


# ПРЕДИСЛОВИЕ

Органическая химия занимает важное место в подготовке фармацевтов, являясь той фундаментальной дисциплиной, на которой базируются профессиональные знания. Несмотря на свой солидный возраст, органическая химия продолжает развиваться, и прогрессивные изменения в науке оказывают влияние на соответствующую учебную дисциплину. Возрос ее научно-теоретический уровень, усилилась тенденция к введению общих закономерностей, что соответственно приводит к снижению объема механически запоминаемого фактического материала.

Настоящая книга представляет собой сочетание теоретического курса и лабораторного практикума, взаимно дополняющих друг друга. Материал по важнейшим классам органических соединений представлен по функциональному принципу. Такой подход позволяет при экономном изложении сформировать более глубокие знания и умения творческого сопоставления свойств соединений отдельных классов. Отбор фактического материала произведен с учетом профессиональной направленности. В качестве представителей классов приводятся, насколько это возможно, вещества, являющиеся либо лекарственными средствами, либо полупродуктами в их синтезе, а также использующиеся в качестве вспомогательных веществ при изготовлении лекарственных форм.

В качестве оценочных средств в учебник включены задания по наиболее важным вопросам программы. Часть этих заданий (около 150) предназначена для самостоятельной внеаудиторной работы учащихся непосредственно по ходу изучения теоретического материала (такие задачи отмечены знаком «книжка» ) . Кроме того, каждая глава сопровождается широким набором заданий (их около 250), направленных на закрепление и развитие учебного материала, а также предназначенных для контроля усвоения знаний. Эти же задания можно использовать для подготовки к Единому государственному экзамену (ЕГЭ) по химии.

Лабораторный практикум включает около 50 экспериментальных опытов, направленных на изучение важных для фармацевтической специальности химических реакций. Осознанное их выполнение контролируется поставленными к каждому опыту вопросами.

В учебник включен глоссарий с толкованием около 150 терминов и определений, охватывающих комплекс системных и частных элементов. Он предназначен прежде всего для использования в качестве критерия компетентности. Глоссарий также незаменим для самопроверки студентами своих знаний.

*Авторы*

# ВВЕДЕНИЕ

**Предмет органической химии.** Органическая химия — раздел химии, изучающий соединения углерода с другими элементами (органические соединения), способы их получения, химические свойства и пути практического применения.

Название «органическая химия» возникло в начале XIX в. Тогда считалось, что органические вещества образуются только в животных и растительных организмах в результате процессов жизнедеятельности. Уже вскоре стало ясно, что органические вещества могут быть получены и путем химического синтеза. Поэтому органическими соединениями стали считать соединения углерода. Однако некоторые углеродсодержащие соединения — оксиды углерода, угольная ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) и циановодородная (HCN) кислоты и их соли — традиционно относят к неорганическим. Поскольку практически все органические соединения содержат атомы углерода и водорода, в качестве более точного можно считать определение, сформулированное немецким химиком К. Шорлеммером (1889).

**Органические соединения — это углеводороды и их производные.**

**Значение органической химии и связь с фармацевцией.** Огромное число (более 10 млн) и многообразие органических соединений делают органическую химию крупнейшим разделом современной химии. Органическая химия является родоначальником ряда самостоятельных научных дисциплин — стереохимии, биохимии, физической органической химии, химии природных и физиологически активных соединений, химии гетероциклических соединений, биоорганической химии, молекулярной биологии, химии высокомолекулярных соединений, нефтехимии и др.

Методы органической химии занимают важное место в крупнотоннажном производстве пластмасс, искусственных волокон, синтетических каучуков, продуктов переработки нефти и газа и др. Не менее важна роль органической химии в производстве лекарственных веществ, витаминов, гормонов, пестицидов, сельскохозяйственных удобрений.

На достижениях химической науки и главным образом органической химии базируется химико-фармацевтическая промышленность. Достаточно сказать, что более 90% лекарственных средств имеют органическую природу. Органические вещества широко используются в изготовлении различных лекарственных форм, изделий медицинской техники, протезов многих органов.

Фармация активно использует вошедшие в практику органического анализа эффективные методы разделения и выделения, а также физико-химические методы с целью анализа структуры и для контроля качества продукции.

# Часть I

## Основы строения органических соединений

### Глава 1

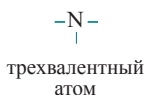
## ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Физические и химические свойства органических соединений обусловлены природой атомов, входящих в состав молекулы, типом связей между атомами и их взаимным влиянием. Понимание электронного строения химических связей лежит в основе объяснения многочисленных превращений органических соединений.

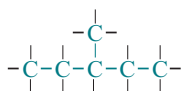
### 1.1. Теория строения органических соединений

К середине XIX в. был накоплен большой фактический материал, на базе которого стали формироваться теории, пытавшиеся дать обобщенное описание строения органических соединений. Существенный вклад в развитие теоретических представлений был внесен немецким химиком Ф.А. Кекуле и шотландским химиком А.С. Купером. Ими были сформулированы основные положения.

1. Атомы в органических соединениях образуют определенное число связей с другими атомами, т.е. проявляют определенную валентность. Так, атом углерода образует четыре связи и является четырехвалентным; атом азота чаще образует три связи и является трехвалентным; атомы кислорода и серы — по две связи (они двухвалентны); атомы водорода и галогенов — одновалентны.



2. Атомы углерода способны связываться друг с другом, образуя протяженные цепи.



цепи атомов углерода

Решающий вклад в создание теории строения органических соединений (1861), которая и по сей день служит научной основой органической химии, принадлежит великому русскому химику А.М. Бутлерову.

Основные положения теории строения органических соединений:

- атомы в молекулах связаны друг с другом химическими связями в соответствии с их валентностью;
- атомы в молекулах соединяются в определенной последовательности, что обуславливает *химическое строение* молекулы;
- свойства соединений зависят не только от числа и природы входящих в них атомов, но и от химического строения молекул;
- в молекулах существует взаимное влияние атомов, как связанных, так и непосредственно друг с другом не связанных;
- химическое строение вещества можно определить в результате изучения его химических превращений, и, наоборот, по строению вещества можно охарактеризовать его свойства.

Важным следствием теории строения был вывод о том, что каждое органическое соединение должно иметь единственную химическую формулу, отражающую его строение. Строение органических соединений изображается в виде *структурных формул* (подробнее см. 1.5.1).

**Структурная формула** — это изображение последовательности связывания атомов в молекуле.

Теория Бутлерова дает объяснение явлению *изомерии* — возможности существования нескольких соединений с одинаковой молекулярной формулой, но с различной структурой, а следовательно, обладающих различными свойствами. Такие соединения называют *структурными изомерами*, а явление в целом — *структурной изомерией*.

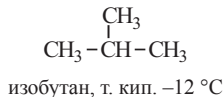
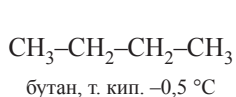
**Структурная изомерия** — это существование соединений с одинаковым составом, но различающихся строением.

Наиболее частым случаем изомерии является изомерия *углеродного скелета* молекулы. Например, существуют два изомерных углеводорода

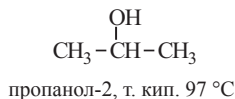
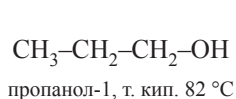
$C_4H_{10}$  — бутан и изобутан. Для углеводородов  $C_6H_{14}$  возможно 5 изомеров, а для декана  $C_{10}H_{22}$  — 75.

Изомеры могут содержать одинаковый набор связей, но различаться положением какого-либо атома или группы атомов в молекуле-основе. Два спирта — пропанол-1 и пропанол-2 — пример таких соединений, называемых *позиционными* изомерами (изомерами положения).

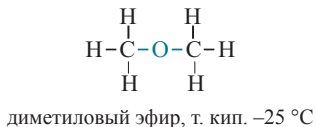
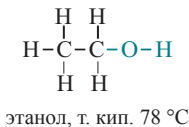
### ИЗОМЕРЫ УГЛЕРОДНОГО СКЕЛЕТА



### ПОЗИЦИОННЫЕ ИЗОМЕРЫ



Пример изомеров с молекулярной формулой  $C_2H_6O$  — этанол и диметилвый эфир. Из структурных формул этих изомеров видно различие в их строении: молекула этанола содержит связи C—C, C—H, O—H и C—O, тогда как в молекуле диметилового эфира связи C—C и O—H отсутствуют. Следствием различного строения этих двух соединений является существенная разница температур кипения и совершенно различные химические свойства.



Теория строения объясняет также, почему изомеры обладают различными химическими свойствами. Причина заключается в проявлении взаимного влияния атомов в молекуле. Учение о взаимном влиянии атомов было развито учеником А.М. Бутлерова — В.В. Марковниковым. В современной органической химии взаимное влияние атомов в молекуле служит одним из главных факторов для оценки реакционной способности органических соединений.

Открытие электрона (1897) и успехи в изучении строения атома привели к широкому внедрению атомной теории в органическую химию. Достижения в области квантовой механики также активно проникли в органическую химию.

## 1.2. Строение атомов

Атом состоит из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронами. Ядро включает протоны, несущие общий положительный заряд, и нейтральные частицы — нейтроны (за исключением легкого изотопа водорода). Протоны и нейтроны равны по массе, тогда как масса электрона примерно в 1840 раз меньше массы протона.

Строение атомов описывается следующими общими положениями:

- число протонов определяет общий заряд ядра и характеризует атом как определенный элемент;
- положительный заряд ядра в нейтральном атоме компенсируется суммарным отрицательным зарядом всех электронов;
- порядковый номер элемента в периодической системе соответствует числу протонов (или электронов), а относительная атомная масса равна сумме протонов и нейтронов.

Число и распределение электронов в атоме обуславливают строение молекул и специфичность их химических свойств.

### 1.2.1. Атомные орбитали

Электроны составляют очень небольшую часть массы атома, но занимают значительную часть объема атома, называемую *орбиталями*.

**Атомная орбиталь (АО)** — это та часть пространства вокруг ядра, в которой нахождение электрона наиболее вероятно.

Согласно *принципу Паули*, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, которые должны иметь противоположные спины.

Спин — от англ. *spin* (быстрое вращение; вращаться). Полагают, что электрон вращается вокруг своей оси, и направление вращения схематично показывают стрелками ( $\uparrow$  или  $\downarrow$ ). Спаренные электроны обозначают разнонаправленными стрелками ( $\uparrow\downarrow$ ).

Электроны располагаются на определенных энергетических уровнях (оболочках), обозначаемых цифрами 1, 2, 3 и т.д. Общее число орбиталей на той или иной оболочке равно  $n^2$ , где  $n$  — номер оболочки. Чем дальше оболочка от ядра, тем выше энергия находящихся на ней электронов (табл. 1.1).

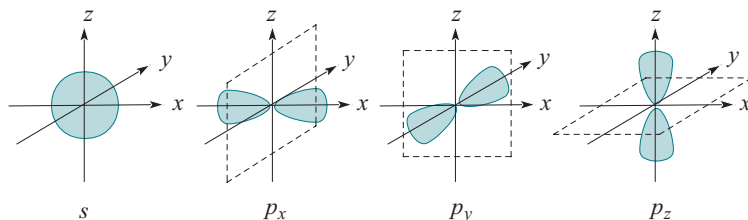
Различают четыре типа орбиталей, обозначаемых буквами  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$ . Этими же буквами обозначаются и находящиеся на них электроны. В пределах одного энергетического уровня электроны на этих орбиталях несколько различаются по энергии, т.е. находятся на разных энергетических подуровнях, причем энергия  $p$ -электронов несколько больше, чем  $s$ -электронов.

Ниже будут рассмотрены только  $s$ - и  $p$ -орбитали, имеющие наибольшее значение для элементов-органогенов.

**Таблица 1.1.** Распределение электронов на первых трех оболочках

Номер оболочки	Увеличение энергии	Число орбиталей каждого типа			Электронная емкость заполненной оболочки
		$s$	$p$	$d$	
1	↓	1	0	0	2
2		1	3	0	8
3		1	3	5	18

Орбитали различаются по форме:  $s$ -орбиталь имеет сферическую форму, а  $p$ -орбиталь — форму гантели, при этом три  $p$ -орбитали ориентированы в пространстве по осям декартовых координат  $x$ ,  $y$  и  $z$  (рис. 1.1). При описании состояния электрона в атоме указываются энергетические уровни и подуровни, например  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ; иногда при этом подстрочным индексом указывается пространственная направленность АО (см. рис. 1.1).



**Рис. 1.1.** Форма атомных  $s$ - и  $p$ -орбиталей (ядро атома находится на пересечении осей координат)

### 1.2.2. Электронная конфигурация

Электронная конфигурация (или электронная формула) описывает распределение электронов на энергетических уровнях. В основном, т.е. при наиболее устойчивом состоянии, при заполнении орбиталей электронами соблюдается выполнение следующих правил:

- *принцип устойчивости*, по которому первыми заполняются АО с наименьшей энергией:  $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d$ ;
- *правило Гунда*, согласно которому электроны располагаются на АО с одинаковой энергией поодиночке;
- *принцип Паули*, в соответствии с которым на орбитали не может находиться более двух электронов.

С учетом этих правил электронная конфигурация атома углерода записывается как  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ , где надстрочный индекс означает число

электронов данного типа. Часто используется упрощенная форма записи (без подразделения электронов по  $p$ -орбиталям), например  $1s^22s^22p^2$ .

### 1.3. Природа химической связи

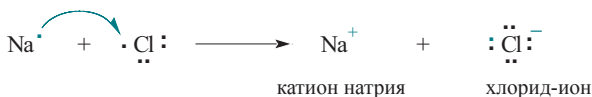
Теория химической связи была выдвинута немецким химиком В. Косселем и американским физикохимиком Г.Н. Льюисом (1916). В ее основу положена высокая химическая устойчивость инертных газов (He, Ne и др.), имеющих завершенную электронную оболочку внешнего слоя (два электрона у атома гелия, восемь — у неона и остальных). Согласно этой теории все атомы стремятся приобрести подобную устойчивую конфигурацию, что может быть достигнуто либо переходом валентного электрона (или электронов) от одного атома к другому, либо обобщением электронов между атомами.

Предложены в качестве основных два типа химической связи — *ионной* и *ковалентной*.

#### 1.3.1. Ионные связи

**Ионная связь** — это связь, образованная между заряженными частицами в результате полного перехода электрона от одного атома к другому.

Ионный тип связи не характерен для органических соединений (будет рассмотрен в кратком виде). Простым примером образования ионной связи служит взаимодействие между атомами натрия и хлора (точками показаны внешние электроны атомов):



Атом, предоставляющий электрон (или электроны), становится положительно заряженным — катионом. Атом, принимающий электрон, превращается в анион. Ионная связь образуется между атомами, сильно отличающимися своей электроотрицательностью.

**Электроотрицательность** — это способность атома притягивать валентные электроны.

Электроотрицательность не может быть измерена непосредственно, она рассчитывается из ряда физических характеристик атомов и молекул. Из имеющихся шкал электроотрицательности наиболее употребительна



шкала Полинга. В ней типичные элементы-органогены располагаются в следующий ряд (для сравнения приведены два металла):

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

В периодической системе элементов электроотрицательность растет снизу вверх и слева направо.

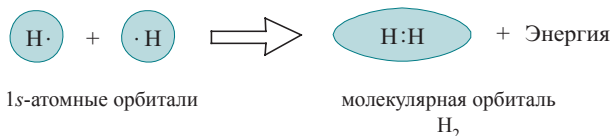
### 1.3.2. Ковалентные связи

Атомы, не слишком различающиеся по электроотрицательности, связаны в молекуле ковалентной связью.

**Ковалентная связь** — это связь, образованная за счет обобщения двух электронов связываемых атомов.

Ковалентный тип связи наиболее характерен для органических соединений, но встречается и в неорганических. Процесс образования ковалентной связи легко проиллюстрировать на простейшем примере образования молекулы водорода.

При сближении двух атомов водорода их атомные орбитали перекрываются и образуют общую молекулярную орбиталь (МО), охватывающую одновременно ядра обоих атомов (рис. 1.2). Электроны, находившиеся ранее на АО, становятся общими, и максимум электронной плотности сосредоточивается в пространстве на прямой, связывающей ядра атомов. Такое перекрывание называют *осевым*, а образующуюся при этом связь —  $\sigma$ (сигма)-связью.



**Рис. 1.2.** Перекрывание атомных орбиталей водорода с образованием  $\sigma$ -связи

Образование ковалентной связи энергетически выгодно, так как энергия МО ниже суммарной энергии двух АО, т.е. молекула устойчивее отдельных атомов водорода. Этим объясняется высокая прочность ковалентной связи. В осевом перекрывании могут принимать участие не только *s*-, но и *p*-орбитали, что будет показано на примере органических соединений.

**Комбинация атомов, соединенных ковалентными связями, называется молекулой.**

Структура молекулы может быть представлена электронными формулами Льюиса, в которых валентные электроны первоначально изображали точками. Более удобны формулы, в которых пару обобщенных электронов изображают короткой чертой (подробнее см. 1.5.1). В приведенных ниже примерах электроны, образующие ковалентные связи, показаны разным цветом (хотя на самом деле электроны, конечно, неотличимы). Пairs несвязывающих (неподеленных) электронов атомов азота, кислорода или галогенов при написании формул обычно опускают, но их следует иметь в виду. 📖 1.1

Таким знаком («книжка») по всей книге отмечены номера тех заданий, которые рекомендуется выполнить именно при изучении этой части материала. Полный перечень заданий приведен в конце каждой главы.



водород



аммиак



вода



метан

Ковалентная связь может образовываться не только путем обобщения электронов, принадлежащих каждому из связываемых атомов, но и иным способом. Так, некоторые атомы (азот, кислород, сера) при образовании ковалентных связей используют не все электроны внешней оболочки. Атом азота, например, из пяти валентных электронов на образование ковалентных связей затрачивает только три, как это видно на примере формулы Льюиса для аммиака. Неподеленная пара электронов в молекуле аммиака и подобных соединениях не образует связей, но может участвовать в образовании связи с другим атомом, имеющим недостаток электронов. Атом, отдающий электроны, называют донором, принимающий их — акцептором. Примером может служить образование связи между атомом азота метиламина и протоном кислоты.


*Донор Акцептор*



метиламин

метиламмонийхлорид

❗ Ковалентную связь, образующуюся за счет пары электронов одного из партнеров по связи, называют донорно-акцепторной.

В донорно-акцепторной связи оба электрона атома-донора принадлежат двум связанным атомам. Эта связь отличается от других ковалентных связей только способом образования, по свойствам она равноценна с другими ковалентными связями.  1.2

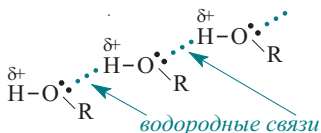
### 1.3.3. Водородные связи

Электронная плотность атома водорода, связанного с сильно электроотрицательным элементом (кислородом, фтором, азотом), оказывается пониженной. Поэтому такой атом может взаимодействовать с неподеленной парой электронов атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная* связь, которую графически обозначают тремя точками.



Энергия водородной связи невелика (10–40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим взаимодействием. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию органических соединений, например спиртов.

#### АССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТА



## 1.4. Электронная конфигурация атома углерода в органических соединениях

В основном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$ , что предполагает образование только двух ковалентных связей с другими атомами за счет двух неспаренных электронов (рис. 1.3, а). Однако хорошо известно, что атом углерода четырехвалентен. Чтобы согласовать эти факты, используется представление о возбужденном состоянии атома углерода. При возбуждении атома углерода один из двух электронов  $2s$ -подуровня переходит на свободную орбиталь  $2p$ -подуровня, вследствие чего атом принимает конфигурацию  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$  (рис. 1.3, б). Этот процесс возможен в связи с небольшой разницей в энергии этих подуровней. В возбужденном состоянии атом углерода имеет уже четыре неспаренных электрона (один на  $2s$ - и три на  $2p$ -орбиталях) и может образовывать четыре ковалентные связи, компенсируя тем самым энергетические затраты при возбуждении.

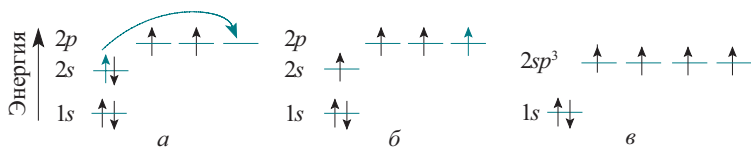


Рис. 1.3. Электронная конфигурация атома углерода в основном состоянии (а), возбужденном состоянии (б) и в состоянии  $sp^3$ -гибридации (в)

### 1.4.1. $sp^3$ -Гибридизация и ординарная связь

Для обоснования равноценности всех связей возбужденного атома углерода используется описание его электронной конфигурации с привлечением понятия *гибридизации* орбиталей (Л. Полинг, 1931). Такое описание состоит в том, что в результате смешения нескольких различных орбиталей образуется столько же новых, гибридных орбиталей, равноценных по энергии и форме.

① Гибридизацию следует понимать как математическую модель, а не как некий физический процесс.

В зависимости от числа орбиталей, участвующих в гибридизации, возможны несколько ее видов. Так, при смешении одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей образуются четыре равноценные  $sp^3$ -гибридные орбитали.

одна  $2s$ -орбиталь + три  $2p$ -орбитали  $\rightarrow$  четыре  $2sp^3$ -гибридные орбитали/

$sp^3$ -Гибридные орбитали по энергии занимают промежуточное положение между  $s$ - и  $p$ -орбиталями (рис. 1.3, в). По форме  $sp^3$ -гибридная орбиталь похожа на объемную восьмерку (рис. 1.4). Оси орбиталей располагаются под углом  $109,5^\circ$ , что обеспечивает их максимальное удаление друг от друга (рис. 1.5). Если соединить вершины этих орбиталей, то получится фигура тетраэдра. Отсюда атом углерода в  $sp^3$ -гибридном состоянии называется также *тетраэдрическим*, а угол между осями орбиталей — *тетраэдрическим валентным углом*. Отклонения от вели-

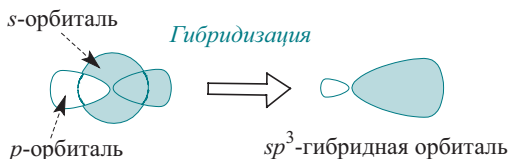
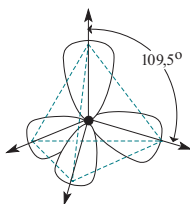


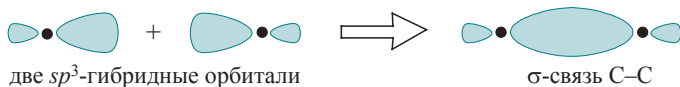
Рис. 1.4. Схема образования  $sp^3$ -гибридной орбитали смешением  $p$ -орбитали и части  $s$ -орбитали

чины  $109,5^\circ$  могут быть вызваны природой атомов, связанных с атомом углерода, но обычно они не превышают  $1-2^\circ$ .

Рассмотренный тип  $sp^3$ -гибридизации является наиболее распространенным состоянием атома углерода, образующего  $\sigma$ -связи с атомами углерода (рис. 1.6), водорода, кислорода, азота и др.



**Рис. 1.5.** Тетраэдрическая конфигурация  $sp^3$ -гибризованого атома углерода: точка в центре — ядро атома (малые доли орбиталей опущены)



**Рис. 1.6.** Образование  $\sigma$ -связи C–C при осевом перекрывании  $sp^3$ -гибридных орбиталей (ядра атомов обозначены точкой)

### 1.4.2. $sp^2$ -Гибридизация и двойная связь

При другом типе гибридизации атома углерода происходит смешение одной  $s$ - и только двух  $p$ -орбиталей. В этом случае образуются три равноценные  $sp^2$ -гибридные орбитали:

одна  $2s$ -орбиталь + две  $2p$ -орбитали  $\rightarrow$  три  $2sp^2$ -гибридные орбитали.

Эти гибридные орбитали также имеют форму объемных восьмерок. Отличие их от  $sp^3$ -гибридных орбиталей в том, что большая доля  $sp^2$ -гибридной орбитали несколько короче из-за меньшего вклада  $p$ -орбитали в гибрид.

$sp^2$ -Гибридные орбитали лежат в одной плоскости, и оси их находятся под углом  $120^\circ$  друг к другу, тогда как  $p$ -орбиталь остается негибризованной. Она сохраняет форму гантели и располагается перпендикулярно плоскости, в которой лежат три  $sp^2$ -гибридные орбитали (рис. 1.7, а).

При сближении двух атомов, находящихся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, их негибридованные  $p$ -АО, расположенные параллельно друг другу, перекрываются (рис. 1.7, б). Области максимальной электронной плот-

ности лежат над и под плоскостью расположения  $\sigma$ -связей атомов углерода. Между двумя  $sp^2$ -гибридизованными атомами углерода образуется дополнительная связь, называемая  $\pi$ -связью. При образовании  $\pi$ -связи  $p$ -АО перекрываются не в межъядерном пространстве, а вне его. Такое боковое перекрывание оказывается менее эффективным, чем осевое, и, следовательно,  $\pi$ -связь менее прочная, чем  $\sigma$ -связь.

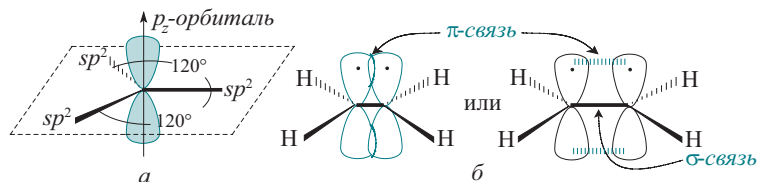


Рис. 1.7.  $sp^2$ -Гибридизованный атом углерода (а) и схематическое изображение  $\pi$ -связи в молекуле этилена (б) (показаны только оси гибридных орбиталей)

Комбинацию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей называют *двойной связью* и обозначают  $C=C$ . Кроме двойной углерод-углеродной связи в молекулах органических соединений часто присутствуют двойные связи  $C=O$  и  $C=N$ , образуемые по тому же принципу. [📖 1.3](#)

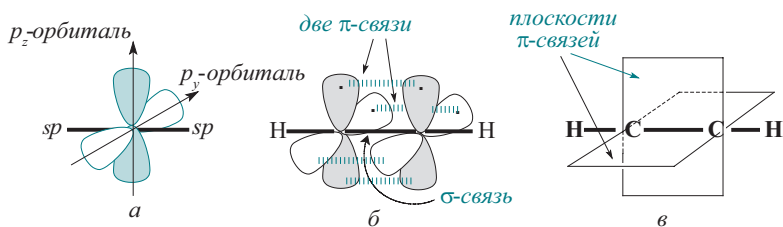
### 1.4.3. $sp$ -Гибридизация и тройная связь

Реже встречается третий тип гибридизации атома углерода, в котором участвуют по одной  $s$ - и  $p$ -орбитали. При этом образуются две равноценные  $sp$ -гибридные орбитали:

одна  $2s$ -орбиталь + одна  $2p$ -орбиталь  $\rightarrow$  две  $2sp$ -гибридные орбитали.

$sp$ -Гибридные орбитали по форме также представляют собой восьмерки с еще более укороченной большей долей. Оси этих орбиталей лежат на одной прямой и направлены в противоположные стороны от ядра атома. Две не участвующие в гибридизации  $p$ -орбитали располагаются взаимно перпендикулярно (рис. 1.8, а).

В молекуле ацетилена  $C_2H_2$   $sp$ -гибридные орбитали атомов углерода в результате осевого перекрывания образуют  $\sigma$ -связь  $C-C$ . Кроме того, за счет бокового перекрывания негибридизованных  $p_y$ - и  $p_z$ -орбиталей образуются две  $\pi$ -связи (рис. 1.8, б, в). В итоге атомы углерода связаны *тройной связью*  $C\equiv C$ .



**Рис. 1.8.**  $sp^3$ -Гибридный атом углерода (а), схематичное изображение  $\pi$ -связей (б) и плоскостей  $\pi$ -связей (в) в молекуле ацетилена (гибридные орбитали показаны только осями)

#### 1.4.4. Основные характеристики ковалентных связей


Ковалентные связи имеют определенные численные характеристики, такие как длина, валентный угол, энергия, полярность и др. (табл. 1.2).

*Длина связи* указывает расстояние между центрами связанных атомов и зависит от природы атомов и типа связи между ними (ординарная, двойная или тройная). Дополнительное  $\pi$ -связывание атомов приводит к уменьшению расстояния между ядрами, поэтому тройная связь короче двойной, а двойная короче ординарной связи.

**Таблица 1.2.** Некоторые характеристики ковалентных связей\*

Связь	Гибридизация атома углерода	Энергия, кДж/моль	Длина, нм	Дипольный момент, D
C–C	$sp^3$	350	0,154	0
C=C	$sp^2$	620	0,133	0
C≡C	$sp$	815	0,120	0
C–H	$sp^3$	415	0,109	0,4
C–H	$sp^2$	435	0,108	0,4
C–O	$sp^3$	340	0,143	0,7
C=O	$sp^2$	720	0,121	2,4
C–N	$sp^3$	330	0,147	0,45
C–S	$sp^3$	265	0,182	0,8
C–Cl	$sp^3$	340	0,177	1,5
O–H	—	450	0,096	1,5
N–H	—	390	0,101	1,3
S–H	—	345	0,133	0,7

\* Средние значения в зависимости от класса соединений.


*Энергия связи* — это энергия, выделяющаяся при образовании связи или необходимая для ее разрыва. Очевидно, что чем больше энергия связи, тем связь прочнее. Энергия двойной связи (620 кДж/моль) меньше удвоенного значения энергии ординарной связи ( $350 \cdot 2 = 700$  кДж/моль), что связано с меньшей энергией  $\pi$ -связи (см. табл. 1.2).  1.4

*Полярность связи* характеризует неравномерность распределения (поляризацию) электронной плотности между атомами с различной электроотрицательностью. Полярность молекулы определяется экспериментально и выражается в виде дипольного момента, из которого может быть рассчитан дипольный момент связи. Он измеряется в кулон-метрах или дебаях ( $1 \text{ D} = 3,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ). Полярность — одно из важнейших свойств связей, так как наличие хотя бы частичных зарядов на атомах во многом определяет реакционную способность соединения.

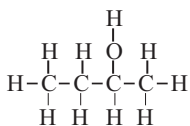
## 1.5. Способы изображения структуры органических молекул

Молекулярная формула органического соединения дает представление о структуре только в простейших случаях. Даже если молекулярной формуле соответствует единственно возможная структура, химики-органики предпочитают использовать структурные формулы (полные или сжатые), чтобы был показан не только углеродный скелет, но и другие детали строения. Так, молекулу метанола никогда не изображают как  $\text{CH}_4\text{O}$ , а только  $\text{CH}_3\text{OH}$ , равно как для муравьиной кислоты применяют написание  $\text{HCOOH}$ , а не  $\text{CH}_2\text{O}_2$ .

### 1.5.1. Структурные формулы

Наиболее информативны *полные структурные формулы*, в которых указываются все атомы, и связи между ними обозначаются черточками. Для сложных молекул такие формулы оказываются слишком громоздкими, поэтому чаще используются упрощенные структурные формулы. В таких *сжатых формулах* опускаются черточки связей C–H, C–C и других ординарных связей (но не кратных) при написании их в строку, а атомы или группы, связанные с тем или иным атомом углерода, пишутся сразу же после него (иногда в скобках). Сказанное иллюстрируется примерами написания формул бутанола-2.  1.5




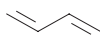


полная структурная формула

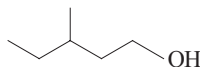


сжатые структурные формулы

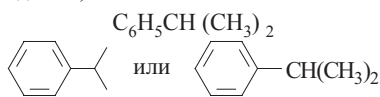
Еще более простыми являются *скелетные формулы*, в которых опускаются символы атомов углерода и присоединенного к нему водорода, но символы остальных элементов (O, N, Cl и др.) всегда указываются. В таких формулах конец скелетной линии и каждый ее изгиб обозначает атом углерода с соответствующим числом атомов водорода (с учетом четырехвалентности атома углерода). Скелетные формулы особенно удобны для изображения циклических структур. В приведенных примерах в верхнем ряду показаны сжатые формулы, в нижнем — скелетные. Возможно комбинированное использование скелетных и сжатых формул, как это сделано на примере кумола.  **1.6**



бутадиен-1,3



3-метилпентанол-1



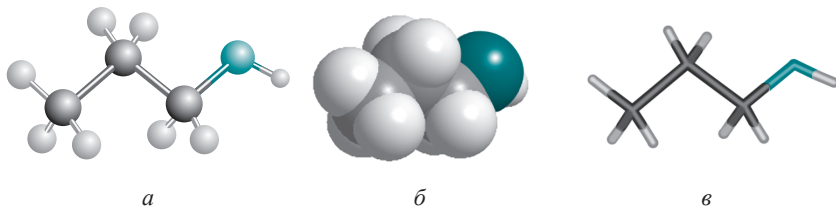
кумол (изопропилбензол)

### 1.5.2. Молекулярные модели

Молекулы органических соединений редко имеют плоское строение; в основном они представляют собой трехмерные объекты, что чаще всего является следствием тетраэдрической конфигурации  $2sp^3$ -гибридизованного атома углерода (см. рис. 1.5). Объемный образ молекулы важен для понимания многих химических реакций, но особенно велика роль пространственных факторов в биохимических процессах.

Образ молекулы описывают с использованием таких геометрических параметров, как длины связей и валентные углы между ними. Наглядное представление о пространственном строении молекул дают *молекулярные модели*. Простыми и наиболее доступными из них являются *шаростержневые* модели (рис. 1.9, а). С их помощью довольно точно передаются валентные углы, но длины связей отражаются лишь приблизительно, поскольку стержни, соединяющие шарики-атомы, изготавливают одина-

ковой длины. Эти модели позволяют наглядно представить возможность свободного вращения атомов и атомных групп вокруг  $\sigma$ -связей. Серьезный недостаток шаростержневых моделей состоит в том, что они не воспроизводят картину заполнения межъядерного пространства электронами.



**Рис. 1.9.** Молекулярные модели пропанола-1  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ : *a* — шаростержневая; *б* — полусферическая; *в* — Дрейдинга

Подобие шаростержневых моделей можно сделать из подручного материала, используя спички как символ связей и шарики из пластилина — вместо ядер атомов. Естественно, что валентные углы при этом придется создавать приблизительно, на глаз.

Заполнение внутреннего пространства молекулы хорошо иллюстрируется *полусферическими моделями* (модели Стюарта–Бриглеба). В них атомы представлены в виде полусфер с размерами, пропорциональными размерам атомов, т.е. с учетом валентных электронов (рис. 1.9, *б*). Недостатком этих моделей является некоторая утрата представления о взаимном расположении ядер атомов в молекуле.

В *моделях Дрейдинга*, называемых также стержневыми или скелетными моделями, связи между атомами представлены стержнями, концы которых символизируют связываемые атомы (рис. 1.9, *в*). Эти модели изготовлены с точным соблюдением валентных углов и длин связей и хорошо передают скелет молекулы.

В настоящее время для создания трехмерного образа молекул используют различные компьютерные программы, с помощью которых можно достаточно точно предсказать все геометрические параметры относительно несложных молекул. Все рисунки молекулярных моделей, приведенные в данной книге, созданы с помощью компьютерной программы *ChemOffice*.

## Задания

**1.1.** Определите типы связей — ионная или ковалентная — в следующих соединениях: *a*) этан  $\text{C}_2\text{H}_6$ ; *б*) метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; *в*) хлорометан  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; *г*) хлорид кальция  $\text{CaCl}_2$ ; *д*) бром  $\text{Br}_2$ ; *е*) хлороводород  $\text{HCl}$ .

1.2. Напишите схему реакции диметиламина с разбавленной серной кислотой. Объясните, как образуется донорно-акцепторная связь. Будет ли она отличаться по свойствам от других  $\sigma$ -связей атома азота с атомами водорода?

1.3. Изобразите схематично перекрывание орбиталей с образованием  $\sigma$ -связи между  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода и атомом водорода.

1.4. Выпишите из табл. 1.2 значения энергии ординарной и тройной связей между атомами углерода. Почему энергия тройной связи не равна утроенному значению энергии ординарной связи?

1.5. Напишите сжатые структурные формулы всех изомеров соединения с молекулярной формулой  $C_4H_9Br$ .

1.6. Напишите скелетные формулы соединений: а)  $HOCH_2CH_2NH_2$ ; б)  $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$ ; в)  $(CH_3)_2CHOH$ .

1.7. Этоксид натрия  $C_2H_5ONa$  представляет собой ионное соединение. Отметьте в молекуле ионную и ковалентные связи.

1.8. Опишите строение  $sp^3$ -гибридизованного атома углерода. Какие связи может образовывать такой атом углерода?

1.9. Опишите строение  $sp^2$ -гибридизованного атома углерода. С участием какой орбитали этот атом углерода может образовывать  $\pi$ -связь с другим  $sp^2$ -гибридизованным атомом углерода?

1.10. Дайте определение ковалентной связи. Схематически изобразите перекрывание орбиталей с образованием  $\sigma$ -связи между двумя атомами углерода в  $sp$ -гибридном состоянии.

1.11. Опишите расположение максимальной электронной плотности  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей. Как отражается различие в пространственном расположении электронной плотности этих связей на их прочности?

1.12. Изобразите схематично перекрывание  $p$ -атомных орбиталей  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода и кислорода, связанных  $\pi$ -связью.

1.13. Укажите тип гибридизации каждого атома углерода в следующих соединениях: а)  $CH_3CH=CH_2$ ; б)  $CH_3CH=O$ ; в)  $CH_3C(O)CH_2CH_3$ ; г)  $(CH_3)_2CHOH$ ; д)  $CH_3CH_2C\equiv N$ ; е)  $CH_3CH_2NH_2$ .

1.14. Выберите из приведенного перечня соединений те, в которых все атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации: а)  $CH_3CH=CHCOOH$ ; б)  $CH_2=CHCH=O$ ; в)  $CH_2=CHCH=CH_2$ ; г)  $CH_2=C=CH_2$ ; д)  $HOCH_2CH_2OH$ ; е)  $CH_2=CHC\equiv N$ .

1.15. Преобразуйте следующие скелетные формулы в сжатые структурные:

