозначение класса органических веществ, которому относится рассматриваемое соединение.

Гомологический ряд – последовательность органических соединений с одинаковыми функциональными группами и однотипным строением, каждый член которой от-

личается о соседнего на постоянную структурную единицу (гомологическая разность), чаще всего группу $-\text{CH}_2-$.

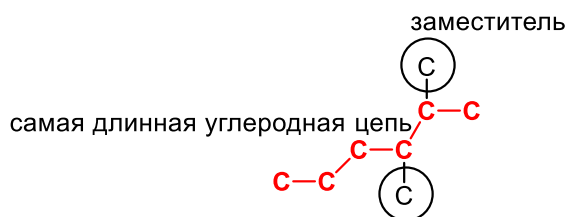
Гомологи – члены гомологического ряда.

Здесь же отметим, что в гомологическом ряду многие физические свойства закономерно изменяются, а химические свойства большей частью одинаковы.

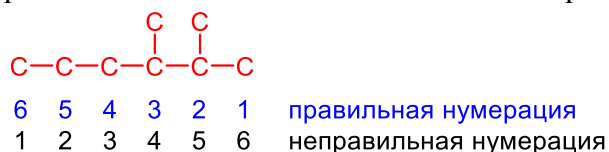
Систематическая номенклатура ИЮПАК алканов

1. Название алкана оканчивается на -ан.

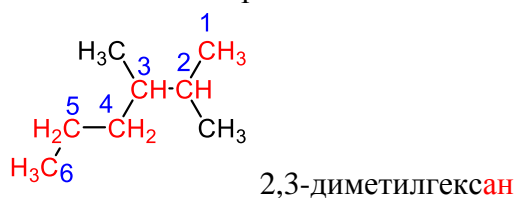
2. Выбирается самая длинная неразветвленная цепь атомов углерода; соединенные с ней алкильные группы рассматриваются как заместители.



3. Атомы углерода основной цепи нумеруются последовательно с того ее конца, который дает заместителю наименьший номер.

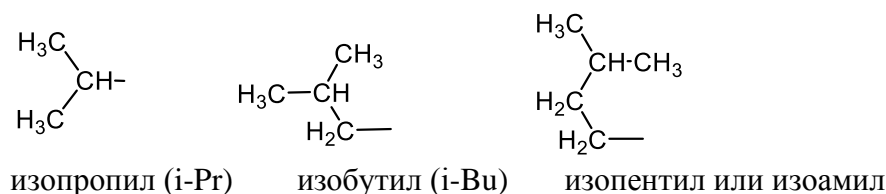


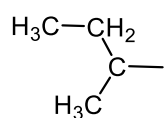
3. Название заместителей перечисляют в алфавитном порядке, указывая перед названием номер атома, у которого расположен заместитель. Название всему соединению дает самая длинная неразветвленная цепь.



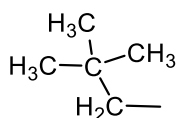
В таблице 8 приведен гомологический ряд алканов с указанием названий алкильных заместителей (радикалов). Отметим, что название радикала образуется от название соответствующего алкана с заменой окончания -ан на -ил.

Правила ИЮПАК разрешают использовать для алкильных заместителей тривиальные названия (в скобках даны общепринятые сокращения):

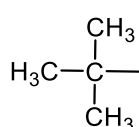




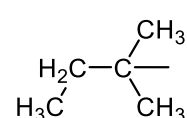
втор-бутил (s-Bu)



неопентил



трет-бутил (t-Bu)



трет-пентил

Таблица 8.

Гомологический ряд алканов

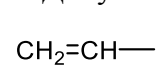
Название	Формула	Брутто-формула	Радикал	Название
Метан	CH_4		CH_3-	Метил (Me)
Этан	CH_3-CH_3	C_2H_6	CH_3-CH_2-	Этил (Et)
Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_3H_8	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	n-Пропил (Pr)
n-Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_{10}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2-$	n-Бутил (Bu)
n-Пентан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	C_5H_{12}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$	n-Пентил
n-Гексан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	C_6H_{14}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2-$	n-Гексил
n-Гептан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	C_7H_{16}	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_2-$	n-Гептил
n-Октан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	C_8H_{18}		
n-Нонан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	C_9H_{20}		
n-декан	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$		

Особенности систематической номенклатуры ИЮПАК алкенов

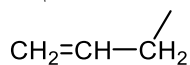
1. Неразветвленную цепь нумеруют с того конца, ближе к которому находится двойная связь. Цифрой указывают номер С-атома от которого начинается двойная связь. Суффикс -ан заменяется на -ен:

Формула	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
название	эт <u>ен</u>	проп-1- <u>ен</u>	бут-2- <u>ен</u>

2. Допускаются следующие названия неперелеченных радикалов:

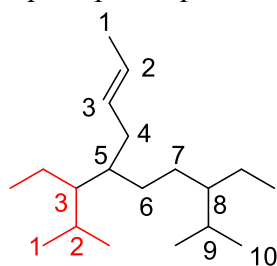


этенил (винил)



проп-2-енил (аллил)

Пример. Красным выделен алкильный заместитель сложного строения.



9-метил-5-(2-метилпентан-3-ил)-8-этилдек-2-ен

Учебное издание

КРАСНОКУТСКАЯ Елена Александровна

**Органическая химия
КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ**

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка
Дизайн обложки *И.О. Фамилия*

Подписано к печати 00.00.2019. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 8,03. Уч.-изд. л. 7,26.
Заказ 000. Тираж 300 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ