

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

Е.А. Краснокутская, В.Д. Филимонов

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

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

Издательство
Томского политехнического университета
2019

УДК 547:544.42(075.8)

ББК 24.23я73

К78

Краснокутская Е.А.

К78 Основы теории реакционной способности органических соединений : учебное пособие / Е.А. Краснокутская, В.Д. Филимонов ; Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 82 с.

В пособии в краткой форме изложены представления о природе ковалентной связи с позиций электронной теории Льюиса, теории валентных связей и метода молекулярных орбиталей. Рассмотрены важнейшие свойства ковалентной связи: насыщенность, полярность, направленность. Даны основные представления о донорно-акцепторном взаимодействии, ионной и водородной связях. Рассмотрены основные интермедиаты органических реакций: способы их образования, строение, а также влияние электронных и стерических эффектов на их устойчивость.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 19.03.01 «Биотехнология».

УДК 547:544.42(075.8)

ББК 24.23я73

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТГПУ

О.Х. Полещук

Кандидат химических наук, доцент СибГМУ

И.А. Передерина

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019

© Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д., 2019

© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2019

«...самые значительные для человечества открытия в целом вытекали из исследований, которые имели единственную цель: обогатить наше знание о природных процессах...»

Э. Резерфорд

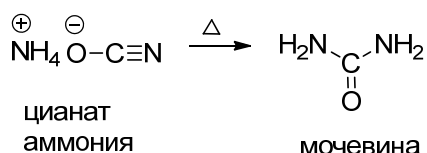
ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия – это химия соединений углерода. Название «органический» сохранилось с давних времен (XVII в.), когда все вещества, в зависимости от источника происхождения, делили на «неорганические» (полученные из минералов) и «органические» (соединения животного или растительного происхождения).

В 1824 г. французский химик Фридрих Велер синтезировал мочевины (органическое вещество) из неорганического вещества – цианата аммония, перевернув тем самым существующие на тот момент представления о природе веществ.



Адриан ван Остаде, фрагмент картины "Алхимик", 1661.
Британская Национальная галерея



Фридрих Велер
37.07.1800 - 29.09.1882

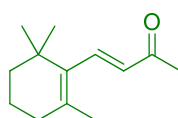
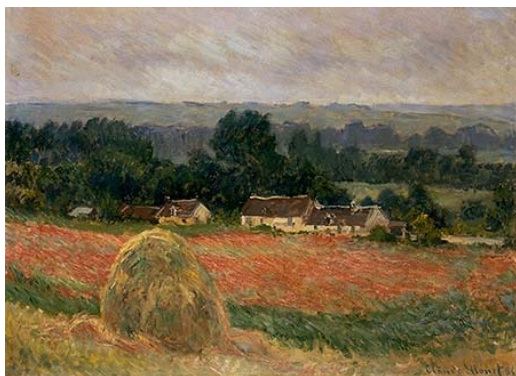
Тем не менее, спустя почти два века термин «органический» сохранился и используется для характеристики веществ, в состав молекул которых входит углерод. В настоящее время органические вещества по-прежнему могут быть получены из растительного сырья, однако более распространенными стали синтетические методы. В состав органических молекул могут входить металлы, соединенные с атомом углерода: Li, Na, K, Mg, B, Cu, Al, Si, Fe, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh, Ti, Zn и Hg. Эта часть современной органической химии – металлоорганическая химия – бурно развивается. Однако чаще в состав органических молекул входят элементы H, O, N,

галогены, сера, фосфор. На сегодняшний день известно более 25 миллионов органических соединений, их молекулы могут быть большими по размеру и сложными по построению. Органические соединения разделены на классы, которые не имеют аналогий среди неорганических соединений. Известны органические молекулы, содержащие тысячи атомов, но даже в относительно небольших молекулах расположение атомов может быть достаточно непростым. Потому одна из фундаментальных проблем органической химии – установление структуры органического соединения.

Другая важная проблема органической химии – установление закономерностей реакций органических соединений. В отличие от неорганических веществ, как правило реагирующих быстро, молекулы органических соединений вступают в химические превращения с заметной скоростью (более медленно), что в свою очередь является причиной еще одной важной особенности поведения органических веществ – образование одновременно нескольких продуктов в ходе протекания химического процесса.

Решение этих вопросов имеет как фундаментальное, так и прикладное значение, поскольку химические реакции с участием органических веществ лежат в основе получения жизненно важных для современной цивилизации продуктов (лекарственных веществ, пищевых продуктов, современных материалов).

Более того, человеческий организм функционирует как химическая лаборатория: благодаря органическим молекулам, мы ощущаем запах, вкус, испытываем прилив жизненных сил, любовное влечение.



Ионон
(E)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-1-ен-1-ил)бут-3-ен-2-он
Придает характерный аромат высушенному на солнце селу

*Клод Моне «Сток сена», 1886 г.
Эрмитаж, Санкт-Петербург*

Как же «устроены» органические молекулы, какие факторы влияют на их химическое поведение? Как управлять реакцией органических веществ, получая преимущественно только один, желаемый продукт? Абсолютно исчерпывающих ответов на эти вопросы мы не дадим, да их и нет. Органическая химия, как любая наука, не является неким за-

стывшим в веках монументом. Напротив, наука – это бурно строящийся архитектурный ансамбль, постоянно пополняющийся новыми оригинальными строениями.

Цель данного учебного пособия – помочь овладеть начальными знаниями в области теоретической органической химии, самостоятельно развивая которые каждый желающий может стать равноправным участником исключительно увлекательного процесса – познания законов природы – и внести свой собственный вклад в развитие современной цивилизации.

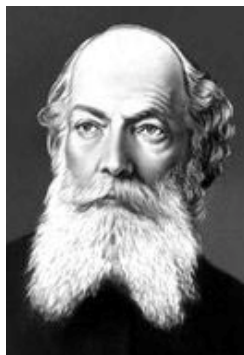
Глава 1

ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

Основой органической химии является *теория строения*, начала которой были заложены во второй половине XIX столетия работами величайших химиков: А.С. Купера, Ф.А. Кекуле, А.М. Бутлерова.



Арчибальд Скотт
Купер
31.03.1831 - 11.03.1892



Фридрих Август
Кекуле
07.09.1829 - 13.07.1896



Александр Михайлович
Бутлеров
03.09.1828 - 05.08.1886

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

Ф. Кекуле первым (1867 г.) 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. Кекуле считал фундаментальным свойством атома, таким же постоянным и неизменяемым, как и атомный вес. Таким образом, Ф. Кекуле одновременно с А. 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.

Александр Михайлович 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...» (1861 г., из доклада «О химическом строении вещества»).

Итак, к началу XX века было известно, что в состав органического вещества обязательно входит углерод, который имеет 4 связи (валентности) для соединения с другими атомами. При этом чрезвычайно важной является последовательность соединения 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, Кильский университет, Тюбингенский университет, Германия) и ковалентная связь (Г.Н. Льюис, Калифорнийский университет, США). Позже было установлено, что ковалентная связь характерна для соединений углерода; именно эта связь имеет основное значение в химии органических соединений.

1.1. Ковалентная связь

1.1.1. Образование ковалентной связи

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 заряд, другой – отрицательный (В. Коссель). В настоящее время эта теория называется *электронной теорией химической связи Льюиса, или октетным правилом*.

Г. Льюис основывал свои предположения на концепции атома, предложенной Н. Бором: положительно заряженное ядро окружено электронами, расположенными на концентрических оболочках, или энергетических уровнях (рис. 1.1).

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



Гилберт Ньютон
Льюис

23.10.1875 - 23.03.1946

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.

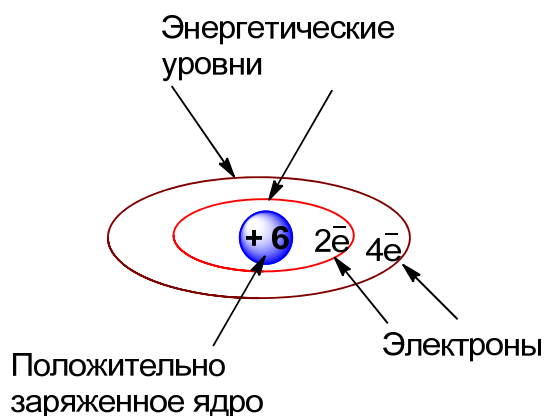


Рис. 1.1. Строение атома углерода согласно модели Н. Бора

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 *формулой (структурой) 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*.

В качестве примера рассмотрим молекулу формальдегида. Общая формула этого соединения CH_2O . Четыре валентных электрона атома углерода участвуют в образовании четырех связей: двух связей с двумя атомами водорода и двух связей с одним атомом кислорода. Каждая из этих связей изображена парой точек (обобществленная электронная пара). Электроны кислорода, не участвующие в образовании связей с углеродом, изображены в виде двух пар.



Формула 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), кислород – два электрона (от углерода).

Формула 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), кислород – два электрона (от углерода).

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

Таким образом, современное изображение молекулы формальдегида следующее:



Неподеленные электронные пары, как правило, не указываются, но если есть такая необходимость, они, как и прежде, изображаются двумя точками.

В 1926 г. Э. Шрёдингер 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 так же 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

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

где 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, которое определяется координатами x, y, z , с началом координат в ядре атома.

Уравнение Шрёдингера – это дифференциальное уравнение. 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. 1.2).

Каждая p -орбиталь имеет узловую область, вероятность нахождения в которой электрона ничтожно мала. Как видно из рис. 1.2, 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 Ψ .



Эрвин Шрёдингер
12.08.1887 - 05.01.1961
Нобелевская премия по физике 1933г.
"За открытие новых плодотворных
форм атомной теории"

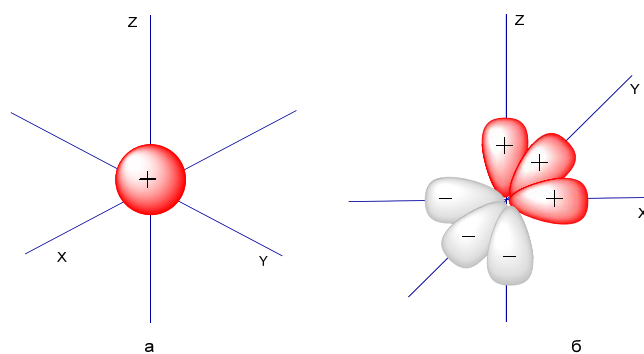


Рис. 1.2. *1s*-орбиталь (а); *2p*-орбитали (б)

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

Как уже было сказано выше, уравнение Шрёдингера имеет точное решение только для одноэлектронной системы. Другими словами, оно малоприспособно для описания электронов молекулы.



Вальтер Генрих
Гейтлер



Фриц Лондон

Выход из создавшегося положения был найден В. Гейтлером и Ф. Лондоном. Они предложили (1927 г.) 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 пополнилось еще одним приближен-

ным методом для расчета молекулярных волновых функций – *методом молекулярных орбиталей* (МО). Значительный вклад в развитие этой теории внес Р.С. Малликен.

Данное пособие не ставит целью подробно описать методы ВС и МО. Мы приведем лишь фундаментальные выводы этих теорий, необходимых для понимания причины образования ковалентной связи и ее основных характеристик (насыщаемости, направленности, полярности), что в свою очередь позволит нам понять, как построена органическая молекула, а следовательно, какое химическое поведение следует от нее ожидать.

Итак, Льюис полагал, что ковалентная связь образуется в результате стремления атомов, участвующих в образовании связи, заполнить свой внешний энергетический уровень до электронной конфигурации идеальных газов путем обобществления пары валентных электронов. Гейтлер и 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.

Связывающее взаимодействие называется локализованным, если в него вовлечено два атома, и делокализованным, если в него вовлечено три или более атомов.

Гейтлером и Лондоном 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.

Дополнение 1.1

При образовании молекулы водорода Гейтлером и Лондоном рассматривалось четыре варианта расположения двух ядер и двух электронов:

- 1) ядро HA связано с электроном 1, а ядро HB связано с электроном 2;
- 2) ядро HA связано с электроном 2, а ядро HB связано с электроном 1;
- 3) HA связано с электронами 1 и 2, а ядро HB не связано с электронами;
- 4) HA не связано с электронами, а ядро HB связано с электронами 1 и 2.

Описанные состояния можно описать следующими формами, которые называются каноническими:

- 1) H_A-H_B (состояния 1,2);
- 2) $H_A^- H_B^+$ (состояние 3);
- 3) $H_A^+ H_B^-$ (состояние 4).

В методе ВС для каждой канонической формы записывают свое волновое уравнение, и полную функцию Ψ получают суммированием всех мыслимых функций в соответствии с весовыми коэффициентами:

$$\Psi = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B + \dots$$

Коэффициент c выражает весовой вклад каждой канонической формы.

Таким образом, метод ВС показывает, что связь в молекуле H_2 может быть описана волновой функцией, имеющей как ковалентную, так и ионную составляющие.

В том случае, когда электроны атомов водорода обладают противоположными спинами, при сближении происходит значительное уменьшение энергии системы – возникает химическая связь (рис. 1.3).

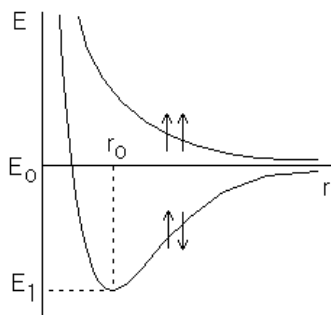


Рис. 1.3. Зависимость энергии от расстояния между атомами водорода при однонаправленных и противоположно направленных спинах

Межъядерное расстояние r_0 , соответствующее минимуму, называется **длиной связи**, а **энергия связи** равна глубине потенциальной ямы $E_0 - E_1$, где E_0 – энергия двух невзаимодействующих атомов, находящихся на бесконечном расстоянии друг от друга.

Такое уменьшение потенциальной энергии обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным передвижение электронов около обоих ядер. Это приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами, которое и «стягивает» положительно заряженные ядра (рис. 1.4).

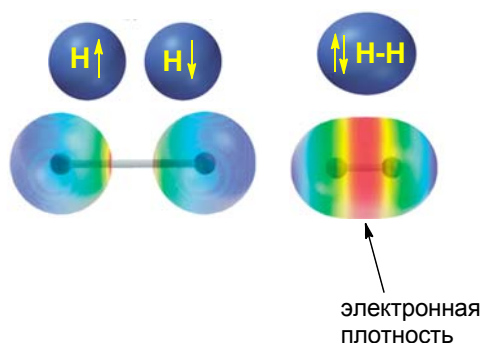


Рис. 1.4. Образование связи в молекуле водорода

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.

Дополнение 1.2

Исследования Гейтлера и Лондона дали теоретическое обоснование важнейшего свойства ковалентной связи – насыщенности.

Был проведен квантово-механический расчет энергии взаимодействия молекулы водорода с третьим атомом водорода. Расчет показал невозможность существования молекулы H_3 . Спин электрона третьего атома водорода неизбежно будет совпадать по направлению со спином одного из электронов молекулы водорода. Это будет приводить к повышению потенциальной энергии системы, а значит, к возникновению сил отталкивания, подобно тем, которые появляются при сближении атомов водорода с параллельными спинами, описанными выше.

Полученные результаты объяснили также невозможность существования молекулы гелия (He_2), поскольку в этом случае имеются две пары спаренных электронов. Каждый электрон в системе $He-He$ будет иметь соседний атом в том же квантовом состоянии, как и рассмотренные выше

атомы водорода, содержащие электроны с одинаковыми спинами, два атома гелия не образуют устойчивой молекулы.

Таким образом, можно сказать, что химическая связь образуется в тех случаях, когда встречаются два атома, имеющие неспаренные электроны. Если в атоме имеется n неспаренных электронов, то можно ожидать образование n химических связей с другими атомами. По Гейтлеру и Лондону, валентность элемента равна числу неспаренных электронов, которые имеются в его атоме.

В методе молекулярных орбиталей исходят из допущения, что связь возникает за счет перекрывания *атомных орбиталей* (АО), вместо которых появляется равное число новых орбиталей, называемых *молекулярными орбиталями* (МО). Они отличаются от атомных орбиталей тем, что электронные облака окружают уже не ядро одного атома, а ядра двух или несколько атомов. При образовании молекулы водорода (рис. 1.5) участвуют две атомные орбитали от каждого атома водорода. В результате перекрывания двух АО образуются две молекулярные орбитали. Одна из них называется связывающей орбиталью, имеет более низкую энергию, чем исходные АО (иначе связь не образовалась бы). Другая – разрыхляющей (антисвязывающей) орбиталью, имеет более высокую энергию (рис. 1.5).

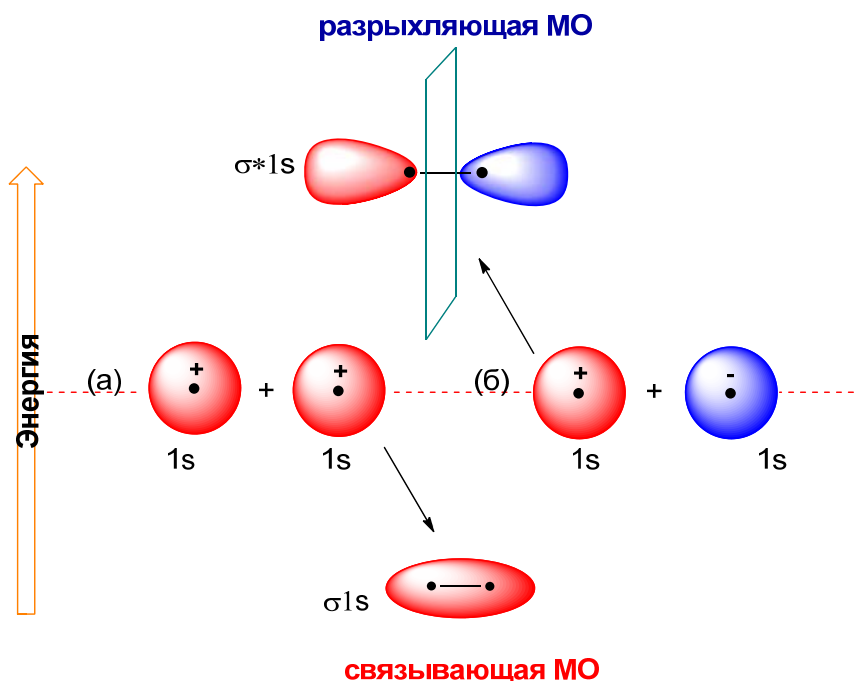


Рис. 1.5. Перекрывание двух $1s$ -орбиталей, дающее σ - и σ^* -орбитали:
 а – перекрывание в фазе; б – перекрывание в противофазе.
 Конфигурация связывающей МО обозначается $\sigma 1s$, разрыхляющей МО – $\sigma^* 1s$

Для лучшего понимания процесса образования молекулярных орбиталей вспомним, что орбитали (волновые функции) могут перекрываться в фазе и противофазе. При перекрывании в фазе образуется связывающая орбиталь ($\Psi_{\text{МО}} = \Psi_{\text{Н}}^1 + \Psi_{\text{Н}}^2$), при перекрывании в противофазе – разрыхляющая орбиталь ($\Psi_{\text{МО}}^* = \Psi_{\text{Н}}^1 - \Psi_{\text{Н}}^2$) (рис. 1.5).

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. Чем больше перекрывание, тем прочнее связь.

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



Малликен Роберт Сандерсон
07.06.1896 - 31.10.1986
Нобелевская премия по химии 1966 г.
"За фундаментальную работу
по химическим связям и электронной
структуре молекул, проведенную с помощью
метода молекулярных орбиталей"

В общем случае связь, образованная электронным облаком, имеющим максимальную плотность на линии, соединяющей центры атомов, называется σ -связью.

Дополнение 1.3

Символы $\sigma 1s$ и $\sigma^ 1s$ несут информацию о симметрии орбиталей. Молекулярная орбиталь имеет s -симметрию, если она симметрична относительно оси связи, т. е. не происходит изменения знака (фазы) орбитали при ее вращении вокруг линии, соединяющей атомы.*

Молекулярная σ^ -орбиталь должна отвечать двум требованиям:*

- 1) быть σ -орбиталью, т. е. не менять знак при повороте вокруг линии связи;*
- 2) иметь узловую плоскость между ядрами, что отражается наличием звездочки в обозначении этой орбитали.*

В случае перекрывания двух атомных орбиталей, центры электронной плотности которых находятся на оси, соединяющей взаимодействующие ядра, возникает молекулярная орбиталь, которую называют σ -орбиталью, а образующуюся связь – σ -связью. Соответствующую разрыхляющую орбиталь обозначают σ^* . σ -Связь может быть образована при перекрывании s , p , d и f -орбиталей.

Мерой перекрытия является величина интеграла перекрытия S , которая находится в интервале $0 < S < 1$. Интеграл перекрытия не может быть равен 1, так как в силу взаимного отталкивания ядер не могут очень близко подойти друг к другу.

Таким образом, по отношению к паре ядер:

- σ -орбиталь симметрична относительно линии связи;
- σ^* -орбиталь симметрична относительно линии связи и имеет узловую плоскость между ядрами.

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 перекрытие p -орбиталей называется боковым. Оно приводит к образованию двух МО – π -связывающей орбитали и π^* -разрыхляющей орбитали. Образующаяся при этом связь называется π -связью (рис. 1.6).

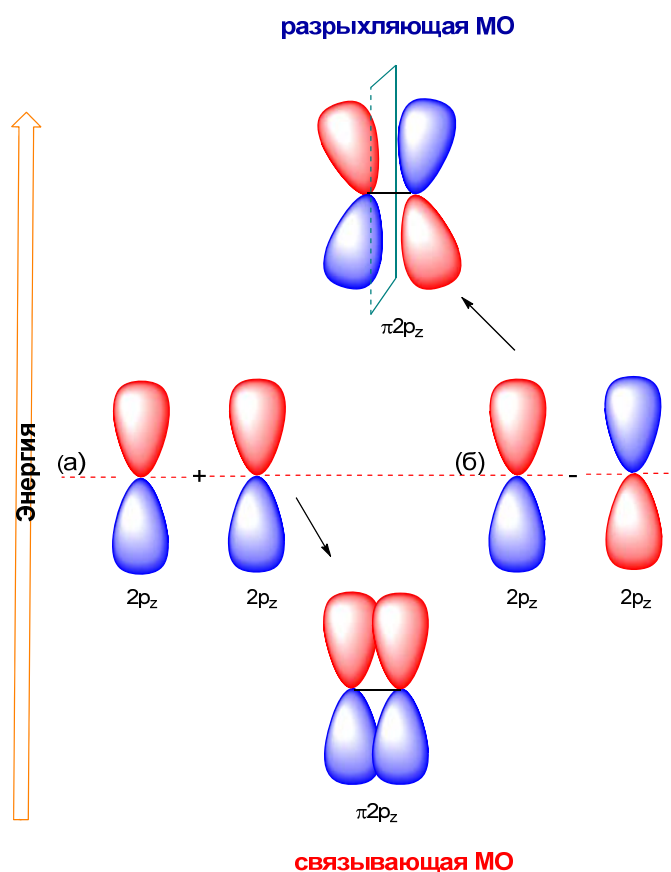


Рис. 1.6. Перекрытие двух $2p_z$ -орбиталей, дающее π - и π^* -орбитали:
 а – перекрытие в фазе; б – перекрытие в противофазе.
 Конфигурация связывающей МО обозначается $\pi 2p_z$, разрыхляющей МО – $\pi^* 2p_z$

Дополнение 1.4

Орбиталь имеет π -симметрию, если она образуется в результате синфазной комбинации соответствующих $2p$ -орбиталей. Ее узловая плоскость совпадает с узловыми плоскостями исходных АО.

π -МО является асимметричной по отношению к оси, соединяющей ядра атомов. При повороте на 180° знак орбитали меняется на противоположный.

Молекулярная орбиталь имеет симметрию π^* , если она удовлетворяет двум критериям:

1) меняет знак (фазу) при повороте вокруг оси, соединяющей взаимодействующие ядра, т. е. является π -орбиталью;

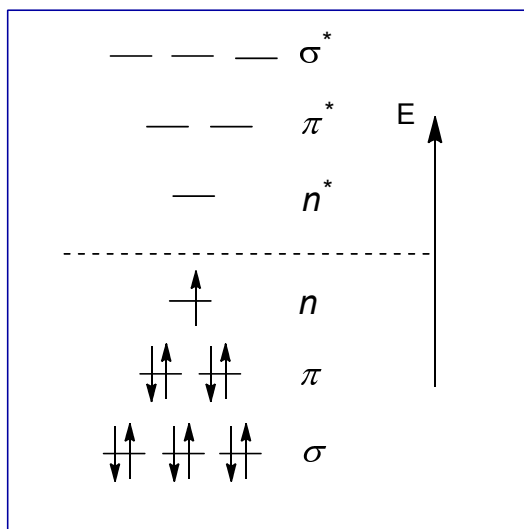
2) имеет узловую плоскость между взаимодействующими ядрами, что отражено наличием звездочки в символе орбитали.

Таким образом, по отношению к паре ядер:

- π -орбиталь является асимметричной, т. е. меняет знак при повороте вокруг оси, соединяющей взаимодействующие ядра;

- π^* -орбиталь также является асимметричной, но кроме того имеет узловую плоскость, проходящую между ядрами.

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 химических превращениях.

Итак, для ответа на вопрос «Как образуется ковалентная связь?» в настоящее время используют три модели образования связи: электронная теория Льюиса, теория валентных связей и теория молекулярных орбиталей. Все три 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.

Что касается вопроса образования ковалентной связи, мы будем придерживаться следующего утверждения: ковалентная связь образуется за счет обобществления взаимодействующими атомами пары валентных электронов.

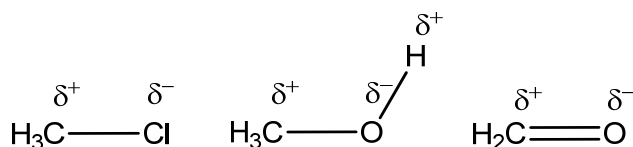
В связи с этим возникают важные вопросы: *в равной ли степени взаимодействующие атомы владеют общей электронной парой? «степень» владения электронами сказывается на свойствах молекулы?*

1.1.2. 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.

Полярность – еще одно важное свойство ковалентной связи.

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



полярные ковалентные связи

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

Термин «электроотрицательность» ($\chi^{\text{П}}$) впервые ввел Л. Полинг и определил его как «способность атома в молекуле притягивать электроны к себе». По Полингу, электроотрицательность – свойство атома (не связи!), причем свойство атома в молекуле, а не его фундаментальное свойство. Ниже представлена шкала величин электроотрицательности Полинга ($\chi^{\text{П}}$)* для некоторых элементов.

Атом	Na	Mg	Si	B	P	H	C	S	N	Cl	O
$\chi^{\text{П}}$	0,9	1,2	1,9	2,0	2,2	2,2	2,5	2,6	3,0	3,2	3,4

По Полингу, чем больше величина $\chi^{\text{П}}$, тем выше способность атома притягивать к себе электроны.

Мерой полярности связи является **дипольный момент связи** (μ), единица измерения Д (D) дебай. Дипольный момент обозначается стрелкой, направленной к наиболее электроотрицательному атому (рис. 1.7).

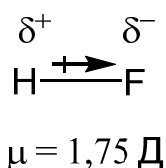


Рис. 1.7. Дипольный момент и распределение электронной плотности в молекуле фтористого водорода

Дипольный момент связи – векторная величина, характеризующая степень смещения электронной 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

* Позже были разработаны другие методы расчета электроотрицательности, например электроотрицательность по Малликену ($\chi^{\text{М}}$), отрицательность Оллреда–Рохова ($\chi^{\text{ОР}}$). Величины электроотрицательности Малликена несопоставимы с величинами Полинга. Величины электроотрицательности Оллреда–Рохова напрямую сравнимы с $\chi^{\text{П}}$.

Вектор дипольного момента связи направлен от центра тяжести отрицательного заряда к центру тяжести положительного. Таким образом, связь называется полярной, если ее дипольный момент существенно отличен от нуля.

Дипольный момент связи следует отличать от молекулярного дипольного момента.

Молекулярный дипольный момент – векторная сумма дипольных моментов всех связей молекулы.

При этом для двухатомных молекул дипольный момент связи равен молекулярному дипольному моменту.

Молекулярный дипольный момент является мерой полярности молекулы. Если молекулярный дипольный момент равен нулю, молекула неполярна.

Например, молекулярный дипольный момент молекул H_2 , O_2 , N_2 равен нулю. Два одинаковых атома в любой из приведенных молекул имеют одну и ту же электроотрицательность, заряд e равен нулю, следовательно, дипольный момент связи равен нулю, молекулярный дипольный момент также равен нулю.

Если молекулярный дипольный момент отличен от нуля, молекула называется полярной. Например, дипольный момент молекулы HF равен 1,75 Д за счет большой разницы в величинах электроотрицательности $\chi^П$ водорода (2,2) и фтора (4) (рис. 1.8).

Однако полярность молекул зависит не только от полярности индивидуальных связей, но также и от их направления (см. выше определение молекулярного дипольного момента).

Так, в молекуле CCl_4 за счет значительной разницы величин $\chi^П$ водорода и хлора (3,2) связь $C-Cl$ полярна. Тем не менее молекула четыреххлористого углерода – неполярна. Молекулярный дипольный момент равен нулю вследствие симметричности тетраэдрического расположения связей (молекулярные дипольные моменты связей компенсируют друг друга) (рис. 1.8). В случае хлористого метила CH_3Cl такой компенсации не происходит, молекула полярна (рис. 1.8).

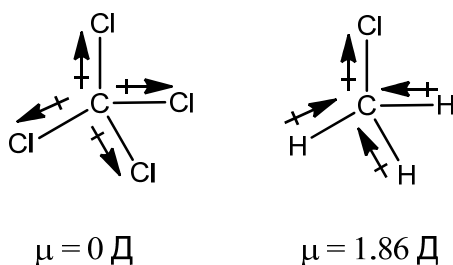
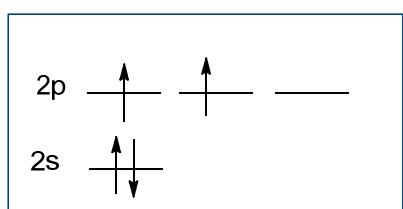


Рис. 1.8. Дипольные моменты четыреххлористого углерода и хлористого метила

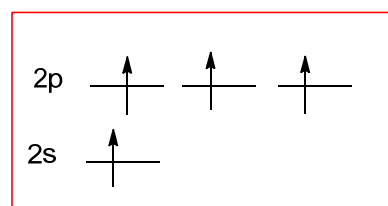
Полярность ковалентной связи оказывает огромное влияние на химическое поведение органических молекул.

1.1.3. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации орбиталей

Чем определяется пространственное строение молекул органических веществ? Разберемся на примере молекулы метана CH_4 . Ниже изображено распределение электронов внешнего энергетического уровня атома углерода в основном и возбужденном состояниях.



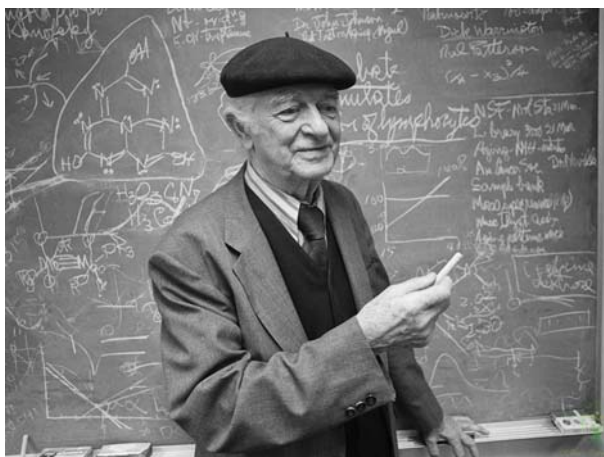
основное состояние



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. 1.2). Однако в действительности это не так! *Все связи атома углерода направлены к вершинам правильного тетраэдра, и угол между ними составляет $109,5^\circ$.*

Теоретическое объяснение этому и подобным фактам было предложено Слейтером и Полингом, оно вошло в теорию ВС как концепция *гибридизации орбиталей*.



Лайнус Карл Полинг
28.02.1901 - 19.08.1994
Нобелевская премия по химии 1954г.
«За исследование природы химической связи и ее применение для определения структуры соединений».

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 гибридными. 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. 1.9). Собственно термин «гибридизация» означает «смещение».

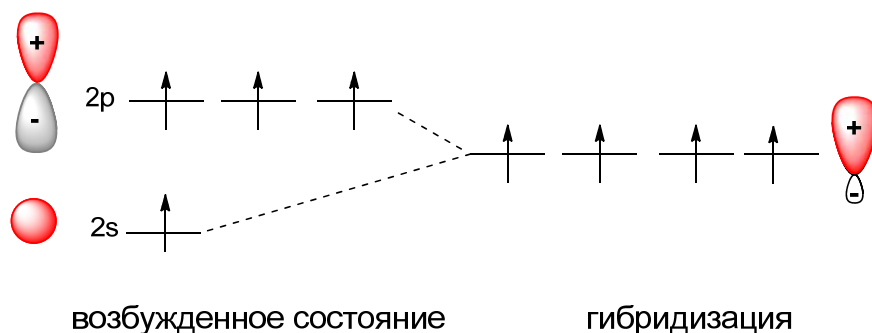


Рис. 1.9. Схема гибридизации *s*- и *p*-орбиталей атома углерода

Итак, *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 перекрывания гибридных орбиталей («положительные» доли) располагаются в пространстве на максимальном расстоянии друг от друга. Такое расположение в пространстве обеспечивает более полное перекрывание 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 $109,5^\circ$ и направлены к вершинам воображаемого правильного тетраэдра (рис. 1.10).

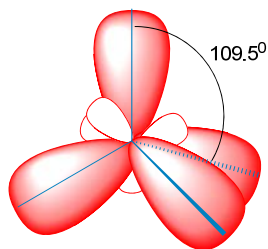


Рис. 1.10. Расположение в пространстве гибридных орбиталей атома углерода в молекуле метана (орбитали атомов водорода не показаны)

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

Таким образом, концепция гибридизации атомных орбиталей достаточно наглядно объясняет направленность связей в молекуле метана – стремление к такому перекрыванию орбиталей, в результате которого выделяется максимально возможное количество энергии, что приводит к понижению внутренней энергии системы (в нашем случае молекулы метана), а значит, к наиболее устойчивому ее состоянию.

При этом важно помнить: молекула метана (или другая молекула) имеет определенное строение в пространстве *не потому, что происходит гибридизация!* Это теория гибридизации (придуманная талантливыми людьми!) на сегодняшний день **так объясняет** строение молекул. Не исключено, что кто-то из читающих данное пособие в будущем разработает другую, еще более удобную и наглядную теорию.

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. Ниже приведен пример соединений, в молекуле которых есть атом, орбитали которого находятся в sp^3 -гибридном состоянии (выделены красным цветом):



Такой тип гибридизации характерен также и для анионов типа R_3C^- , RO^- .

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

Возможны ситуации, когда не все p -орбитали атома углерода участвуют в процессе гибридизации (рис. 1.11, 1.14).

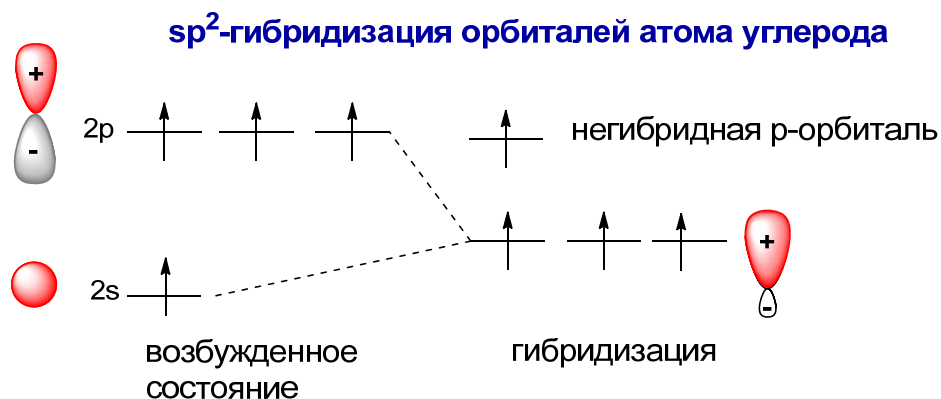


Рис. 1.11. Схема sp^2 -гибридизации орбиталей атома углерода

Три гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости и максимально удалены друг от друга (направлены к вершинам тре-

угольника, угол между ними составляет 120°) (рис. 1.12, а). Оставшаяся негибридная p -орбиталь расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей (рис. 1.12, б).

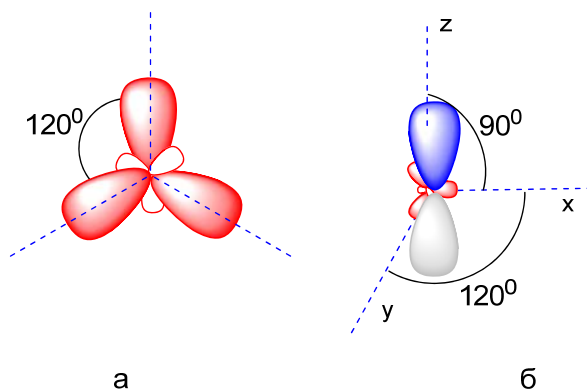
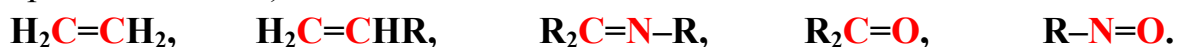


Рис. 1.12. Расположение в пространстве трех sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода (а) и взаимное расположение трех sp^2 -гибридных и одной негибридной p -орбиталей атома углерода (б)

Подобное состояние характерно и для других атомов, например О, N. Ниже приведен пример соединений, в молекуле которых есть атом, орбитали которого находятся в sp^2 -гибридном состоянии (выделены красным цветом):



Атом, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации, способен образовывать с другим атомом двойную связь ($\text{Y}=\text{X}$). Одна связь – σ -связь (образуется гибридной sp^2 -орбиталью), вторая связь – π -связь (образуется при перекрывании негибридной p -орбитали) (рис. 1.13).

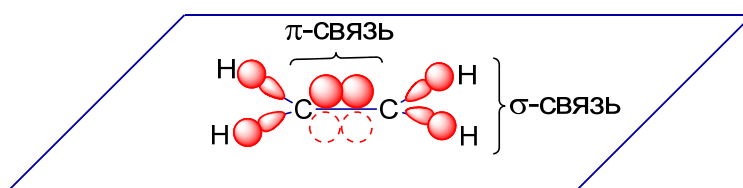


Рис. 1.13. Образование σ - и π -связей в молекуле этилена

Такой тип гибридизации характерен также и для катионов типа R_3C^+ и свободных радикалов $\text{R}_3\text{C}\cdot$.

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): $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$, $\text{RC}\equiv\text{N}$, $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{CR}_2$.

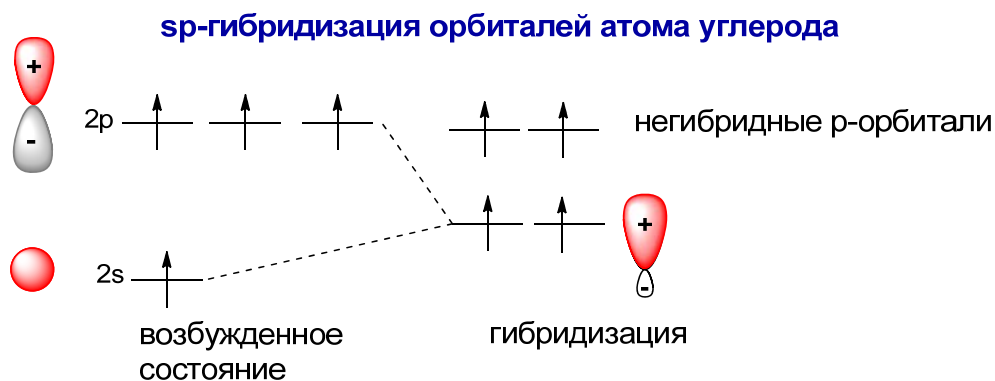


Рис. 1.14. Схема *sp*-гибридизации орбиталей атома углерода

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

- *sp*-гибридизация – линейное расположение в пространстве;
- sp^2 -гибридизация – орбитали направлены к вершинам треугольника;
- sp^3 -гибридизация – орбитали направлены 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). Длины связей зависят от размеров атомов в молекуле и их гибридации. Например, в ряду галогенов длины связей возрастают в следующем порядке, Å: F–F 1,42, Cl–Cl 1,99, Br–Br 2,28, I–I 2,67. Среди связей между атомами углерода наиболее короткими являются тройные $\text{C}\equiv\text{C}$ (1,2...1,3 Å), затем следуют двойные связи $\text{C}=\text{C}$ (1,3...1,36 Å), а наиболее длинными оказываются простые связи $\text{C}-\text{C}$ (типичный диапазон составляет 1,45...1,55 Å).

Валентный угол – угол между двумя связями одного атома.

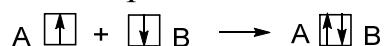
Валентные углы зависят от природы атомов и характера химической связи.

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

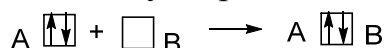
Таким образом, пространственное строение молекулы органического соединения является результатом стремления атомов так расположиться в пространстве, чтобы это привело к наиболее полному перекрыванию орбиталей и, следовательно, к образованию более прочной связи. Поскольку образование связи приводит к выделению энергии, можно сделать следующее общее заключение: пространственное строение молекулы (а значит, направленность ковалентной связи) определяется стремлением системы находиться в наиболее выгодном энергетическом состоянии.

1.1.4. 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. 1.15).

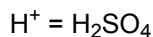
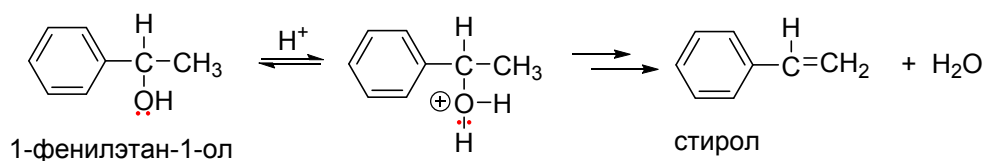
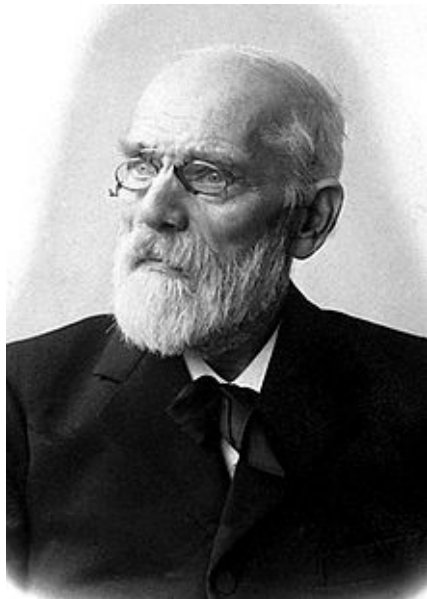


Рис. 1.15. Протонирование 1-фенилэтан-1-ола серной кислотой в реакции дегидратации. Образование связи O–H происходит в результате перекрывания занятой орбитали атома кислорода с вакантной орбиталью протона

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. 1.16).

1.3. Межмолекулярные взаимодействия

Выше было рассмотрено строение молекул, представляющих собой совокупность атомов с определенным пространственным расположением, удерживающихся вместе за счет связей, энергии которых составляют 50...100 ккал/моль. Однако возможно взаимодействие и между молекулами. Энергия таких межмолекулярных взаимодействий, как правило, значительно меньше энергии химических связей (ковалентных, ионных) между атомами, образующими молекулу.



Йоханнес Дидерик Ван дер Ваальс
23.11.1837 - 08.03.1923

Межмолекулярные взаимодействия – электромагнитные взаимодействия электронов и ядер одной молекулы с электронами и ядрами другой молекулы. Предположение о существовании межмолекулярных взаимодействий было впервые использовано Я.Д. Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. для объяснения свойств реальных газов и жидкостей.

В наиболее широком смысле под межмолекулярными взаимодействиями можно понимать такие взаимодействия между любыми частицами (молекулами, атомами, ионами), при которых не происходит образование химических, то есть ионных, ковалентных связей. Иными словами, эти взаимодействия существенно слабее ковалентных. Тем не менее межмолекулярные взаимодействия чрезвычайно важны, поскольку обуславливают физико-химические свойства веществ и строение сложных соединений. Так, в частности, межмолекулярными взаимодействиями определяется стабильность ДНК и РНК.

1.3.1. Молекулярные комплексы

Молекулярные комплексы образуются из формально валентно-насыщенных молекул благодаря силам межмолекулярного взаимодействия. Современные представления о молекулярных комплексах значительно шире того, что заложено в их названии, так как в состав молекулярных комплексов могут входить ионы, свободные радикалы, ион-радикалы.

Образование молекулярных комплексов наиболее адекватно трактуется методом МО. Молекулярные комплексы образуются в результате перекрытия молекулярных орбиталей молекулы-донора и молекулы-

акцептора электронов, поэтому часто молекулярные комплексы называют донорно-акцепторными. Эти комплексы имеют определенную стехиометрию и пространственное строение, при этом исходный состав входящих в комплекс молекул сохраняется. В зависимости от того, какой тип молекулярной орбитали предоставляется донором для взаимодействия, различаются n -, π - и σ -комплексы. Акцепторы в этих взаимодействиях предоставляют v -орбиталь (вакантная орбиталь атома металла), σ^* - и π^* -разрыхляющие орбитали.

Примером n -комплекса может служить комплекс, образованный в результате передачи неподеленной электронной пары n от атома азота триметиламина иону серебра (рис. 1.17).

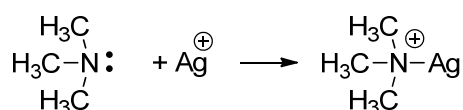


Рис. 1.17. Образование n -комплекса в результате донорно-акцепторного взаимодействия триметиламина и катиона серебра

Пара π -электронов также может участвовать в образовании молекулярных комплексов: катион серебра способен связывать молекулу донора в комплексах с этиленовыми углеводородами. Так образуются π -комплексы (рис. 1.18).

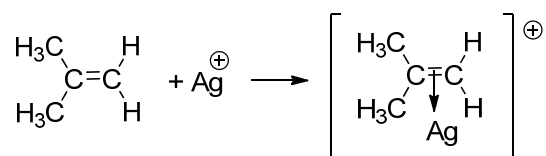


Рис. 1.18. Образование π -комплекса 2-метилпроп-1-ена и иона серебра

Дополнение 1.5

Образование комплекса между олефином и ионом серебра (рис. 1.18) трактуется следующим образом: возникают две связи: σ -связь, образуемая перекрыванием связывающей π -орбитали олефина с вакантной $5s$ -орбиталью иона серебра, и π -связь, образуемая перекрыванием заполненной $4d$ -орбитали иона серебра с вакантной разрыхляющей π^* -орбиталью олефина.

Связь от иона серебра направлена не к одному из атомов, а к центру p -системы, в результате чего электронная плотность частично смещена от олефина к иону серебра.

Другим примером π -комплекса может служить комплекс, образованный 1,3,5-триметилбензолом (дурул) и 2,4,6-тринитрофенолом (пикриновая кислота) (рис. 1.19). Однако в этом случае речь идет о переносе

заряда в результате передачи электронов от одной молекулы к другой без вовлечения в этот процесс какого-либо конкретного атома. Такие комплексы называют комплексом с переносом заряда (КПЗ). Они образуются между молекулами с повышенной электронной плотностью (например, ароматические и гетероароматические молекулы) и молекулами с сильными электроноакцепторными группами (см. п. 2.3).

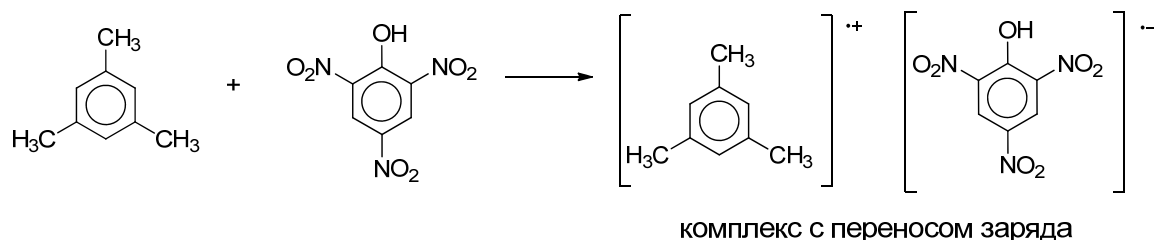


Рис. 1.19. Взаимодействие дуурола и пикриновой кислоты с образованием комплекса с переносом заряда

При образовании этого КПЗ происходит перенос электрона с ВЗМО молекулы-донора (дурол) на НВМО молекулы-акцептора (пикриновая кислота). В результате образуются катион-радикал и анион-радикал (см. п. 2.2) соответственно, которые удерживаются межмолекулярными силами электростатической природы. Кроме фундаментального научного интереса КПЗ важны и с практической точки зрения. Так, комплексы с пикриновой кислотой (пикраты) обычно твердые вещества с четкими температурами плавления. Их получают, когда продукт реакции по каким-либо причинам трудно отделить от реакционной массы: его выделяют в виде пикрата.

Важным примером межмолекулярного взаимодействия является образование между молекулами так называемых водородных связей.

1.3.2. Водородная связь

Водородная связь – это слабое взаимодействие (энергия ≈ 20 кДж/моль), приводящее к притяжению между атомом водорода, связанным полярной ковалентной связью с более электроотрицательным атомом, и неподеленной электронной парой другого атома. На схемах водородную связь обозначают точками (рис. 1.20). Геометрию водородной связи трудно установить, однако считается, что водород расположен на прямой, соединяющей атомы А и В ($A-H \cdots B$), и отклонения не превышают 15° .

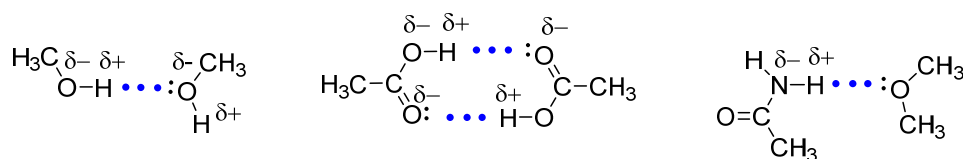
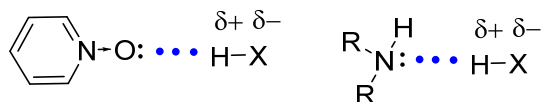


Рис. 1.20. Примеры образования водородной связи между молекулами

Наиболее прочную водородную связь образуют атомы кислорода, азота, фтора.

Наиболее прочные комплексы образуются, когда в качестве акцептора протона выступает кислород в N-оксидах и азот в аминах:



Более слабые комплексы образуются атомом кислорода карбонильной (C=O) и алкоксильной (R-O) групп; еще ниже протоноакцепторная способность кислорода проявляется в группах NO₂, SO₂, а азота – в группе C≡N. Слабые акцепторы протонов – атомы галогенов в алкилгалогенидах, причем это свойство уменьшается в ряду F, Cl, Br, I.

Водородные связи могут существовать в твердом состоянии и в жидкой фазе. Соединения, образующие особенно прочные водородные связи, могут сохранять их даже в газовой фазе. Например, уксусная кислота в газовой фазе при не слишком низком давлении существует в виде димера. Водородные связи оказывают значительное влияние на свойства соединений: повышается температура кипения, а часто и температуры плавления; повышается растворимость (за счет образования водородной связи между растворенным веществом и растворителем).

Рассмотренные выше примеры описывали образование водородной связи как результат межмолекулярных взаимодействий. Однако водородные связи могут образовываться между атомами одной молекулы (внутримолекулярная водородная связь).

подавляющее большинство внутримолекулярных водородных связей встречается в тех случаях, когда возможно образование шестичленного цикла (включая водород), в котором линейность водородной связи геометрически выгодна (рис. 1.21).

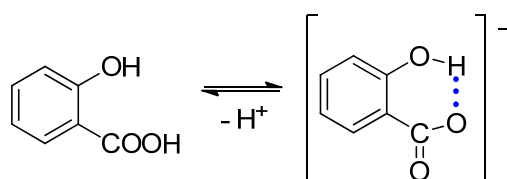


Рис. 1.21. Образование внутримолекулярной водородной связи в анионе орто-гидроксibenзойной кислоты (салициловая кислота)

Как правило, водород находится не на равном расстоянии от атомов, участвующих в образовании водородной связи. Например, в твердом состоянии воды в связи H-O···H межатомное расстояние O-H равно 0,97 Å, а расстояние O···H составляет 1,79 Å.

Как и в случае межмолекулярной водородной связи, внутримолекулярная водородная связь оказывает значительное влияние на физико-химические свойства веществ. Примером, иллюстрирующим сказанное, является значительное увеличение константы диссоциации *орто*-гидроксibenзойной кислоты по сравнению с *пара*- и *мета*-изомерами (рис. 1.22). Стабилизация аниона за счет внутримолекулярной водородной связи возможна только в случае *орто*-изомера (рис. 1.21).

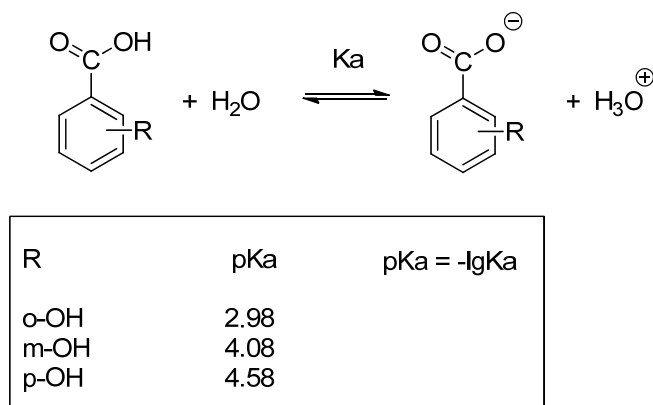


Рис. 1.22. Диссоциация изомерных гидроксibenзойных кислот

Другим примером изменения свойств вещества под влиянием водородных связей может служить понижение летучести *орто*-нитрофенола (образует внутримолекулярную водородную связь) по сравнению с *пара*- и *мета*-изомерами, которые могут образовывать межмолекулярную водородную связь, например, с молекулами воды (рис. 1.23). Указанные свойства позволяют отделить *пара*- и *мета*-нитрофенолы от *орто*-нитрофенола путем перегонки их с водяным паром.

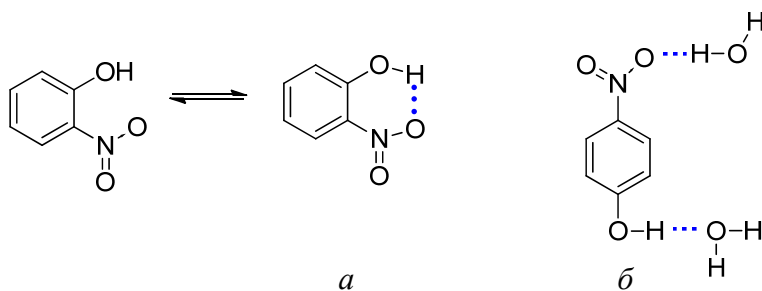


Рис. 1.23. Образование внутримолекулярной водородной связи в молекуле *о*-нитрофенола (а), образование межмолекулярной водородной связи *п*-нитрофенолом (б)

Выводы

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

2. Ковалентная связь образуется за счет обобществления взаимодействующими атомами пары валентных электронов.

3. Описание механизма образования ковалентной связи возможно с использованием трех теорий: электронной теории Льюиса, метода валентных связей, метода молекулярных орбиталей.

4. 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.

5. Ковалентная связь насыщаема, т. е. атом может образовывать только определенное количество связей с другими атомами в молекуле. Так, атом углерода в органической молекуле может образовывать четыре связи с другими атомами.

6. Ковалентная связь может быть полярной и неполярной. Степень поляризации ковалентной связи определяется разностью величин электроотрицательности атомов, образующих эту связь. Мерой полярности связи является дипольный момент связи. Полярность молекулы в целом оценивается молекулярным дипольным моментом.

7. Прочность ковалентной связи определяется степенью перекрывания АО и характеризуется энергией связи: чем больше ее величина, тем прочнее связь.

8. Ковалентная связь характеризуется направленностью в пространстве, т. е. орбитали взаимодействующих атомов определенным образом расположены в пространстве. Это обеспечивает образование наиболее прочной связи и формирование определенной геометрии молекулы. Пространственное строение молекул наглядно описывается концепцией гибридизации орбиталей.

9. Геометрия молекулы характеризуется длиной связи (среднее расстояние между ядрами двух ковалентно связанных атомов) и валентными углами (угол между двумя связями одного атома). Величины длин связей и валентных углов незначительно изменяются в ряду родственных соединений, т. е. они являются характеристиками классов органических соединений.

10. Наряду с образованием химической связи, обеспечивающей существование молекул, возможно проявление сил, направленных на образование молекулярных комплексов. Энергия межмолекулярного взаимодействия, как правило, значительно меньше энергии химической связи.

11. Одним из проявлений межмолекулярных взаимодействий является образование водородных связей. Водородные связи имеют важное значение, поскольку влияют на физико-химические свойства соединений.

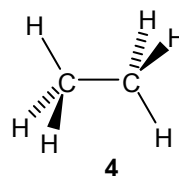
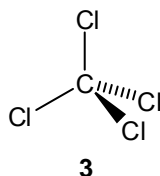
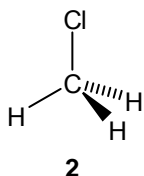
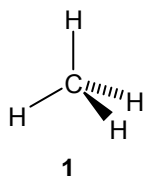
Вопросы и задания для самоконтроля

1. Что такое ковалентная связь? Как она образуется?
2. Чем обусловлена полярность ковалентной связи?
3. Как на схемах и рисунках изображается полярная ковалентная связь?
4. Что такое дипольный момент связи? В каких единицах выражается величина дипольного момента связи?
5. Что такое молекулярный дипольный момент?
6. Существует ли взаимосвязь между молекулярным дипольным моментом и полярностью молекулы?
7. Что понимается под гибридизацией орбиталей?
8. Какие типы гибридизации рассматриваются?
9. Чем определяется прочность ковалентной связи?
10. Что такое ионная связь?
11. Что такое водородная связь? Как она образуется?
12. Как водородная связь влияет на физические свойства органических веществ?

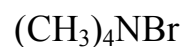
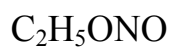
13. Укажите правильный порядок увеличения электроотрицательности перечисленных элементов:



14. Какая из следующих молекул обладает дипольным моментом?



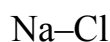
15. Какие из перечисленных соединений имеют только ковалентные связи?



16. Какие из соединений содержат ионные связи?



17. В каких из приведенных соединений химическая связь обладает наибольшей полярностью?



18. Укажите соединения, в которых показано неверное направление поляризации химической связи:



19. Укажите пары соединений, между которыми возможно образование водородных связей:

бензол + этиловый эфир, ацетон + HCl, фенол + вода,
вода + вода, этанол + метан

20. Укажите соединения, в которых имеется атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации:

Бензол, метанол, проп-1-ен, ацетон, дихлорметан, этанол

21. Укажите соединения, в которых имеется атом углерода в состоянии sp -гибридизации:

гекс-2-ин бут-1-ен-3-ин бут-2-ен толуол
этинилбензол хлористый винил

Глава 2

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

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

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

Однако зачастую необходимо дать качественную оценку реакционной способности органической молекулы, например ответить на вопрос: какое из двух родственных (относящихся к одному классу) соединений быстрее вступит в рассматриваемую реакцию и почему?

Одним из основных факторов, влияющих на реакционную способность, является строение молекулы. Здесь необходимо понимать, что в конкретной рассматриваемой реакции не все атомы молекулы участвуют в химическом превращении, а только часть из них. Этот участок молекулы (атом или группа атомов) часто называют *реакционным центром*. Например, при взаимодействии толуола с хлорангидридом уксусной кислоты (реакция ацилирования) реакция протекает по бензольному кольцу, при этом метильная группа не затрагивается в ходе процесса (рис. 2.1).

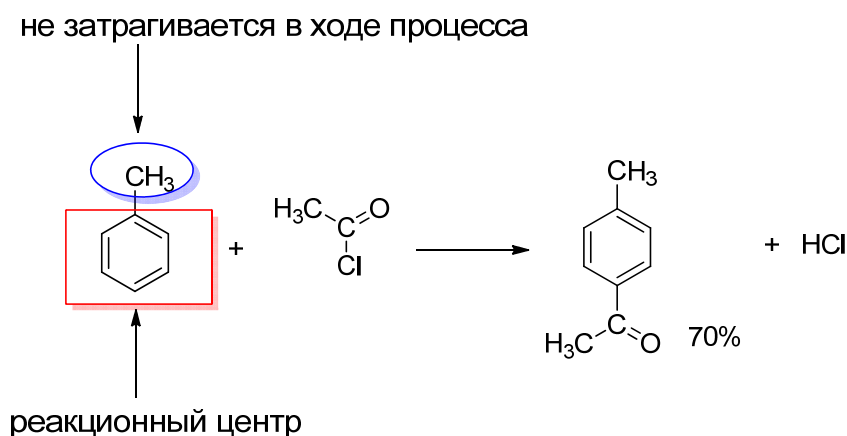
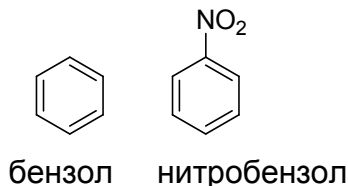


Рис. 2.1. Ацилирование толуола. Реакция катализируется хлоридом алюминия (для простоты не указан на схеме)

Однако вся оставшаяся часть молекулы относится к реакционному центру не индифферентно: она либо способствует протеканию реакции (*повышает реакционную способность*), либо препятствует процессу

(понижает реакционную способность). Если вернуться к уже затронутой нами реакции ацилирования, то можно отметить, что бензол ацилируется медленнее, чем толуол, а нитробензол вообще не реагирует и его используют в этой реакции в качестве растворителя.

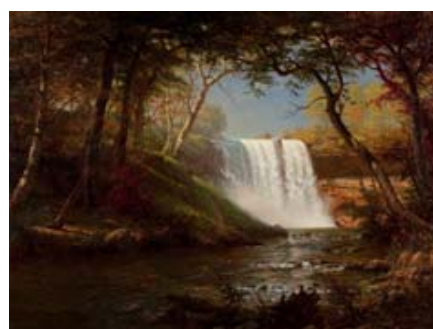
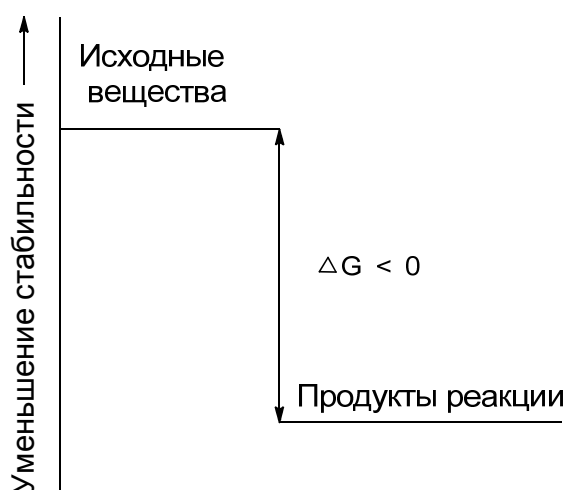


2.1. Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций

Реакционная способность молекулы проявляется (или не проявляется) только во время химической реакции. Поэтому важно учитывать основные закономерности, которым подчиняются химические процессы.

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.

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).



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

Рис. 2.2. Самопроизвольный химический процесс

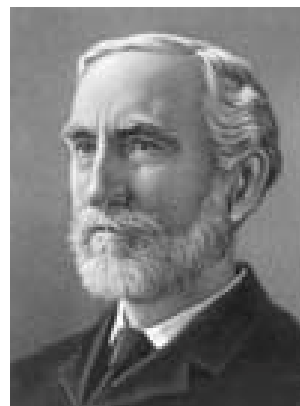
Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) указывает на принципиальную возможность протекания химической реакции в данных условиях:

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

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

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



Джозайя Уиллард Гиббс
11.02.1839 - 28.04.1903

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

Нет: $\Delta G^\circ > 0, K_p < 1$

Да: $\Delta G^\circ < 0, K_p > 1$

50 на 50: $\Delta G^\circ = 0, K_p = 1$

Дополнение 2.1

Вклад члена ΔH в величину изменения свободной энергии ΔG° может быть оценен по разности энергии связей исходных веществ и продуктов реакции; приблизительное значение ΔH для данной реакции часто может быть предсказано исходя из таблиц стандартных энергий связи или вычислено иными методами, например квантово-химическими.

Изменение энтропии совершенно иное, оно относится к разупорядочиванию системы. Чем менее упорядочена система, тем больше ее энтропия. Физический смысл ΔS состоит в том, что оно отражает число возможных способов, при помощи которых общая энергия системы может быть рас-

пределена между составляющими ее молекулами, а также число возможных способов, при помощи которых энергия каждой из молекул может быть распределена между поступательной, вращательной и колебательной степенями свободы молекулы.

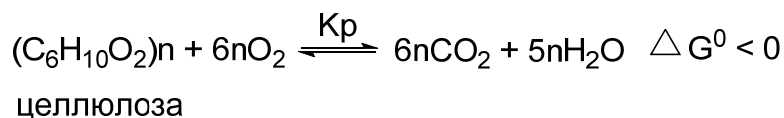
Природа предпочитает такие условия, при которых энтальпия низка, а энтропия высока; в соответствии с этим принципом в реагирующих системах энтальпия спонтанно уменьшается, а энтропия спонтанно растет. Влияние энтропии на большинство реакций мало, и возможность спонтанного протекания реакции зависит главным образом от энтальпии. Однако в некоторых типах реакций доминирующим оказывается влияние энтропии.

Так, в реакциях, где число молекул исходных веществ и продуктов реакции одинаково ($A + B \rightarrow C + D$), влияние энтропии обычно мало. Однако, если в результате реакции число молекул увеличивается ($A \rightarrow B + C$), наблюдается большой выигрыш в энтропии, так как чем больше молекул, тем больше вариантов различного их расположения в пространстве (больше степеней свободы).

Напротив, реакции, идущие с уменьшением числа молекул продуктов реакции ($A + B \rightarrow C$), сопровождаются уменьшением энтропии. И чтобы такая реакция имела место, необходимо достаточное уменьшение энтальпии, которое перекрыло бы нежелательное изменение энтропии.

Следует отметить, однако, что малый вклад энтропийной составляющей $T\Delta S$ имеет место при относительно невысоких температурах. В случае повышенных температур ($\sim 1000^\circ\text{C}$), как, например, во многих нефтехимических процессах, величина $T\Delta S$ может быть сопоставимой с величиной ΔH или превышать последнюю.

Ниже представлена реакция горения целлюлозы. Изменение стандартной свободной энергии этого процесса – большая отрицательная величина, а значит, 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 ΔG^\ddagger (энергия Гиббса активации). На рис. 2.3 изображен профиль свободной энергии реакции $A + B \rightarrow C$.

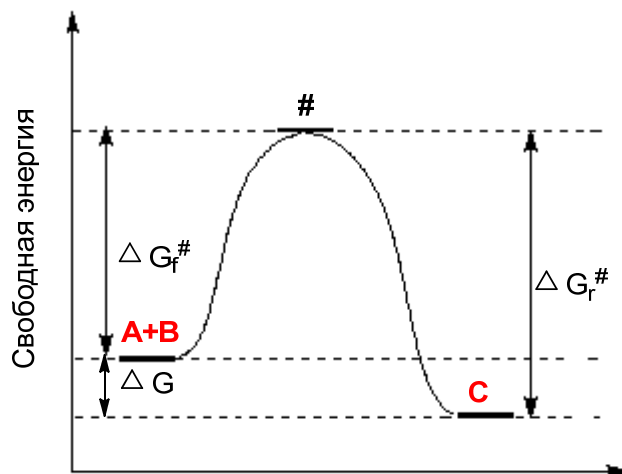


Рис. 2.3. Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой интермедиат не образуется.

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 ($K^\#$). При этом 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. 2.3. 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.

Элементарная реакция многостадийного процесса, характеризующаяся наибольшей свободной энергией активации, называется лимитирующей стадией.

Скорость лимитирующей стадии определяет скорость и закономерности всего многостадийного процесса. На рис. 2.4 представлена диаграмма свободной энергии для двухстадийной реакции.

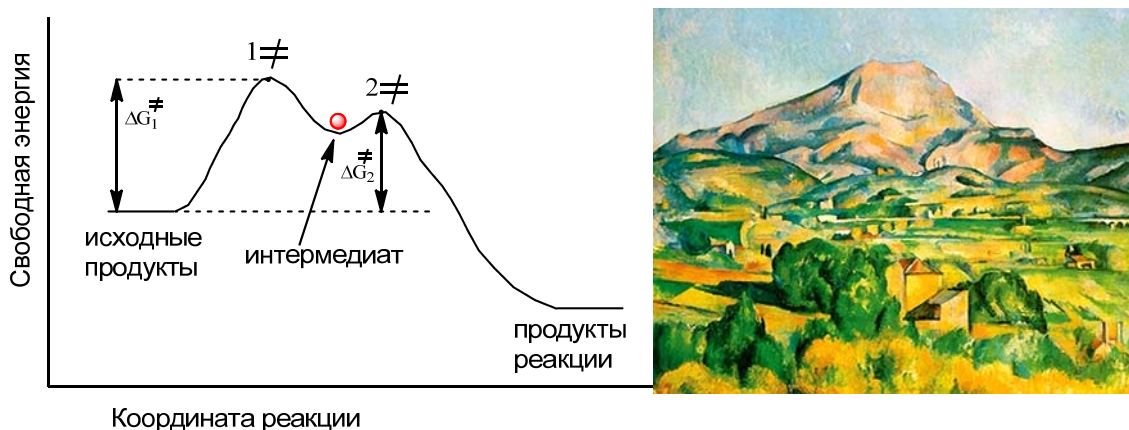


Рис. 2.4. Диаграмма свободной энергии для реакции, в ходе которой образуется интермедиат

Поль Сезанн "Гора Сент-Виктуар", 1885-1895. Фонд Барнса, Мерион, 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.

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

К наиболее распространенным интермедиа́там органических реакций относятся радикалы, катионы, анионы, а также катион-радикалы и анион-радикалы. В п. 2.2 вопрос о природе интермедиа́тов будет рассмотрен более детально. Сейчас нам важно понять, что, в отличие от переходного состояния, интермедиа́ты относительно более долгоживущие образования. Во всяком случае, 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 нами случае переходное состояние по энергии ближе всего к интермедиа́ту. Согласно постулату Хэммонда его строение должно быть похоже на строение интермедиа́та. Следовательно, если устойчив интермедиа́т, устойчиво и переходное состояние, ведущее к этому интермедиа́ту! Поскольку свободная энергия активации есть не что иное, как разница между энергией образования исходных продуктов и энергией образования переходного состояния ($\Delta G_{\text{переходного состояния}} - \Delta G_{\text{исходные продукты}}$) (см. рис. 2.4), мы можем 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.

2.2. Интермедиа́ты органических реакций

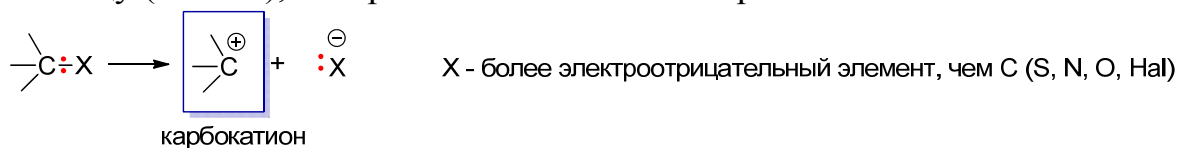
Выше мы уже отметили, что интермедиа́ты образуются в результате распада переходного состояния, т. е. в результате разрыва или образования химической связи. Учитывая, что ковалентная связь образована парой «валентных» электронов, можно представить несколько вариантов разрыва этой связи (на примере связи с атомом углерода).

2.2.1. Интермедиа́ты, образующиеся при гетеролитическом разрыве химической связи (карбокатионы, карбоанионы)

Образование карбокатионов

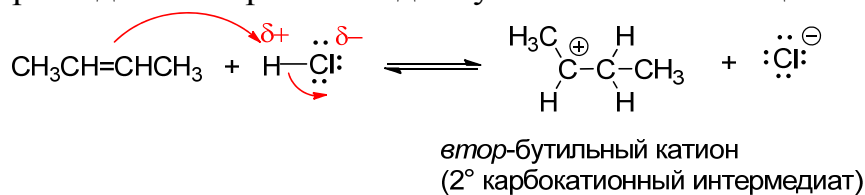
Связь C–X разрывается гетеролитически, т. е. таким образом, что общая пара электронов достается только одному из атомов этой связи. В случае, когда общая пара электронов осталась у атома X, атом угле-

рода, «отдав» свой электрон, превращается в положительно заряженную частицу (катион), которая имеет название «карбокатион»:

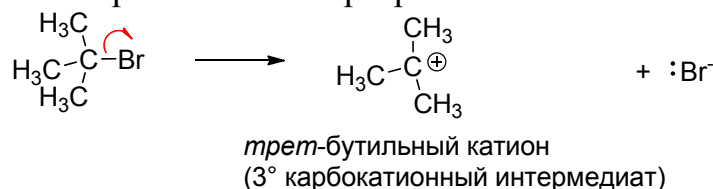


Способы образования карбокатионов

1. Присоединение протона к одному из атомов ненасыщенной системы:



2. Прямой гетеролитический разрыв связи C–X:



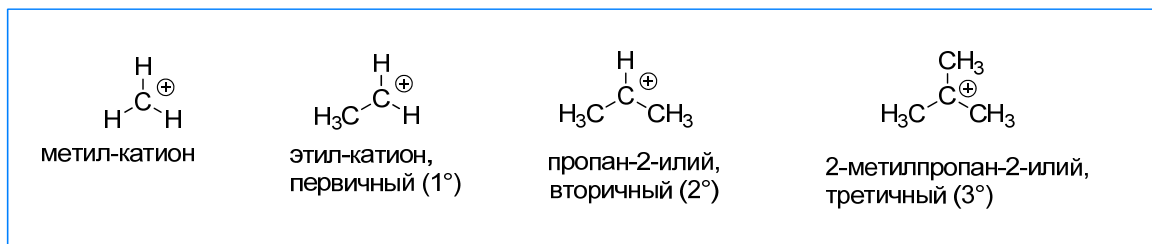
Таким образом, карбокатионы, или карбениевые ионы, представляют собой интермедиаты, у которых атом углерода имеет три ковалентные связи и положительный заряд R_3C^+ .

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;
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ – пропан-2-илий;
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ – 2-метилпропан-2-илий;
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ – 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:



Дополнение 2.2

В зависимости от строения углеводородной цепи атомы углерода, входящие в ее состав, различаются следующим образом: атом углерода, связанный только с одним атомом углерода, называют первичным и обозначают 1° , с двумя – вторичным (2°), с тремя – третичным (3°).

Атом углерода карбокатиона находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Три гибридные орбитали копланарны, угол между ними составляет 120° , они образуют три σ -связи. Негибризованная p -орбиталь располагается перпендикулярно плоскости σ -связей. Таким образом, карбокатионы имеют плоское строение (рис. 2.5).

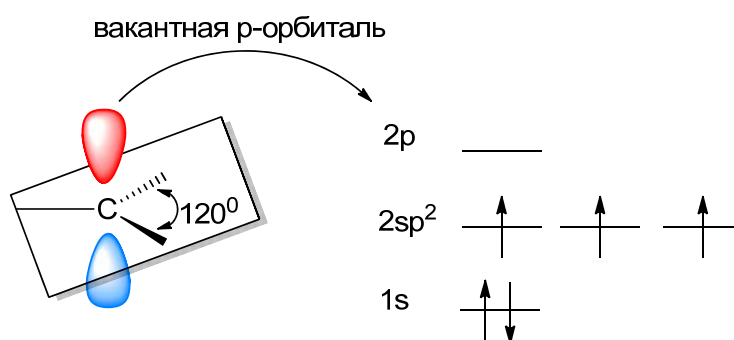


Рис. 2.5. Строение карбокатиона

В результате экспериментальных и теоретических исследований был установлен ряд стабильности карбокатионов (рис. 2.6). 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.

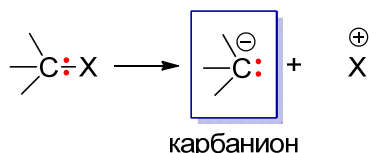


Рис. 2.6. Ряд относительной устойчивости карбокатионов.

Факторы, влияющие на стабильность карбокатионов, будут рассмотрены в п. 2.3.

Образование карбанионов

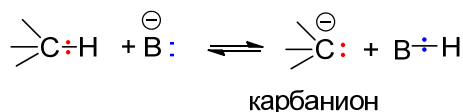
Гетеролиз связи $\text{C}-\text{X}$ может протекать и таким образом, что общая электронная пара достается атому углерода. В этом случае образуется анион, имеющий название **карбанион**:



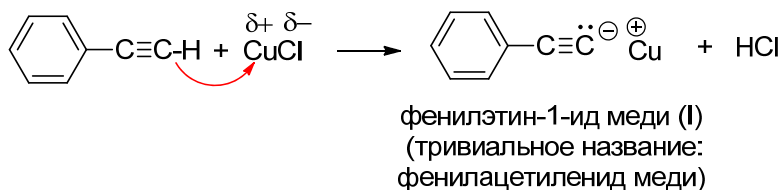
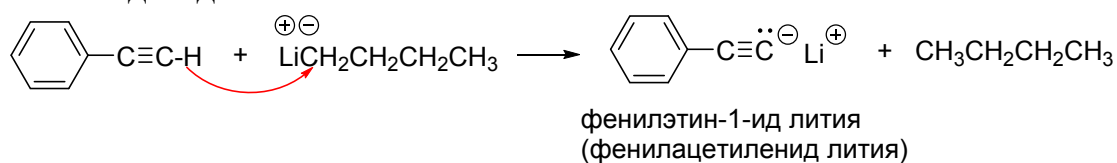
X - менее электроотрицательный элемент, чем C (H, Na, Li, Mg, Zn, Al)

Способы образования карбанионов

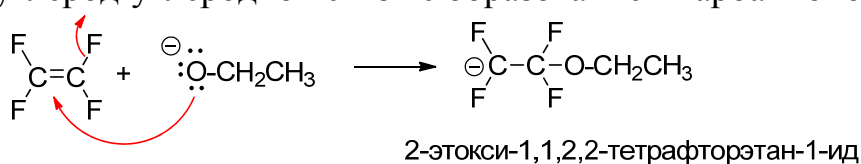
1. Карбанионы образуются при диссоциации C–H-связей под действием очень сильных оснований V^{\ominus} . Обычно равновесие этих реакций сильно сдвинуто влево:



Группа, которая была связана с атомом углерода, уходит без электронной пары. В качестве примера может служить реакция фенилацетилена с *n*-бутиллитием. Продуктом этого превращения является фенилацетиленид лития:

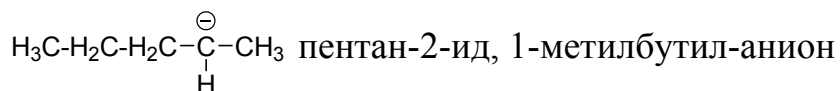


2. Отрицательный ион может присоединяться к двойной или тройной углерод-углеродной связи с образованием карбанионов:



Таким образом, карбанионами называют интермедиаты, в которых атом углерода трехвалентен и несет отрицательный заряд за счет наличия неподеленной электронной пары.

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. Три гибридные орбитали образуют три σ -связи, четвертая гибридная орбиталь несет неподеленную электронную пару. Карбанион имеет пирамидальное строение: угол между связями и занятой орбиталью близок к 109° (рис. 2.7).

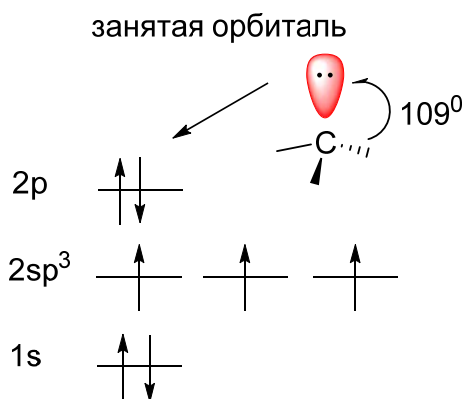
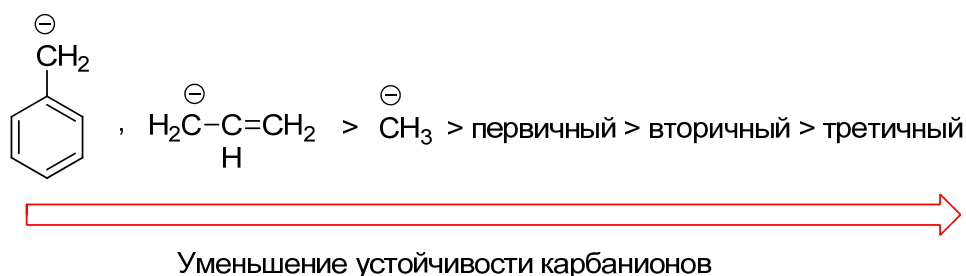


Рис. 2.7. Строение карбаниона

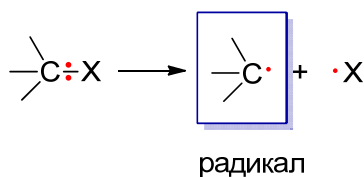
Вопрос об устойчивости карбанионов требует отдельных обсуждений, которые будут рассмотрены в п. 2.3. Здесь мы покажем лишь общую тенденцию:



2.2.2. Интермедиаты, образующиеся при гомолитическом разрыве химической связи (свободные радикалы, карбены)

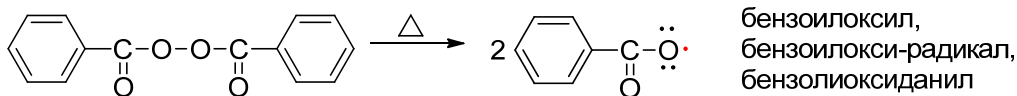
Образование радикалов

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

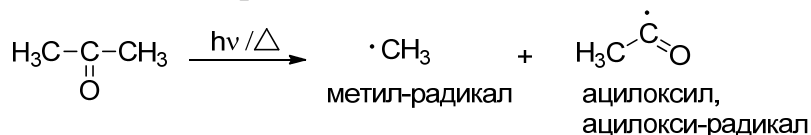


Способы получения свободных радикалов

1. Термическое расщепление:



2. Фотохимическое расщепление:



Таким образом, *свободными радикалами называют интермедиа-ты, в которых атом углерода трехвалентен и несет один «неспаренный» электрон. В отличие от карбокатионов и карбанионов свободные радикалы электронейтральны.*

Свободные радикалы, подобно карбокатионам, имеют атом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, три гибридные орбитали которого используются для образования σ -связей. Четвертая, негибридная p -орбиталь, несет неспаренный электрон (рис. 2.8).

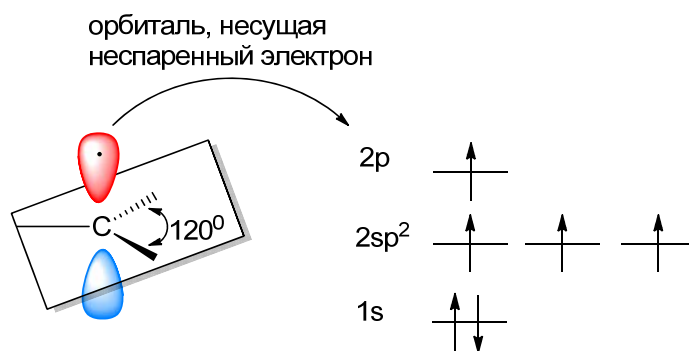
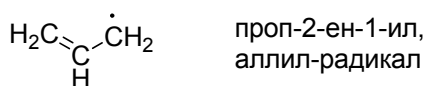
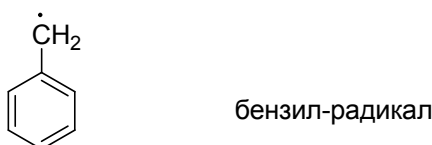


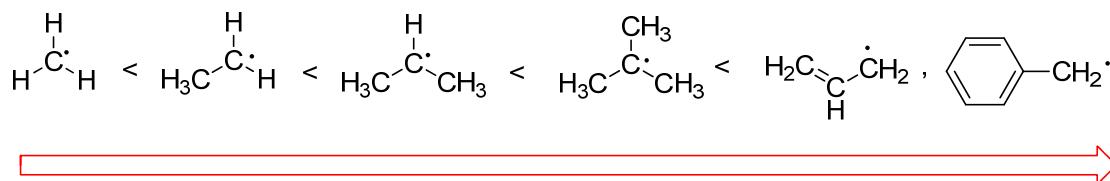
Рис. 2.8. Строение свободных радикалов

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. 2.9). Аллил- и бензил-радикалы характеризуются значительно более высокой стабильностью.



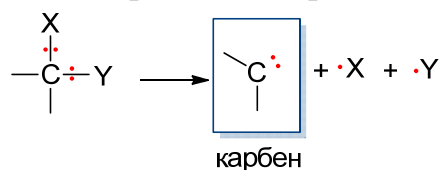
Увеличение относительной стабильности свободных радикалов

Рис. 2.9. Ряд относительной устойчивости свободных радикалов

Объяснение устойчивости свободных радикалов будет дано в п. 2.3.

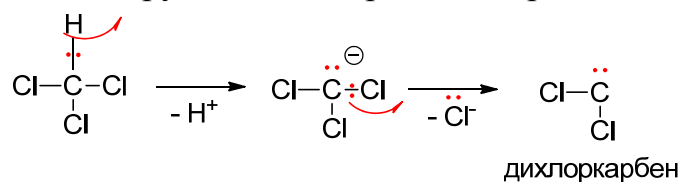
Образование карбенов

Довольно распространен и такой тип разрыва связи, когда гомолитическому разрыву подвергаются две соседние связи, а образующийся в результате атом углерода несет два неспаренных электрона. Такой интермедиат называется **карбен**, или бирадикал. Карбены электронейтральны:

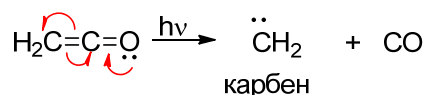


Способы получения карбенов

1. Последовательное отщепление от углерода группы без электронной пары, а затем группы с электронной парой:



2. Распад соединений, содержащих определенные типы двойных связей:



Фотолиз кетена

Таким образом, карбенами называют электронейтральные интермедиаты, в которых атом углерода двухвалентен и несет два «неспаренных» электрона.

Различают синглетный и триплетный карбены (рис. 2.10). Атом углерода синглетного карбена находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Две гибридные орбитали образуют σ -связи, одна остается незанятой. Негибридная p -орбиталь, несущая пару электронов, располагается перпендикулярно плоскости sp^2 -орбиталей.

Атом углерода триплетного карбена находится в состоянии sp -гибридизации. Две негибридные p -орбитали несут по одному неспаренному электрону.

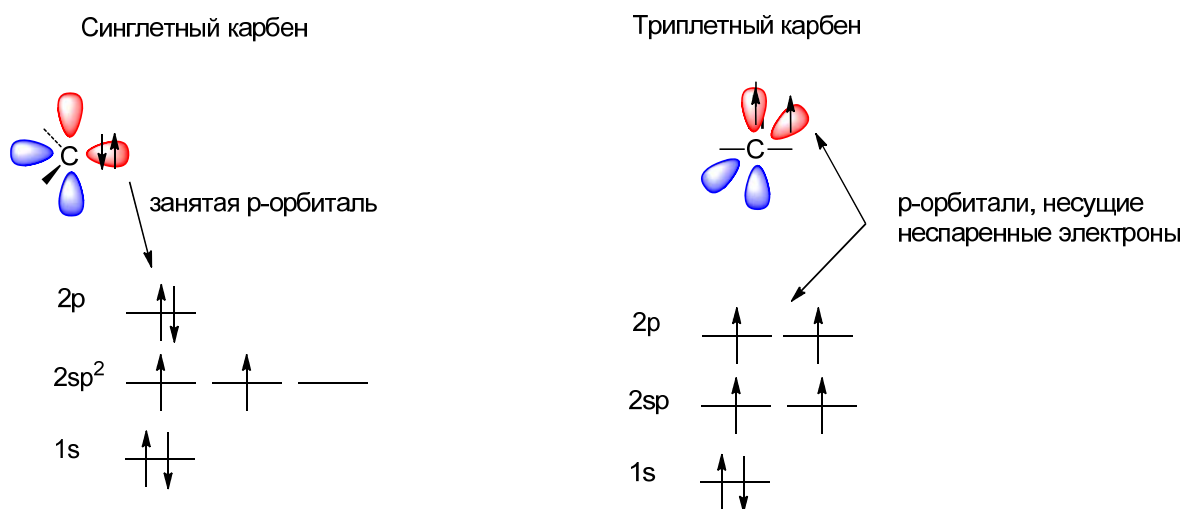


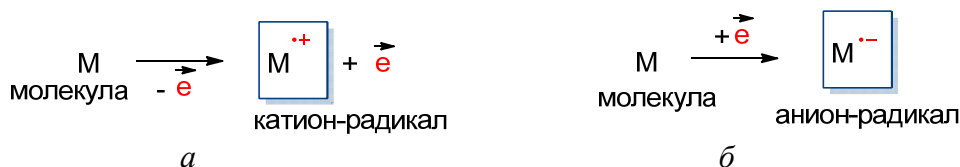
Рис. 2.10. Строение синглетного и триплетного карбенов

2.2.3. Одноэлектронный перенос (ион-радикальные интермедиаты)

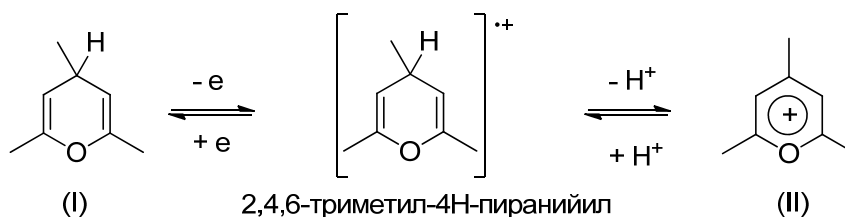
Реализуется еще один тип реакций с образованием интермедиатов, называемых катион-радикалами и анион-радикалами:

- передача одного электрона с высшей занятой молекулярной орбитали молекулы;
- принятие одного электрона на низшую занятую молекулярную орбиталь молекулы.

В результате происходит образование катион-радикала или анион-радикала:

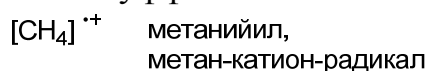


Примером реакции одноэлектронного переноса с образованием катион-радикала может служить превращение 4Н-пирана (I) в стабильный ароматический катион (II):

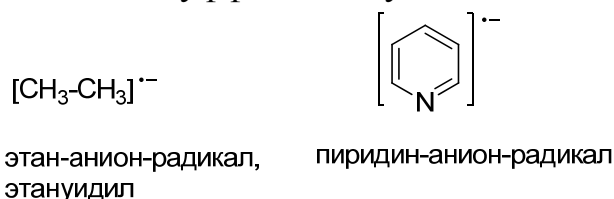


Перенос электрона с образованием ион-радикалов происходит обычно при действии окислителей или восстановителей, либо фотовозбуждении молекулы.

Для обозначения катион-радикалов к основному названию прибавляют сложные составные суффиксы ...ийил и ...илийил:



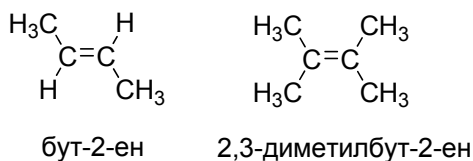
Название анион-радикалов строится как ...радикал-анион или с использованием комбинации суффиксов ...уидил и ...илид:



А теперь мы готовы сделать первый, но очень важный шаг к решению фундаментальной проблемы органической химии – ответить на вопрос: почему два родственных органических соединения, участвуя в одной химической реакции, обладают различной реакционной способностью.

Задача 1

Какой из представленных ниже алкенов будет быстрее вступать в реакцию гидробromирования (обладать большей реакционной способностью)?



На рис. 2.11 приведена общая схема и энергетическая диаграмма этого процесса. Лимитирующей стадией реакции является протонирование двойной С–С-связи алкена с образованием карбокатиона. Дальнейшее взаимодействие карбокатиона и бромид-аниона происходит быстро и не влияет на общую скорость реакции. Таким образом, необходимо рассмотреть лимитирующую стадию гидробromирования обоих алкенов.

Согласно постулату Хэммонда, переходное состояние будет относительно устойчиво, если устойчив соответствующий интермедиат. В ре-

в результате протонирования бут-2-ена и 2,3-диметилбут-2-ена будут образовываться карбокатионы (1) и (2), различные по устойчивости (рис. 2.12).

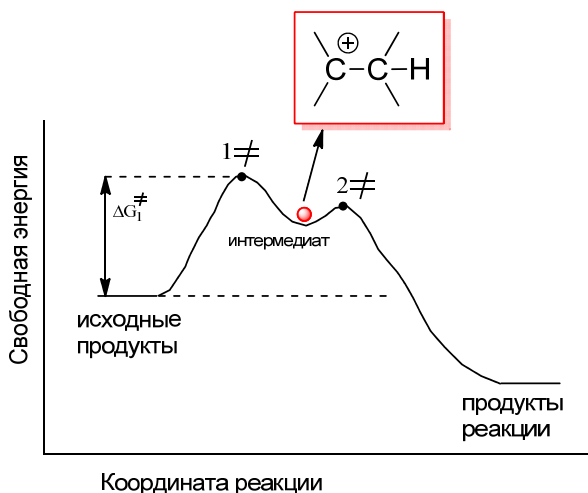
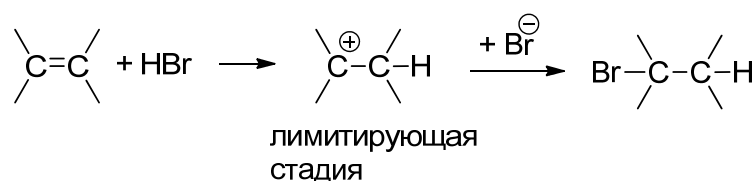


Рис. 2.11. Общая схема и энергетическая диаграмма гидробромирования алкена

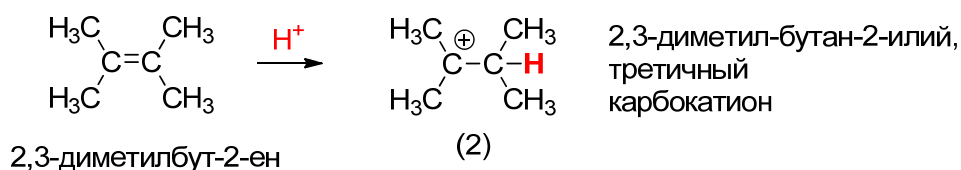
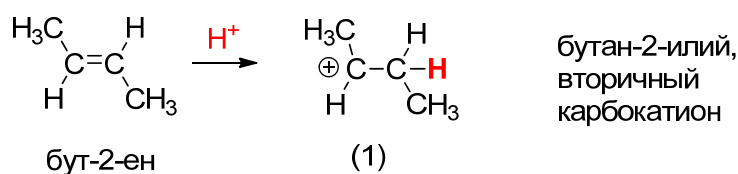


Рис. 2.12. Протонирование бут-2-ена и 2,3-диметил-бут-2-ена с образованием вторичного и третичного карбокатионов

В том случае, где будет образовываться более устойчивый интермедиат (карбокатион), будет и более стабильное переходное состояние, а значит, меньшая по величине энергия активации.

Поскольку третичный карбокатион (2) более устойчив, чем вторичный карбокатион (1) (см. ряд устойчивости карбокатионов в п. 2.2.),

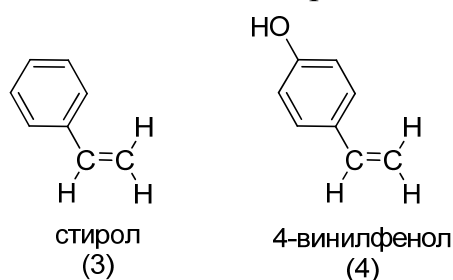
протонирование 2,3-диметил-бут-2-ена будет проходить быстрее, чем протонирование бут-2-ена, а значит, в целом 2,3-диметил-бут-2-ен будет быстрее присоединять бромистоводород, чем бут-2-ен.

Другими словами, в реакции гидробромирования 2,3-диметил-бут-2-ен проявляет большую реакционную способность, чем бут-2-ен. Причина этого – образование в лимитирующей стадии более устойчивого интермедиата.

Усложним задачу!

Задача 2

Напишите продукты реакции гидробромирования стирола (3) и его 4-гидроксифенилпроизводного (4). Дайте прогноз относительной реакционной способности этих соединений в реакции гидробромирования.



Теоретически протонирование двойной С–С-связи алкенов (3, 4) может проходить по обоим атомам углерода и в лимитирующей стадии могут образовываться два альтернативных переходных состояния и, соответственно, два интермедиата (3а, б) и (4а, б) (рис. 2.13).

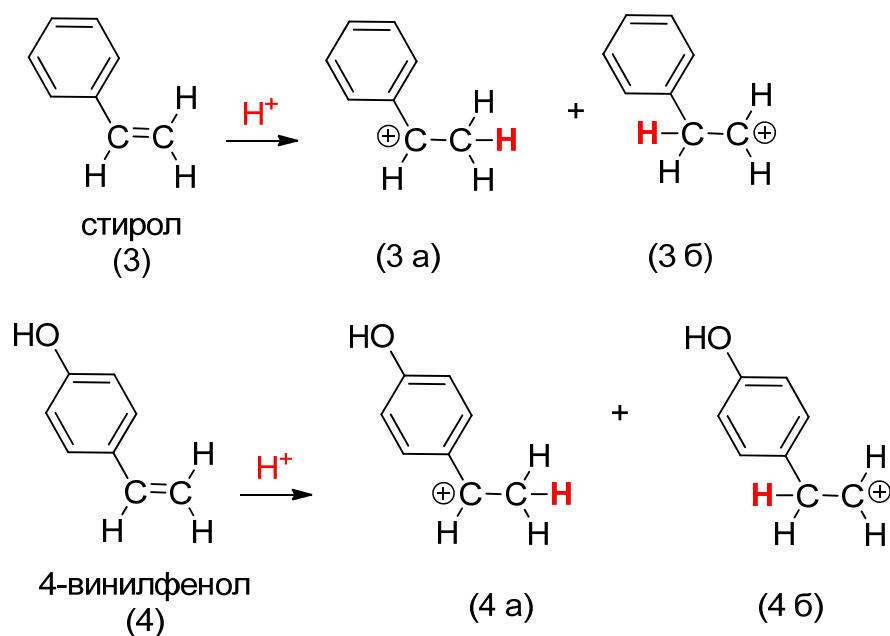
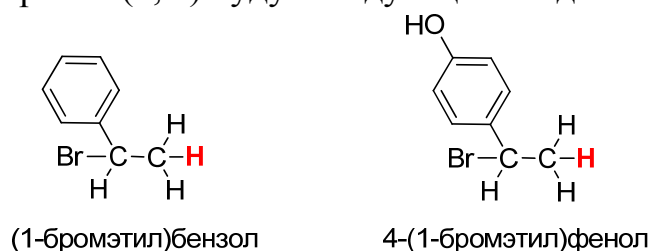
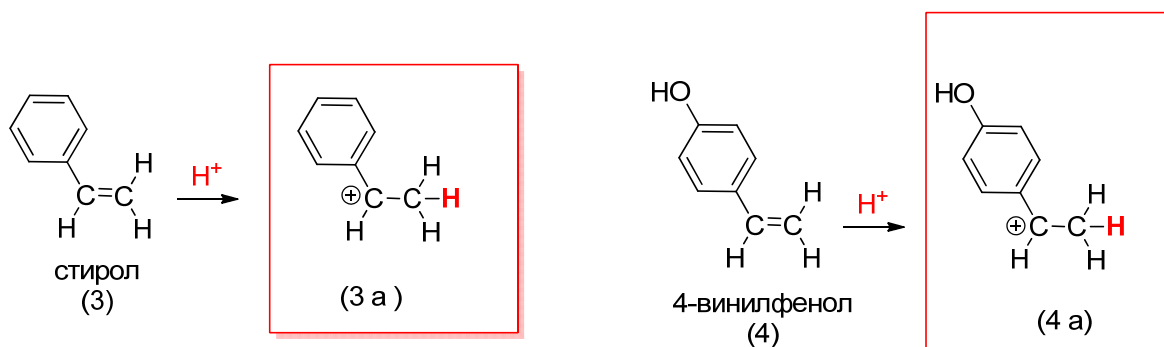


Рис. 2.13. Образование альтернативных интермедиатов в результате протонирования бут-2-ена и 2,3-диметилбут-2-ена

Карбокатионы 3а и 4а более устойчивы, а значит, быстрее образуются, чем интермедиаты 3б и 4б. По этой причине продуктами гидробромирования стиролов (3, 4) будут следующие соединения:



Для ответа на второй вопрос задачи, об относительной реакционной способности указанных алкенов в реакции гидробромирования, мы вновь должны обратиться к лимитирующей стадии процесса (протонирование двойной С–С-связи) и сравнить по устойчивости образующиеся интермедиаты:



Оба интермедиата, (3а) и (4а), сходны по строению – являются вторичными бензил-карбокатионами. Единственным отличием в их строении является присутствие ОН-группы в фенильном фрагменте карбокатиона (4а). Возникает вопрос: а может ли гидроксильная группа оказывать влияние на стабильность карбокатиона и, как следствие, на реакционную способность алкена (4)? Для ответа на этот вопрос нам необходимы новые знания – о влиянии заместителей на устойчивость интермедиатов. Это позволит нам объяснить и ранее постулированный ряд относительной устойчивости интермедиатов (см. п. 2.2).

Для качественной оценки относительной устойчивости интермедиатов используют теорию влияния (эффектов) заместителей.

Необходимо понимать, что заместители проявляют свое влияние не только в интермедиатах, но и нейтральных молекулах. Далее мы рассмотрим влияние заместителей как на примере нейтральных органических молекул, так и интермедиатов.

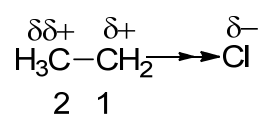
Влияния (эффекты) заместителей разделяют на электронные и пространственные (стерические). В свою очередь, электронные эффекты по

типу действия подразделяют на индуктивный, мезомерный (резонансный) и сверхсопряжение (гиперконъюгация).

2.3. Электронное влияние заместителей в органических молекулах

2.3.1. 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), соседствующего 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).

Таким образом, *индуктивный эффект* – это смещение электронной плотности вдоль σ -связей. Индуктивный эффект на схемах обозначают стрелкой, направленной по оси связи: \longrightarrow .

В более длинной насыщенной углеводородной цепи, например С–С–С–С \longrightarrow Сl, такое смещение электронной плотности трудно заметить уже после атома С-2. Говорят, что *индуктивный эффект с ростом насыщенной углеводородной цепи склонен к затуханию*.

В рассмотренном выше 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. 2.1).

Таблица 2.1

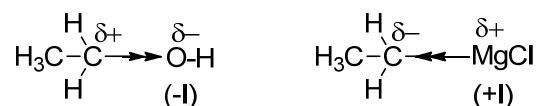
Индуктивные эффекты для различных групп

–I	+I
Галогены: –F, –Cl, –Br, –I, –ОН, OR, –NH ₂ , NR ₂ , –NO ₂ , –C \equiv N, –C(R)=O, –COOH, –SH, –SR, –SO ₃ H, –CH ₂ Cl, –CHCl ₂ , –CCl ₃ , –CH=CH ₂ , –C \equiv CH, –C ₆ H ₅	Металлы: –Na, –Li, –MgX и т. п., –СН ₃ , С ₂ Н ₅ и др. алкильные группы, –O [–] , –NH [–]

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

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^+).

Английский химик, автор фундаментальных работ в области физической органической химии. В органическую химию ввел понятия "нуклеофил", "электрофил", "индуктивный, мезомерный эффекты". Им разработаны концепции механизмов нуклеофильного замещения и элиминирования (SN1, SN2, E1, E2). По праву считается одним из основоположников физической органической химии.



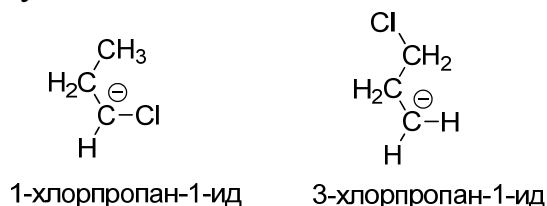
Кристофер Кельк Ингольд
22.10.1893 - 08.12.1970

Любые индуктивные эффекты приводят к поляризации молекулы в ее основном состоянии и поэтому изменяют физические характеристики соединения, в частности его дипольный момент (см. п. 1.1.2). 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.

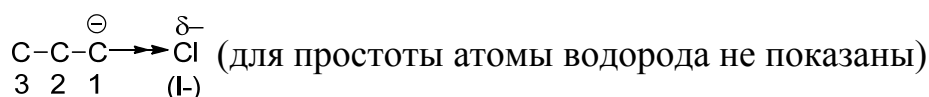
Однако наиболее сильное проявление индуктивного эффекта наблюдается в интермедиах, поскольку смещение электронной плотности в этом случае приводит к более ощутимым последствиям – снижению или повышению внутренней энергии интермедиа. Другими словами, *индуктивный эффект – один из факторов, влияющих на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

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

Рассмотрим пример. Какой из представленных ниже карбанионов относительно более устойчив?

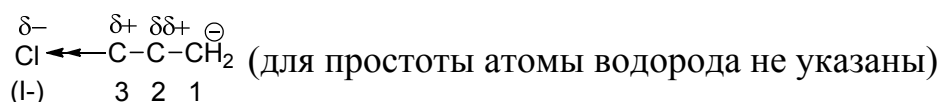


В случае 1-хлорпропан-1-ида атом С(1), на котором сконцентрирована электронная плотность, непосредственно связан с электроноакцептором (Cl).



Смещение электронной плотности связи С–Cl в сторону хлора несколько понижает электронную плотность на атоме С(1). Можно сказать, происходит относительное выравнивание электронной плотности.

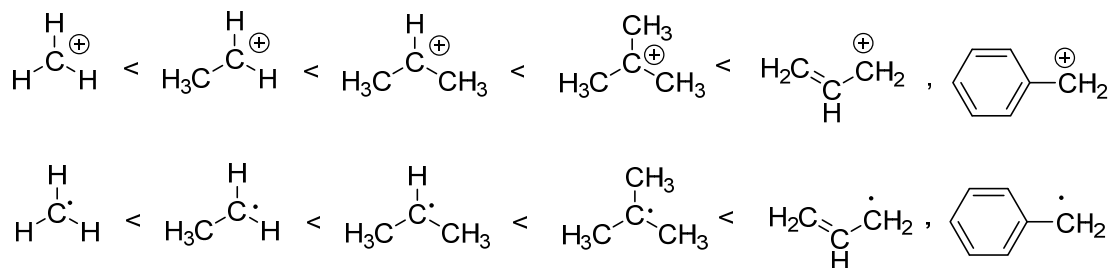
По-иному обстоит дело с 3-хлорпропан-1-идом.



Хлор индуцирует частичный положительный заряд на атоме С(2), который непосредственно связан с карбанионным центром С(1). Однако электроноакцепторное влияние С(2) незначительно (индукционный эффект склонен к затуханию). Поэтому смещение электронной плотности от С(1) значительно меньше, чем в случае 1-хлорпропан-1-ида, а значит, и выравнивание электронной плотности в 3-хлорпропан-1-иде достигается в меньшей степени.

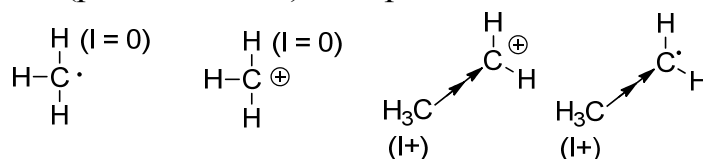
Таким образом, можно сделать следующий вывод: из двух представленных анионов более стабильным является 1-хлорпропан-1-ид. Большая стабильность достигается за счет электроноакцепторного влияния хлора, непосредственно связанного с карбанионным центром.

Рассмотрим уже известные нам ряды относительной устойчивости карбокатионов и свободных радикалов (см. п. 2.2).



Увеличение стабильности алкильных карбокатионов и свободных радикалов в ряду от первичных к третичным интермедиатам обусловле-

но 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.

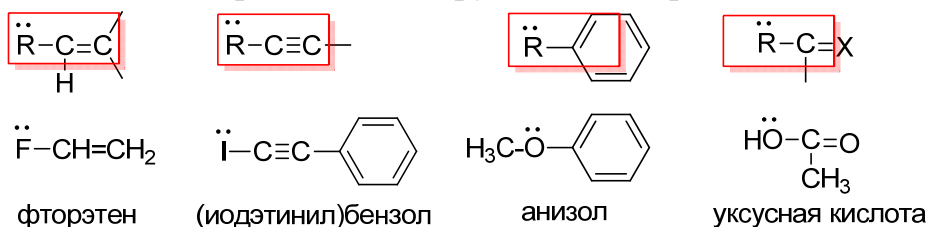
А теперь обратим внимание на два последних интермедиата в каждом ряду: аллил-катион, аллил-радикал и бензил-катион, бензил-радикал. Ненасыщенные углеводородные заместители проявляют отрицательный индуктивный эффект (см. табл. 2.1). В таком случае указанные интермедиаты должны быть менее стабильными, 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.

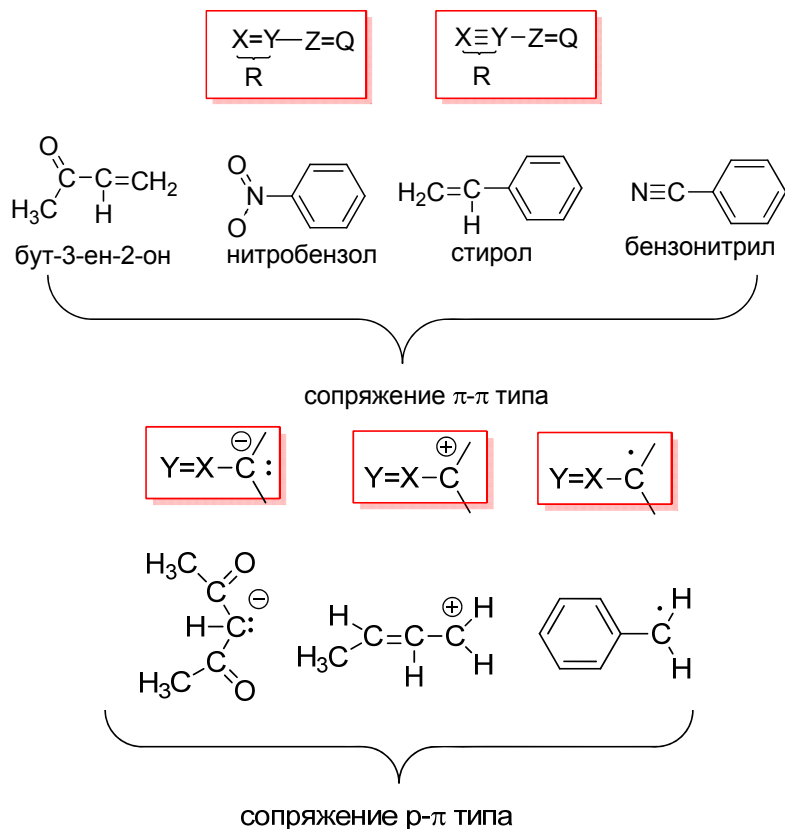
2.3.2. Мезомерный (резонансный) эффект (M+, M-)

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 этих случаях происходит смещение относительно подвижных n - или p -электронов молекулы от заместителя (электронодонор, +M) или в сторону заместителя (электроноакцептор, -M) (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Группы, проявляющие +M- и -M-эффекты

-M-группы (сопряжение π - π)	+M-группы (сопряжение p - π)
$-\text{NO}_2, -\text{C}(\text{R})=\text{O}, -\text{COOH},$ $-\text{C}\equiv\text{N}, -\text{SO}_3\text{H}, \text{CONH}_2,$	$-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I},$ $-\text{O}^-, -\text{OH}, -\text{OR}, -\text{NH}_2, -\text{NR}_2, -\text{S}^-, -\text{SH}, -\text{SR}$

Мезомерные эффекты изображают с помощью «изогнутых стрелок» и «резонансных структур» (рис. 2.15). 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 атомы в молекулах приобретают частичные положительные (δ^+) или частичные отрицательные заряды (δ^-). Другими словами, в молекуле в основном ее состоянии формируются реакционные центры с повышенной и пониженной электронной плотностью, что обуславливает определенное химическое поведение (рис. 2.14).

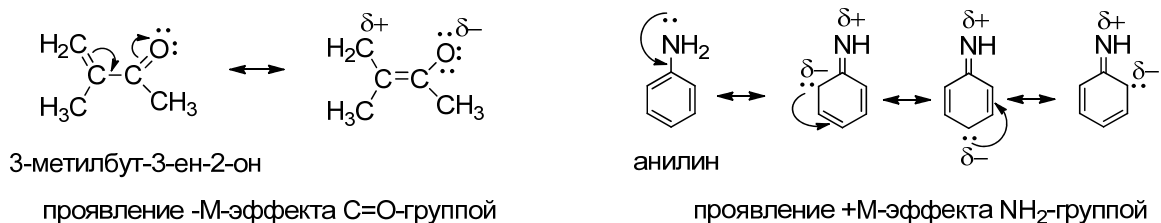
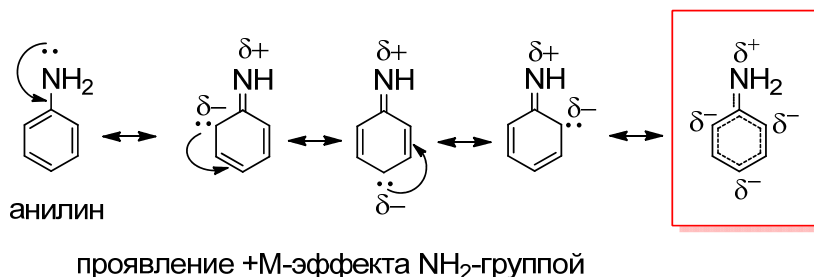
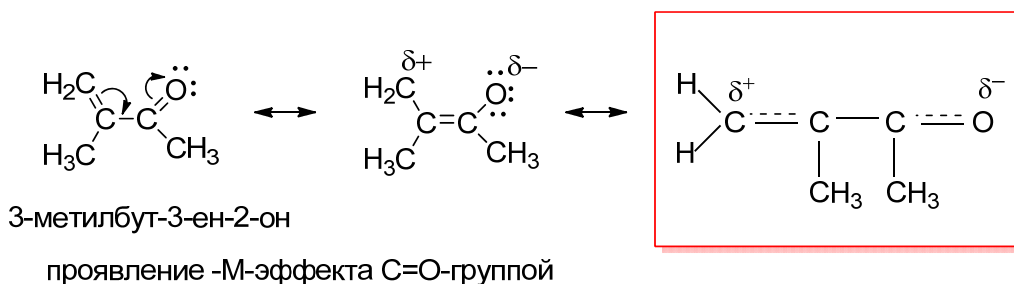


Рис. 2.14. Проявление мезомерных эффектов в молекулах 3-метилбут-3-ен-2-она и анилина

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

- в результате сопряжения происходит только смещение π - 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.

Так, в случае 3-метилбут-3-ен-2-она на атоме кислорода формируется избыточная электронная плотность, а на атоме углерода группы $\text{CH}_2=$ – пониженная электронная плотность. В молекуле анилина электронная плотность сконцентрирована во 2-м, 4-м и 6-м положениях бен-

зольного кольца, при этом на атоме азота NH₂-группы – дефицит электронной плотности.

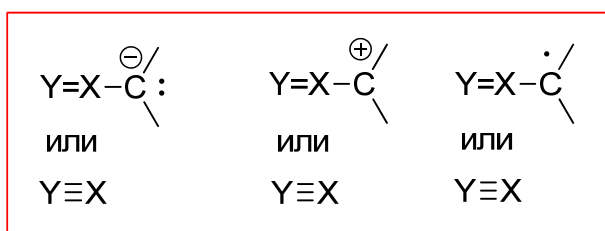
Итак, заместители, проявляющие +M-эффект, повышают электронную плотность на оставшейся части молекулы (являются электронодоторами), а заместители, проявляющие –M-эффект, являются электроноакцепторами и понижают электронную плотность на оставшейся части молекулы.

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

Мезомерный и индуктивный эффекты заместителей проявляются независимо друг от друга.

При этом заместители с –M-эффектом проявляют и –I-эффект, а заместители, проявляющие +M-эффект, одновременно проявляют –I-эффект. О таких заместителях говорят, что они являются электронодоторами за счет мезомерного эффекта и электроноакцепторами за счет индуктивного эффекта.

Рассмотрим проявление мезомерных эффектов в интермедиатах. Напомним, что 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. 2.15). При этом, благодаря подвижности *p*-электронов, непредельные заместители могут проявлять как +M, так и –M-эффект, в зависимости от того, с каким реакционным центром они связаны.

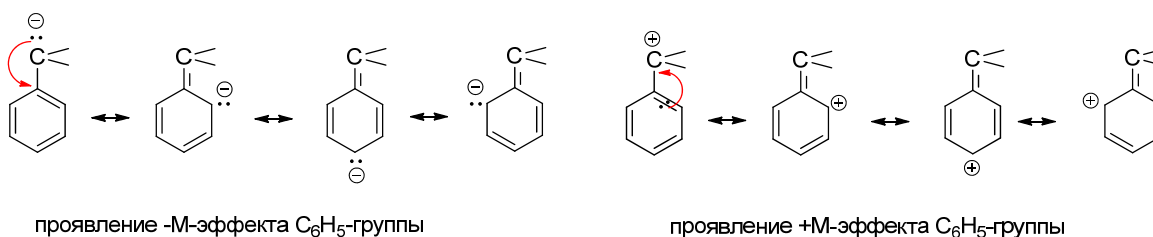
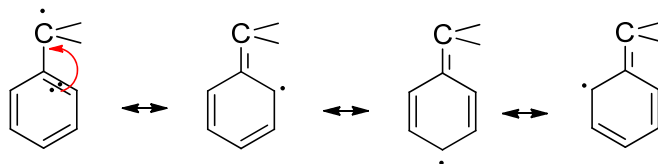


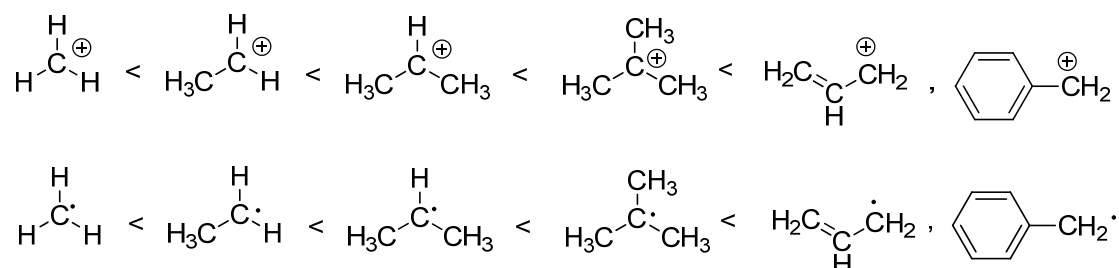
Рис. 2.15. Проявление мезомерного эффекта фенильной группы в бензил-катионе и бензил-анионе

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



Теперь мы готовы вновь вернуться к ряду устойчивости катионов, радикалов, анионов и сделать необходимые уточнения.

*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 (+M-эффект) фенильной и винильной групп.

Необходимо особо отметить, что в случае карбокатионов и свободных радикалов непредельные заместители одновременно выступают электронодонорами (+M-эффект) и электроноакцепторами (-I-эффект), однако при этом вклад +M-эффекта больше. Примером, иллюстрирующим сказанное, могут служить следующие экспериментальные данные: 1-хлорэтан-1-ий (1) более устойчив, чем 2-хлорэтан-1-ий (2) (рис. 2.16).

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 (рис. 2.16).

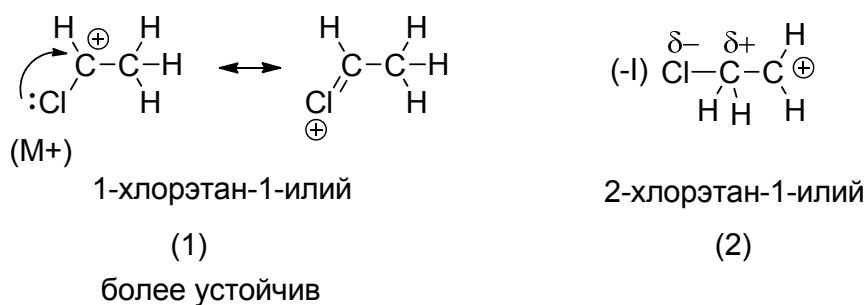
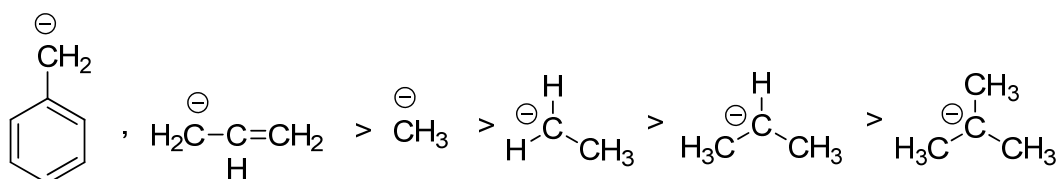


Рис. 2.16. Влияние электронных эффектов на стабильность карбокатионов

Относительная устойчивость карбанионов



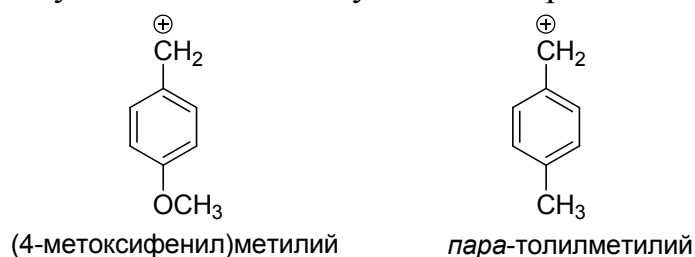
В представленном ряду наименее стабильным является 2-метилпропан-2-ид (третичный карбокатион) за счет дестабилизирующего влияния трех электронодонорных алкильных групп. В структуре метанида три атома водорода с $I=0$. Это самый стабильный алкильный карбанион.

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

Рассмотрим более сложный пример мезомерного влияния заместителей.

Задача 1

Сравнить по устойчивости следующие интермедиаы:



Решение

В предлагаемой задаче сравниваются по устойчивости бензилкатионы, в 4-м положении (или пара-положении) бензольного кольца которых находится заместитель (метоксигруппа и метильная группа соответственно). Мы уже знаем, что незамещенная фенильная группа проявляет $+M$ -эффект по отношению к карбокатионному центру, что может быть визуализировано методом резонансных структур (рис. 2.17).

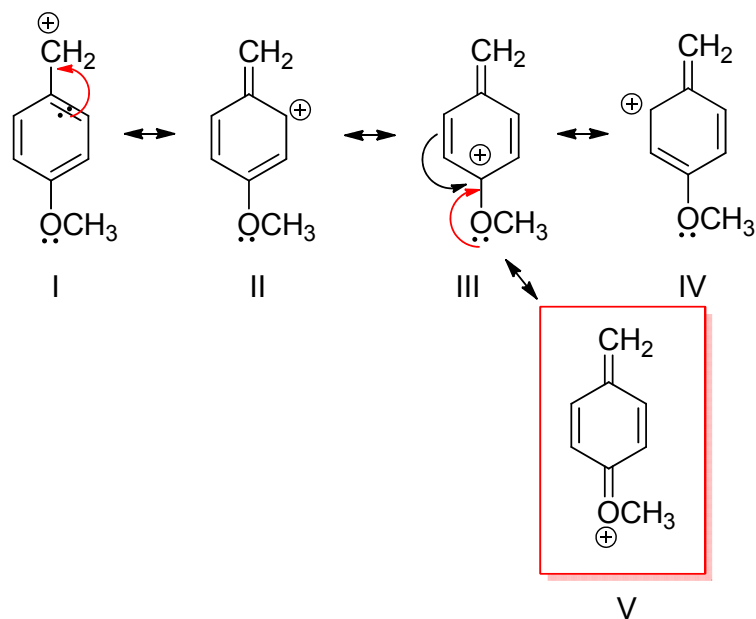
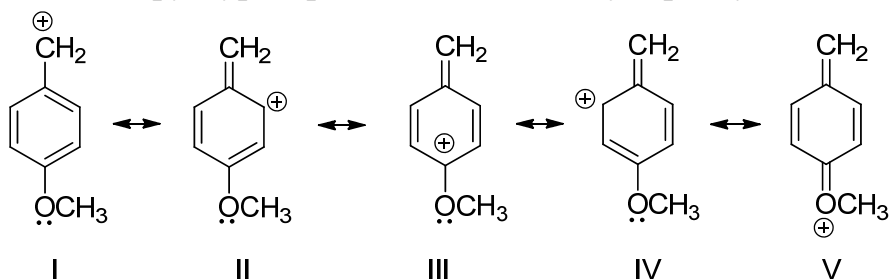
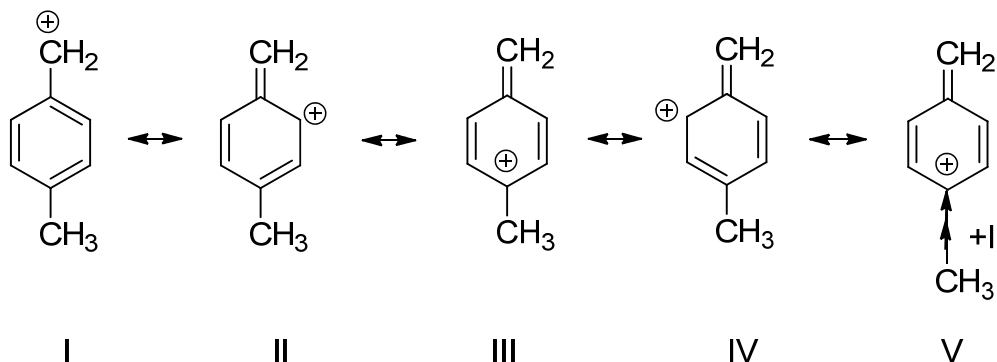


Рис. 2.17. Делокализация положительного заряда в (4-метоксифенил)метил-катионе

Резонансные структуры (I–IV) демонстрируют делокализацию положительного заряда по бензольному кольцу так, как это было рассмотрено выше в случае незамещенного бензил-катиона. Однако, когда положительный заряд находится на атоме углерода, связанном с OCH_3 -группой (резонансная структура III), появляется дополнительная возможность делокализации за счет перекрывания занятой p -орбитали атома кислорода и вакантной p -орбитали атома углерода (резонансная структура V). Таким образом, стабилизация (4-метоксифенил)метилия возможна с участием и бензольного кольца (+M), и OCH_3 -группы (+M). При этом $-I$ -эффект OCH_3 -группы также проявляется, однако его вклад менее значим, чем +M-эффекта. Отметим, что все резонансные структуры принято писать в одну строчку:



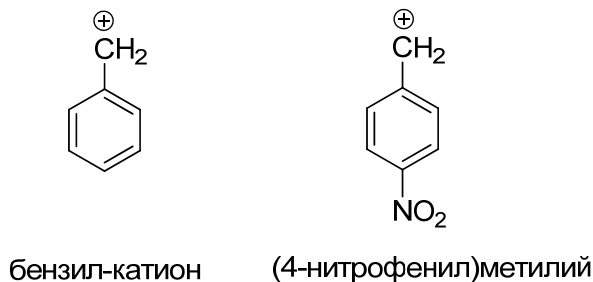
Стабилизация положительного заряда в *para*-толилметилии осуществляется благодаря +M-эффекту бензольного кольца и дополнительно – за счет +I-эффекта метильной группы (резонансная структура V), при этом происходит не делокализация заряда с участием заместителя, а лишь относительное выравнивание электронной плотности связи C^+-CH_3 , что менее эффективно:



Таким образом, можно констатировать, что (4-метоксифенил)метилий более стабилен, чем *para*-толилметилий. Проведенная нами качественная оценка стабильности карбокатионов полностью совпадает с имеющимися экспериментальными данными.

Задача 2

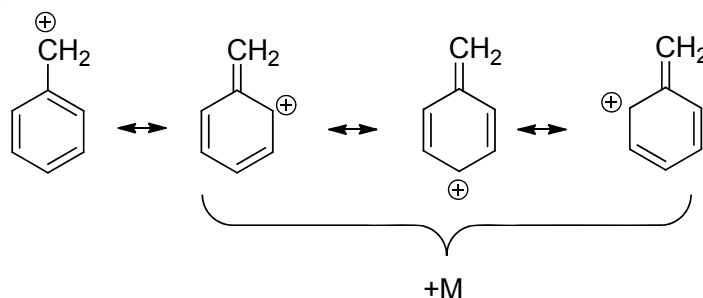
Сравнить по устойчивости следующие интермедиаты:



Решение

Распределение электронной плотности в обоих карбокатионах визуализируем с помощью метода резонансных структур.

Незамещенный бензил-катион стабилизирован за счет +M-эффекта фенильной группы:



Тот же способ стабилизации имеет место и в *para*-нитрозамещенном бензил-катионе. Однако присутствие электроноакцепторной (–I, –M) нитрогруппы оказывает дестабилизирующее влияние, что особенно отчетливо визуализируется с помощью резонансных структур III (рис. 2.18).

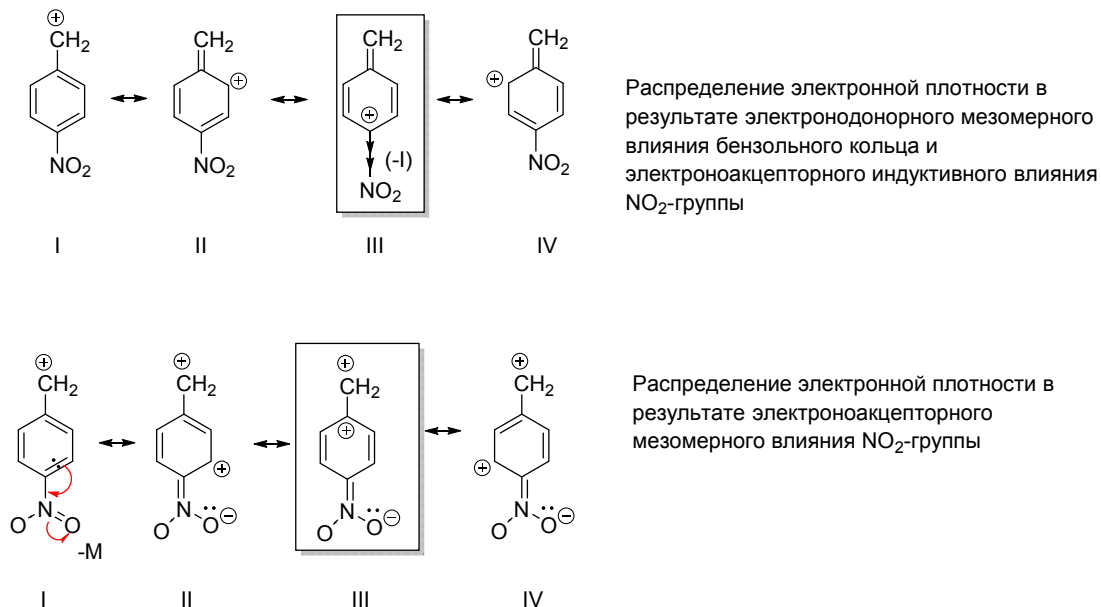
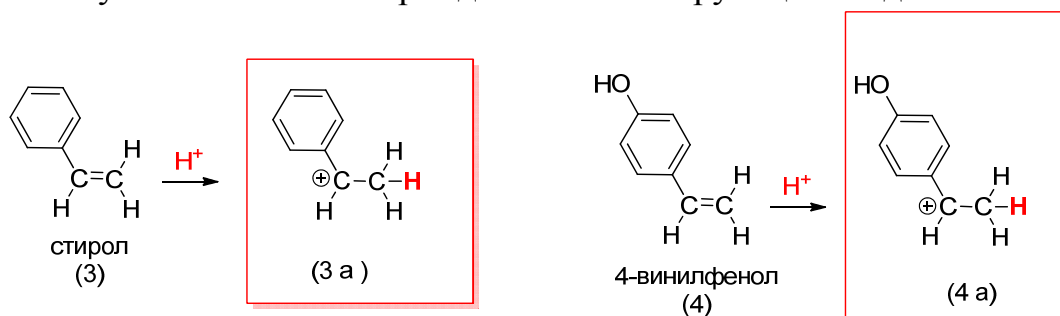


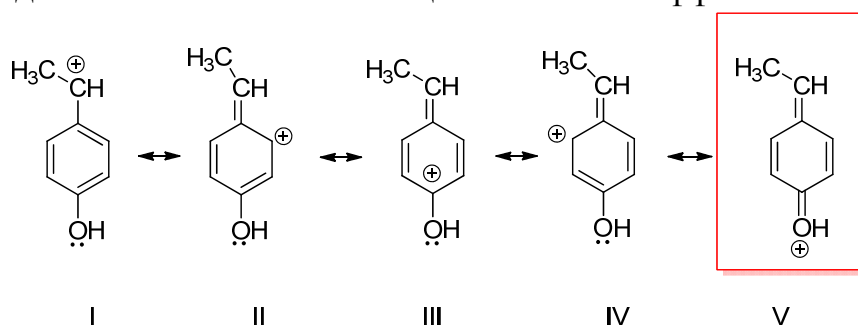
Рис. 2.18. Распределение электронной плотности в (4-нитрофенил)метилии в результате одновременного проявления +M-эффекта бензольного кольца и -I, +M-эффектов нитрогруппы

Таким образом, можно сделать заключение, что незамещенный бензил-катион более стабилен, чем его *para*-нитропроизводное.

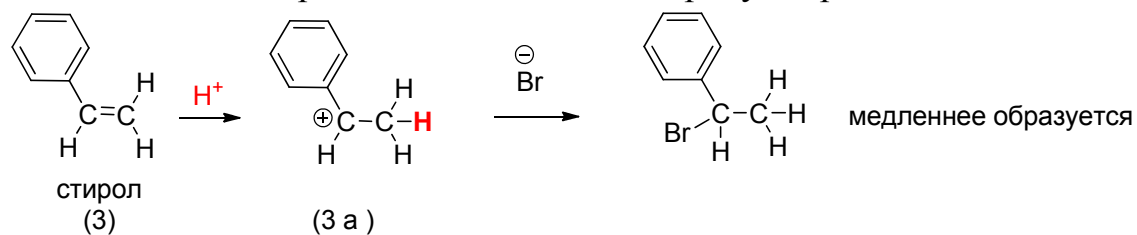
Вернемся к задаче о реакционной способности стиролов в реакции гидробромирования (стр. 52). Остался нерешенным вопрос об относительной устойчивости интермедиатов лимитирующей стадии:



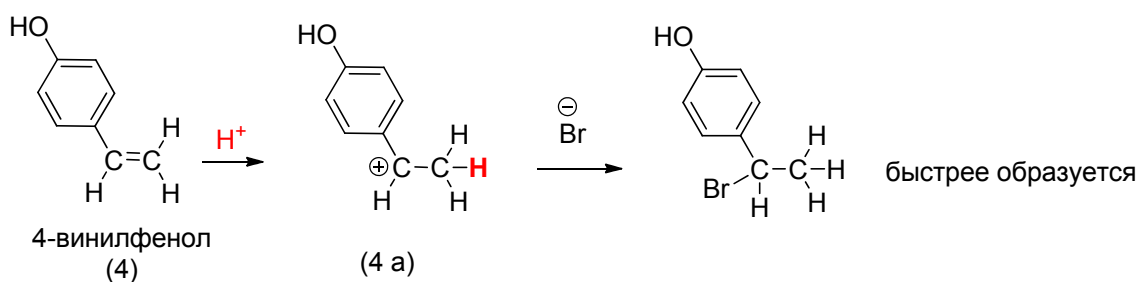
Оба карбокатиона (3a, 4a) стабилизированы за счет +I-эффекта метильных групп и +M-эффекта фенильных радикалов. Однако в интермедиате (4a) возможна дополнительная стабилизация за счет +M-эффекта OH-группы:



Таким образом, карбокатион (4a) более стабилен, чем интермедиат (3a), значит, он быстрее образуется и быстрее вступает в дальнейшее взаимодействие с образованием конечного продукта реакции:



менее устойчив,
медленнее образуется,
ниже концентрация



более устойчив,
быстрее образуется,
выше концентрация

2.3.3. 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) C–H-связей, что может быть отображено с применением резонансных структур (рис. 2.19).

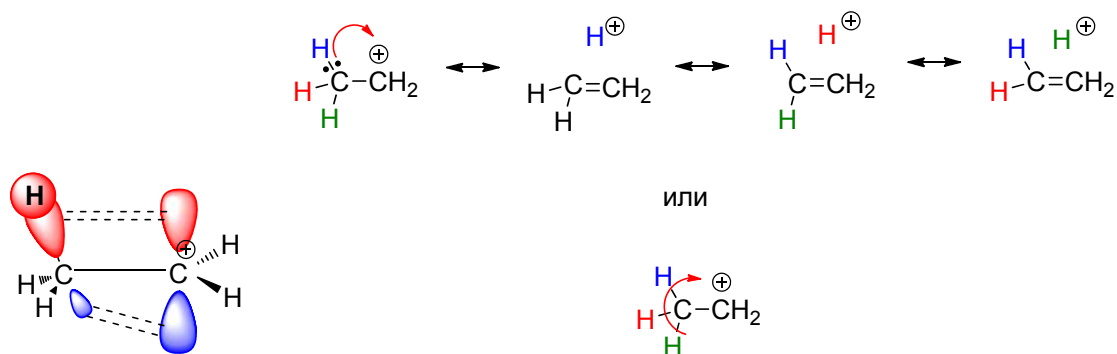
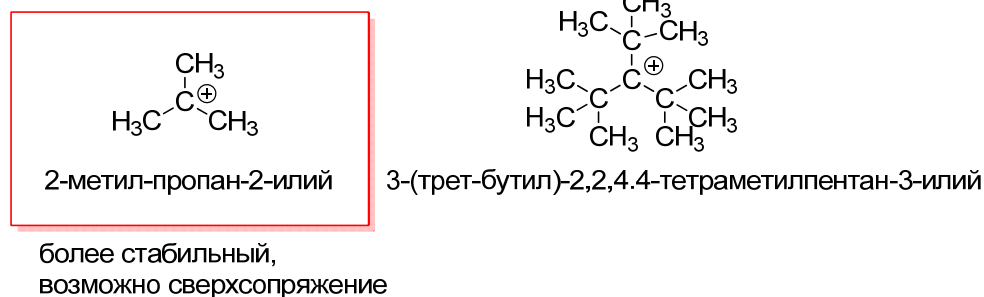


Рис. 2.19. Гиперконъюгация в этил-катионе

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.



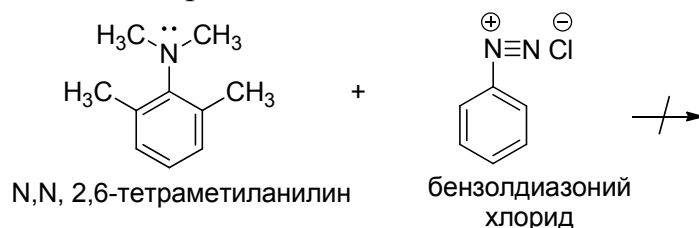
Таким образом, алкильные карбокатионы могут быть стабилизированы за счет двух эффектов: электронодонорного индуктивного эффекта и гиперконъюгации.

2.3.4. Стерические влияния

Рассмотренные выше электронные эффекты могут изменяться или даже полностью нивелироваться под действием стерических факторов. Так, эффективная делокализация посредством p -орбиталей π -связей может происходить только в том случае, если участвующие в делокализации зарядов атомные орбитали могут быть параллельными или почти параллельными. В противном случае становится невозможным их перекрывание, поэтому делокализация (сопряжения) не происходит.

Так, например, в случае N,N -диметиланилина вследствие электронодонорного (+M) влияния группы $-N(CH_3)_2$ во 2-м, 4-м и 6-м положениях бензольного кольца формируется избыток электронной плотности (рис. 2.21). Это приводит к тому, что N,N -диметиланилин легко вступает во взаимодействие с реагентами, обладающими пониженной электронной плотностью (электрофилы). Например, при взаимодействии N,N -диметиланилина с ароматическими солями диазония (реакция азосочетания) процесс протекает по 4-му положению бензольного кольца (рис. 2.20).

В то же время 2,6-диметилпроизводное N,N -диметиланилина в таких же условиях не подвергается азосочетанию:



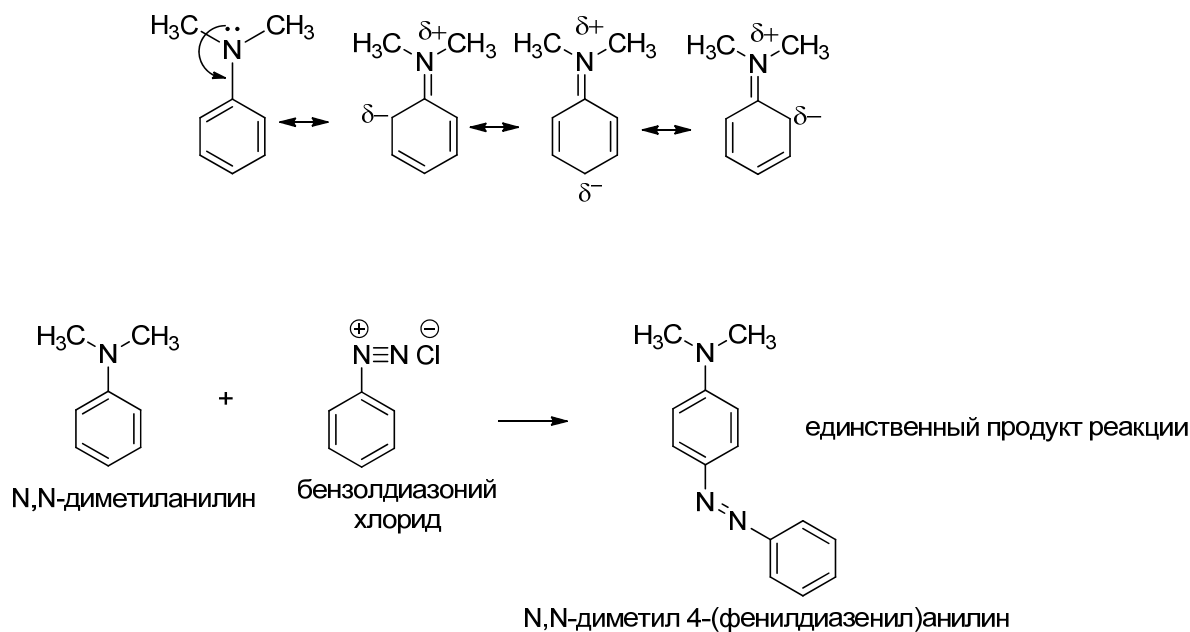


Рис. 2.20. Распределение электронной плотности в молекуле *N,N*-диметиланилина. Реакция азосочетания *N,N*-диметиланилина и ароматической соли диазония

Отсутствие реакции азосочетания обусловлено тем, что метильные группы, находящиеся в *орто*-положении к $N(CH_3)_2$ -группе, не дают двум метильным группам при атоме азота разместиться в одной плоскости с бензольным кольцом. Это приводит к тому, что *p*-орбиталь азота не может расположиться в пространстве параллельно *p*-орбиталям двойных связей бензольного кольца, а значит, мезомерное влияние $N(CH_3)_2$ -группы, ведущее к повышению электронной плотности во 2-м, 4-м и 6-м положениях, отсутствует. Реакция азосочетания не происходит.

Однако не все стерические эффекты понижают скорость реакции. Так, например, при гидролизе третичных алкилгалогенидов лимитирующей стадией является образование карбокатиона (рис. 2.21). При превращении алкилхлорида в карбокатион sp^3 -гибридизованный центральный атом углерода с валентными углами около $109,5^\circ$ становится sp^2 -гибридизованным, для которого предпочтительны углы 120° . В случае третичных галогенидов три достаточно объемные алкильные группы, вынужденные располагаться под тетраэдрическим углом, будут теснить друг друга, создавая напряжение в молекуле. При ионизации до карбокатиона это напряжение ослабевает и следует ожидать, что скорость ионизации (следовательно, и скорость всего процесса) тех молекул, в которых имеется такое напряжение, будет больше, чем при отсутствии такого напряжения (рис. 2.20).

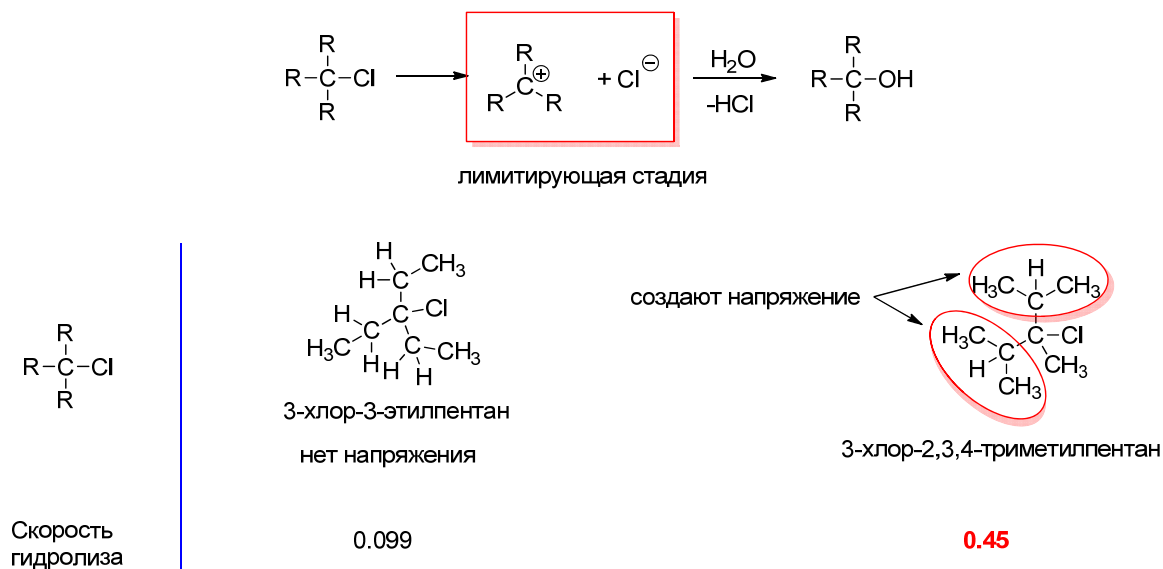


Рис. 2.21. Влияние стерических факторов на скорость гидролиза третичных алкилгалогенидов

Таким образом, мы рассмотрели три главных фактора, влияющих на реакционную способность: индуктивный эффект, мезомерный эффект и пространственные эффекты. В большинстве случаев действует не один, а два или все три эффекта, и не всегда легко сказать в какой мере каждый из них влияет на реакционную способность. Тем не менее, понимая природу этих эффектов можно сделать следующий общий вывод.

Качественная оценка влияния электронных и стерических эффектов на основное состояние молекулы позволяет ответить на вопрос: возможно ли участие молекулы в данном химическом превращении (будет ли молекула проявлять реакционную способность).

Влияние эффектов на стабильность интермедиата, образующегося в лимитирующей стадии, позволяет ответить на вопрос: как быстро может реагировать молекула в данном химическом превращении (на сколько реакционно-способна молекула в данном химическом превращении).

2.4. Кинетический и термодинамический контроль реакции

Одной из особенностей органических реакций является возможность образования нескольких изомерных продуктов в ходе химического процесса. Говорят, что реакция протекает *неселективно*. Неселективность органических реакций воспринимается химиками-синтетиками и химиками-технологами как негативное явление, поскольку требует проведения дополнительных операций, связанных с разделением изомерных продуктов.

Соотношение альтернативных продуктов, образующихся в ходе реакции, может определяться кинетическими и термодинамическими факторами.

Если соотношение альтернативных продуктов реакции определяется только относительной скоростью их образования (основным продуктом является наиболее быстро образующийся изомер), реакция контролируется кинетически (имеет место кинетический контроль реакции).

Если реакция обратима или образующиеся альтернативные продукты могут в условиях реакции легко превращаться друг в друга, то состав реакционной смеси определяется не относительной скоростью их образования, а соотношением их термодинамической устойчивости (основным продуктом является более термодинамически устойчивый изомер). В этом случае реакция контролируется термодинамически (имеет место термодинамический контроль реакции).

В качестве примера рассмотрим реакцию бромирования бута-1,3-диена, которая всегда сопровождается образованием смеси изомерных продуктов – 3,4-дибромбут-1-ена и 1,4-дибромбут-2-ена (рис. 2.22).

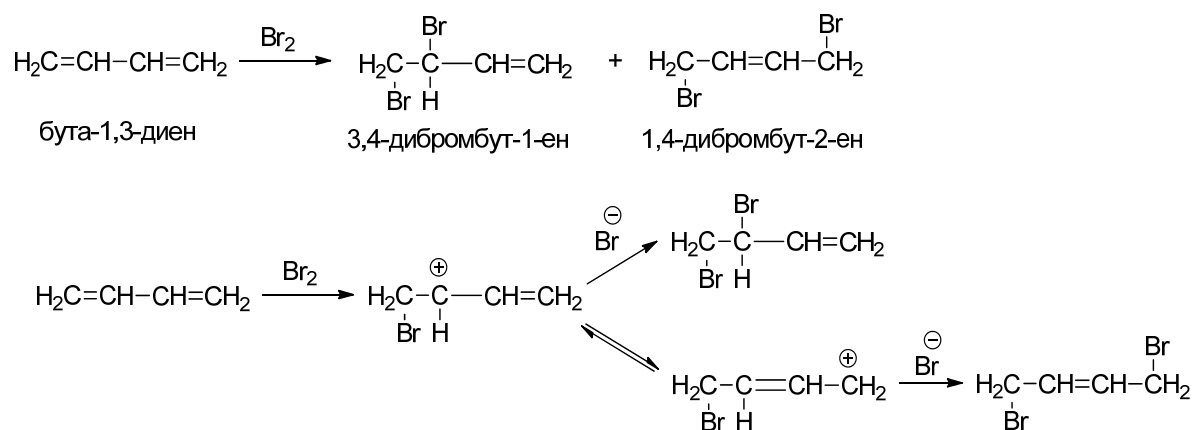


Рис. 2.22. Общая схема и механизм бромирования бута-1,3-диена с образованием смеси изомерных продуктов реакции

При этом известно, что термодинамическая устойчивость изомерных продуктов бромирования различна: 1,4-дибромбут-2-ен термодинамически более устойчив (рис. 2.23, а), однако для его образования необходима более высокая температура (рис. 2.23, б). Другими словами, 1,4-дибромбут-2-ен термодинамически более устойчив, чем 3,4-дибромбут-1-ен, при этом скорость его образования ниже (больше энергия активации), чем скорость образования 3,4-дибромбут-1-ена.

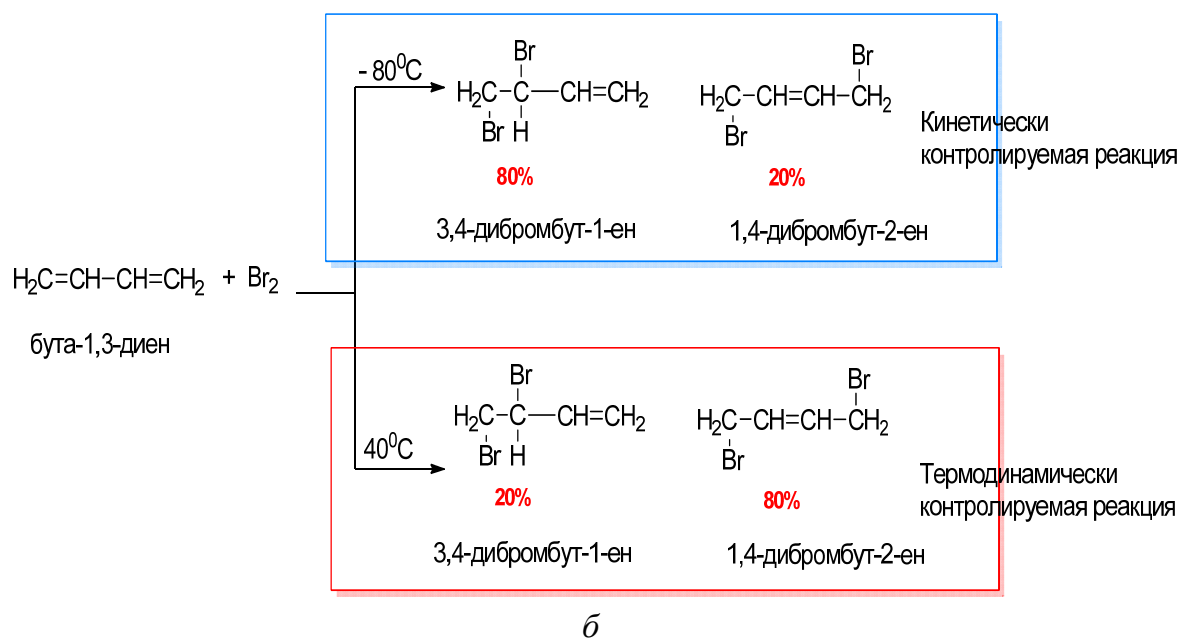
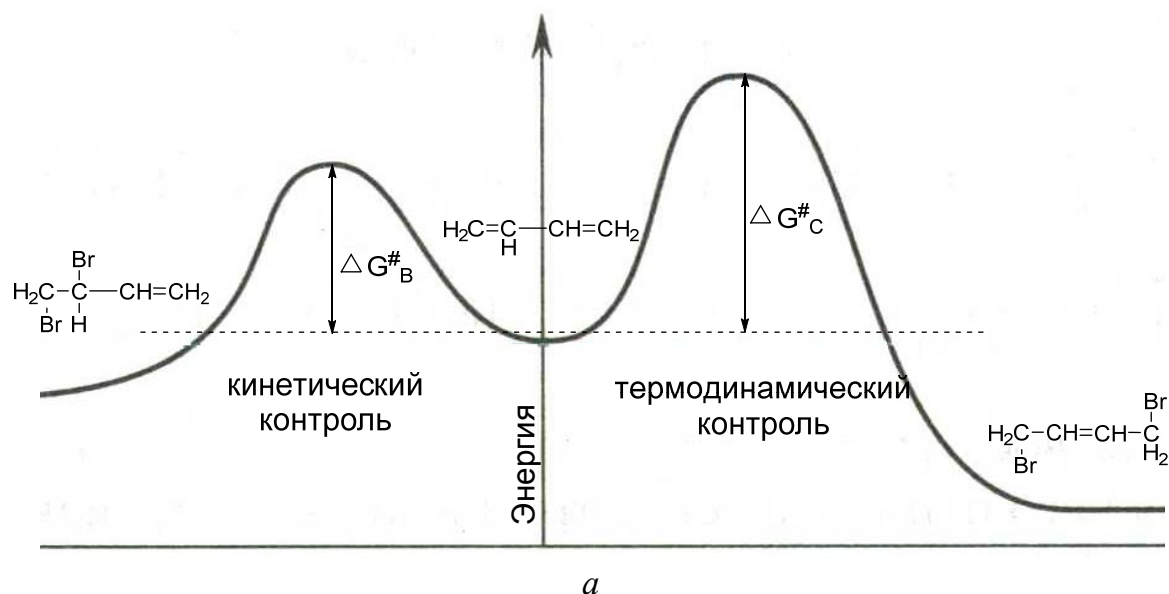


Рис. 2.23. Энергетическая диаграмма (а);
зависимость соотношения изомерных продуктов
бромирования бута-1,3-диена от температуры (б)

Выводы

1. Реакционная способность молекулы проявляется (или не проявляется) только во время химической реакции.
2. Величина, которая указывает на принципиальную возможность протекания химической реакции в данных условиях, – изменение свободной энергии Гиббса.

3. Отрицательное значение ΔG является необходимым условием, но реакция произойдет тогда, когда реагирующие молекулы будут обладать избыточной энергией, превышающей свободную энергию активации ΔG^\ddagger .

4. Самая медленная стадия многостадийного процесса (лимитирующая стадия) определяет закономерности и скорость всего рассматриваемого процесса.

5. Максимум на пути изменения свободной энергии реакции обозначают термином «переходное состояние», которое характеризуется определенной геометрией и определенным распределением зарядов. Время жизни переходного состояния ничтожно мало.

6. О строении переходного состояния, как правило, судят по строению образующегося из него интермедиата. Факторы, приводящие к понижению внутренней энергии интермедиата, также стабилизируют и переходное состояние. Факторы, дестабилизирующие интермедиат, повышают и внутреннюю энергию переходного состояния.

7. Чем более устойчиво переходное состояние лимитирующей стадии, тем меньше величина энергии активации, больше константа скорости, выше скорость всего процесса.

8. К интермедиатам органических реакций относятся карбокатионы, радикалы, карбанионы, карбены, катион-радикалы, анион-радикалы.

9. Карбокатионы образуются в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи и представляют собой интермедиаты, у которых атом углерода имеет три ковалентные связи и положительный заряд R_3C^+ .

10. Карбанионы образуются в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи и представляют собой интермедиаты, в которых атом углерода трехвалентен и несет отрицательный заряд за счет наличия неподеленной электронной пары.

11. Свободные радикалы образуются в результате гомолитического разрыва связи и представляют собой интермедиаты, в которых атом углерода трехвалентен и несет один «неспаренный» электрон. В отличие от карбокатионов и карбанионов свободные радикалы электронейтральны.

12. Для качественной оценки относительной устойчивости интермедиатов используют теорию влияния (эффектов) заместителей.

13. Влияния (эффекты) заместителей разделяют на электронные и пространственные (стерические). Электронные эффекты по типу действия подразделяют на индуктивный, мезомерный и сверхсопряжение (гиперконъюгация).

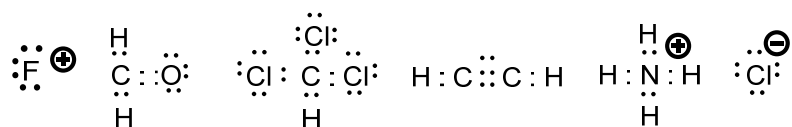
14. Заместители проявляют свое влияние не только в интермедиатах, но и в нейтральных молекулах.

15. Качественная оценка влияния электронных и стерических эффектов на основное состояние молекулы позволяет ответить на вопрос: возможно ли участие молекулы в данном химическом превращении (будет ли молекула проявлять реакционную способность).

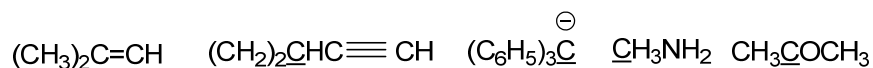
16. Влияние эффектов на стабильность интермедиата, образующегося в лимитирующей стадии из рассматриваемой молекулы, позволяет ответить на вопрос: как быстро может реагировать молекула в данном химическом превращении (на сколько реакционноспособна молекула в данном химическом превращении).

Вопросы и задания для самоконтроля

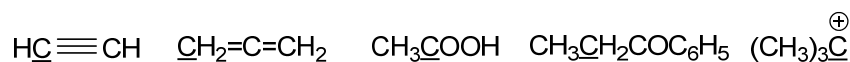
1. Что такое свободная энергия Гиббса?
2. Что является необходимым и достаточным условием протекания химического процесса?
3. Что называется лимитирующей стадией химической реакции?
4. Что понимают под переходным состоянием?
5. Что такое интермедиат?
6. Есть ли взаимосвязь между интермедиатом и переходным состоянием лимитирующей стадии?
7. Какие интермедиаты органических реакций известны? Каковы их пути получения?
8. Какова структура карбокатионов, карбоанионов, свободных радикалов, карбенов, катио- и анионрадикалов?
9. Какие эффекты могут проявлять заместители по отношению к реакционному центру молекулы?
10. Какова природа индукционного эффекта заместителей?
11. Какова природа мезомерного эффекта заместителей?
12. Укажите соединение, обладающее наименьшей термодинамической устойчивостью:



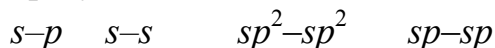
13. Укажите соединения, в которых валентные углы между связями при подчеркнутом атоме углерода составляют 109° (тетраэдрическое строение)



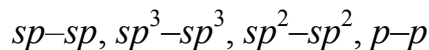
14. Укажите соединения, в которых валентные углы между связями при подчеркнутом атоме углерода составляют 120° :



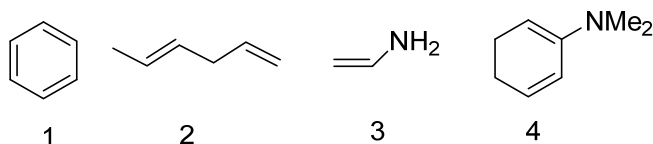
15. В каком из представленных ниже вариантах перекрывания атомных орбиталей образуются σ -связи?



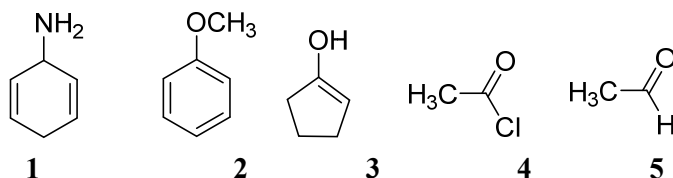
16. Укажите, при перекрывании каких типов АО образуются наиболее длинные связи:



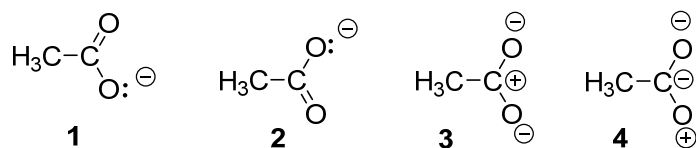
17. Укажите соединения, в которых имеет место $p-p$ -сопряжение:



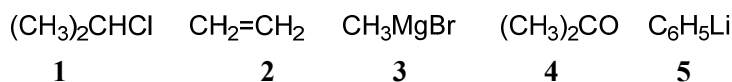
18. Отметьте соединения, в которых имеет место $n-p$ -сопряжение:



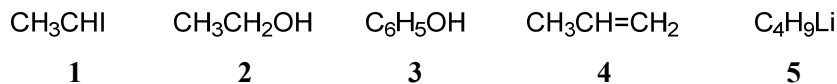
19. Какая из следующих резонансных структур является наименее важной (вносит наименьший вклад в распределение электронной плотности) для ацетат-аниона (CH_3COO^-):



20. Укажите соединения, которые можно использовать для генерирования карбоанионов:



21. Укажите соединения, которые можно использовать для генерирования карбокатионов:

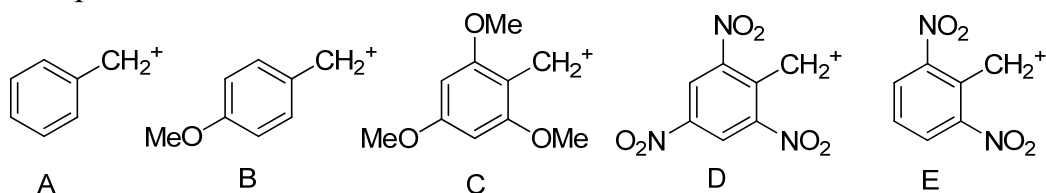


22. Укажите правильную последовательность возрастания устойчивости карбокатионов:



- A < B < E < C < D 1
- D < E < C < B < A 2
- A < B < E < D < C 3
- A < B < D < E < C 4

23. Укажите правильную последовательность возрастания устойчивости карбокатионов:



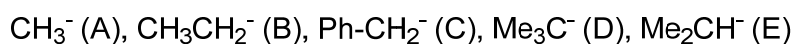
- $B < A < C < E < D$ 1
 $C < B < A < E < D$ 2
 $C < B < A < E < D$ 3
 $D < E < A < B < C$ 4

24. Укажите правильную последовательность возрастания устойчивости свободных радикалов:



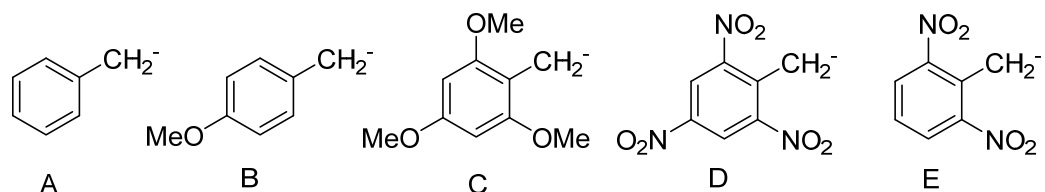
- $A < D < B < C < E$ 1
 $A < B < D < C < E$ 2
 $E < A < D < B < C$ 3
 $A < D < B < E < C$ 4

25. Укажите правильную последовательность возрастания устойчивости карбоанионов:



- $A < B < E < C < D$ 1
 $D < E < C < B < A$ 2
 $A < B < E < D < C$ 3
 $D < E < B < A < C$ 4

26. Укажите правильную последовательность возрастания устойчивости карбоанионов:

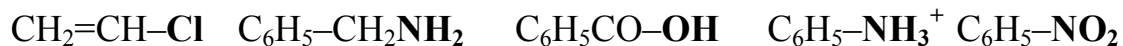


- $B < A < C < E < D$ 1
 $C < B < A < E < D$ 2
 $C < B < A < E < D$ 3
 $D < E < A < B < C$ 4

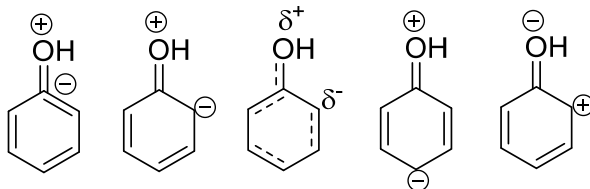
27. Отметьте соединения, в которых атомы или функциональные группы, выделенные жирным шрифтом, проявляют $-I$ -эффект:



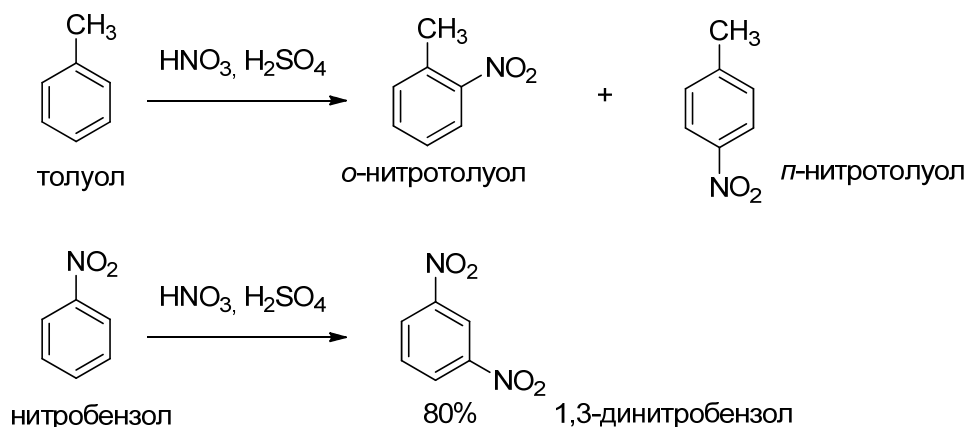
28. Отметьте соединения, в которых атомы или функциональные группы, выделенные жирным шрифтом, проявляют +M-эффект:



29. Укажите, какие из приведенных резонансных структур, отражающих электронные распределения в молекуле фенола, являются неверными:



30. Объясните следующие экспериментальные данные. При нитровании толуола образуется смесь *орто*-нитротолуола и *пара*-нитротолуола, а при нитровании нитробензола основным продуктом реакции – *мета*-нитропроизводное (1,3-динитробензол):

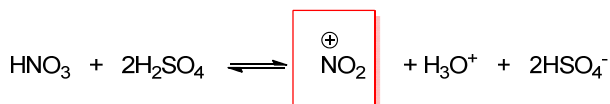


Для ответа воспользуйтесь общей схемой механизма нитрования аренов, приведенной ниже.

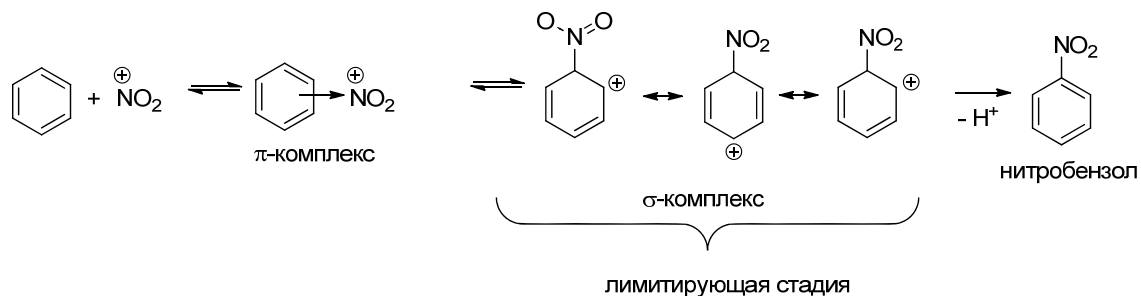
Решение задачи постройте по следующему плану:

- Внимательно рассмотрите общую схему механизма нитрования. Особое внимание уделите интермедиату лимитирующей стадии.
- Для каждого исходного ароматического субстрата (толуол, нитробензол) напишите механизм реакции, принимая во внимание, что теоретически атака NO_2^+ может осуществляться по трем направлениям: *орто*-, *пара*- и *мета*-ароматического кольца. Таким образом, на данном этапе вы получите 3 альтернативных интермедиата для толуола и 3 альтернативных интермедиата для нитробензола.
- Используя свои знания о влиянии заместителей на относительную устойчивость интермедиатов, проанализируйте все 6 полученных интермедиатов.

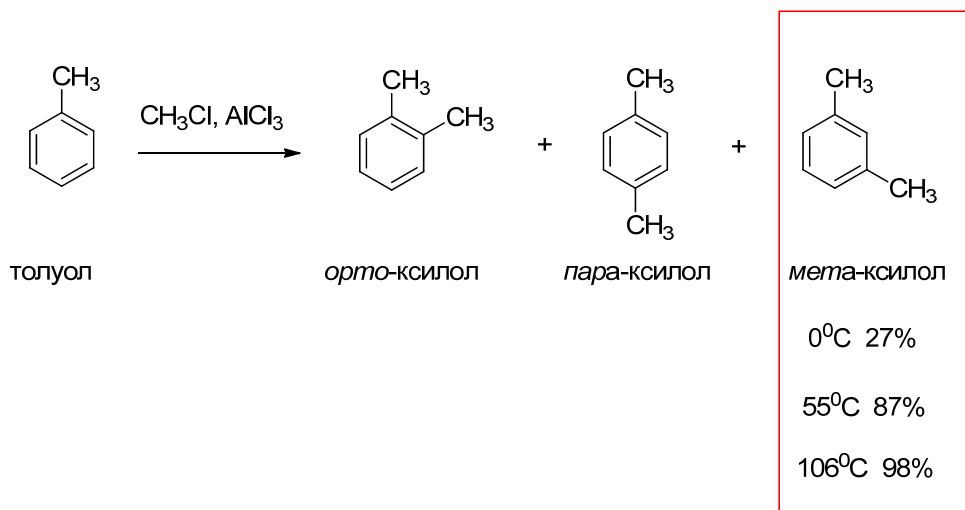
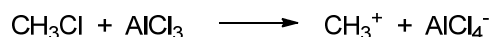
- Дайте ответ на поставленную задачу.



Первая стадия процесса - генерирование нитрующего агента



31. При взаимодействии толуола с метилхлоридом возможно образование смеси изомеров – *орто*-ксилола, *пара*-ксилола, *мета*-ксилола.



Лимитирующей стадией этого процесса является присоединение метильного карбокатиона по одной из двойных связей бензольного кольца. В результате образуется карбокатион, имеющий специальное название – σ -комплекс (см. рис. из задачи выше). При этом метильная группа стабилизирует σ -комплекс, проявляя +I-эффект. При 0 °C основными продуктами реакции являются *орто*- и *пара*-ксилолы. *Мета*-изомер наблюдается в качестве минорного продукта, однако при увеличении температуры и продолжительности реакции его содержание увеличивается. Так, при 106 °C он становится основным. Дайте объяснение этим экспериментальным результатам.

32. Лимитирующей стадией хлорирования алканов на свету является образование соответствующего алкильного радикала:

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уважаемый читатель!

Надеемся, мы достигли цели этого учебного пособия – помогли Вам заложить фундамент для получения дальнейших, более глубоких знаний об особенностях строения и закономерностях химического поведения органических молекул.

Представленный в пособии материал поможет Вам в первую очередь при изучении классов органических соединений, поскольку понимая особенности строения органической молекулы, во многом можно объяснить и предсказать ее химическое поведение. Знания об интермедиатах органических реакций, факторах, влияющих на их устойчивость, помогут объяснить различия в скорости превращения родственных соединений в одном и том же химическом процессе, а также образование альтернативных продуктов реакции.

Все перечисленное, безусловно, важно, но это лишь начальные знания. В каком направлении двигаться дальше? Советуем Вам уделить внимание следующим вопросам: классификации реакций и реагентов; количественной оценке влияния заместителей на реакционную способность органических молекул; механизмам органических реакций; методам изучения механизмов органических реакций; влиянию растворителя на скорость химических процессов. Как видите, самое интересное еще впереди! Так что не затягивайте с паузой, собирайтесь в новое путешествие в отдаленные области органической химии.

Успехов!

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хаускрофт К.Е. Современный курс общей химии. В 2-х т. Т. 1 / К.Е. Хаускрофт, Э.К. Констебл ; пер. с англ. – Москва : Мир, 2002. – 528 с.
2. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение: углубленный курс для университетов и химических вузов: в 4 томах. Том 1 / М. Смит. – Москва : Лаборатория знаний, 2020. – 258 с.
3. Brown W. Organic Chemistry, Third Edition / W. Brown, C.S. Foote. – Harcourt, Inc., 2002. – 1166 p.
4. Хельвинкель Д. Систематическая номенклатура органических соединений / Д. Хельвинкель ; пер. с англ. – Москва : Бинوم. Лаборатория знаний, 2012. – 232 с.
5. Боровлев И.В. Органическая химия: термины и основные реакции : учебное пособие / И.В. Боровлев. – Москва : Бинум Лаборатория знаний, 2010. – 359 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1	
ТИПЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ	6
1.1. Ковалентная связь	7
1.1.1. Образование ковалентной связи	7
1.1.2. Полярность ковалентной связи	17
1.1.3. Направленность ковалентной связи. Концепция гибридизации орбиталей	20
1.1.4. Донорно-акцепторное взаимодействие	25
1.2. Ионная связь	26
1.3. Межмолекулярные взаимодействия	28
1.3.1. Молекулярные комплексы	28
1.3.2. Водородная связь	30
Выводы	32
Вопросы и задания для самоконтроля	34
Глава 2	
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ	36
2.1. Термодинамические и кинетические условия протекания органических реакций	37
2.2. Интермедиаты органических реакций	42
2.2.1. Интермедиаты, образующиеся при гетеролитическом разрыве химической связи (карбокатионы, карбоанионы)	42
2.2.2. Интермедиаты, образующиеся при гомолитическом разрыве химической связи (свободные радикалы, карбены)	46
2.2.3. Одноэлектронный перенос (ион-радикальные интермедиаты)	49
2.3. Электронное влияние заместителей в органических молекулах	54
2.3.1. Индуктивный (индукционный) эффект (I+, I-)	54
2.3.2. Мезомерный (резонансный) эффект (M+, M-)	57
2.3.3. Эффект сверхсопряжения, или гиперконъюгация	66
2.3.4. Стерические влияния	67
2.4. Кинетический и термодинамический контроль реакции	69
Выводы	71
Вопросы и задания для самоконтроля	73
Заключение	79
Список литературы	80

Учебное издание

КРАСНОКУТСКАЯ Елена Александровна
ФИЛИМОНОВ Виктор Дмитриевич

**ОСНОВЫ ТЕОРИИ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Учебное пособие

Корректурa *Д.В. Заремба*
Компьютерная верстка *К.С. Чечельницкая*
Дизайн обложки *А.И. Сидоренко*

Подписано к печати 16.10.2019. Формат 60×84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 4,77. Уч.-изд. л. 4,31.
Заказ 207-19. Тираж 100 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ