**Тема 6: Классификация, номенклатура органических соединений. Общие закономерности реакционной способности органических соединений**.

**Классификация**

Строение органических соединений описывается с помощью структурных формул. Структурной формулой называют изображение последовательности связывания атомов в молекуле при помощи химических символов.

С понятием последовательности соединения атомов в молекуле непосредственно связано явление *изомерии,* т. е. существования соединений одинакового состава, но различного химического строения, называемых *структурными* изомерами (изомеры *строения).* Важнейшей характеристикой большинства неорганических соединений служит *состав,* выражаемый молекулярной формулой, например, хлороводородная кислота HC1, серная кислота H2SO4. Для органических соединений состав и соответственно молекулярная формула не являются однозначными характеристиками, так как одному и тому же составу может соответствовать много реально существующих соединений. Например, структурные изомеры бутан и изобутан, имея одинаковую молекулярную формулу С4Н10, различаются последовательностью связывания атомов и имеют разные физико-химические характеристики.

Первым классификационным критерием служит деление органических соединений на группы с учетом строения углеродного скелета (схема 1.1).

Классификация органических соединений по строению углеродного скелета



Ациклические соединения - это соединения с незамкнутой цепью атомов углерода.

Алифатические (от греч. ***A****leiphar*  жир) углеводороды - простейшие представители ациклических соединений - содержат только атомы углерода и водорода и могут быть *насыщенными* (алканы) и *ненасыщенными* (алкены, алкадиены, алкины). Их структурные формулы часто записывают в сокращенном (сжатом) виде, как показано на примере *н*-пентана и 2,3-диметилбутана. При этом обозначение одинарных связей опускают, а одинаковые группы заключают в скобки и указывают число этих групп.

Углеродная цепь может быть *неразветвленной* (например, в н-пентане) и *разветвленной* (например, в 2,3-диметилбутанеи изопрене).



Циклические соединения - это соединения с замкнутой цепью атомов.

В зависимости от природы атомов, составляющих цикл, различают карбоциклические и гетероциклические соединения.

**Карбоциклические соединения** содержат в цикле только атомы углерода и делятся на *ароматические* и *алициклические*(циклические неароматические). Число атомов углерода в циклах может быть различным. Известны большие циклы (макроциклы), состоящие из 30 атомов углерода и более.

Для изображения циклических структур удобны *скелетные формулы,* в которых опускают символы атомов углерода и водорода, но символы остальных элементов (N, O, S и др.) указывают. В таких



формулах каждый угол многоугольника означает атом углерода с необходимым числом атомов водорода (с учетом четырех валентности атома углерода).

Родоначальником ароматических углеводородов (аренов) является бензол. Нафталин, антрацен и фенантрен относятся к полициклическим аренам. Они содержат конденсированные бензольные кольца.



**Гетероциклические соединения** содержат в цикле, кроме атомов углерода, один или несколько атомов других элементов - гетероатомов (от греч. *Heteros* - другой, иной): азот, кислород, серу и др.



Большое многообразие органических соединений можно рассматривать в целом как углеводороды или их производные, полученные путем введения в структуру углеводородов функциональных групп.

Функциональная группа - это гетероатом или группа атомов не углеводородного характера, определяющие принадлежность соединения к определенному классу и ответственных за его химические свойства.

Вторым, более существенным классификационным критерием, служит деление органических соединений на классы в зависимости от природы функциональных групп.

Соединения с одной функциональной группой называют монофункциональными (например, этанол), с несколькими одинаковыми функциональными группами – полифункциональными.

Соединения каждого класса составляют *гомологический ряд,* т. е. группу родственных соединений с однотипной структурой, каждый последующий член которого отличается от предыдущего на гомологическую разность СН2 в составе углеводородного радикала. Например, ближайшими гомологами являются этан С2Н6 и пропан СзН8, метанол СН3ОН и этанол СН3СН2ОН, пропановая СН3СН2СООН и бутановая СН3СН2СН2СООН кислоты. Гомологи обладают близкими химическими свойствами и закономерно изменяющимися физическими свойствами.

**1.2. Номенклатура**

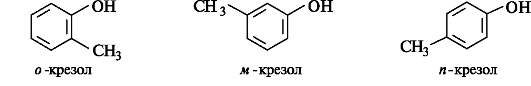
Номенклатура представляет собой систему правил, позволяющих дать однозначное название каждому индивидуальному соединению. Для медицины знание общих правил номенклатуры имеет особенно большое значение, так как в соответствии с ними строятся названия многочисленных лекарственных средств.

В настоящее время общепринята *систематическая номенклатура ИЮПАК* (IUPAC - Международный союз теоретической и прикладной химии).

Однако до сих пор сохраняются и широко применяются (особенно в медицине) *тривиальные* (обыденные) и полутривиальные названия, использовавшиеся еще до того, как становилось известным строение вещества. В этих названиях могут отражаться природные источники и способы получения, особо заметные свойства и области применения. Например, лактоза (молочный сахар) выделена из молока (от лат. *Lactum* - молоко), пальмитиновая кислота - из пальмового масла, пировиноградная кислота получена при пиролизе виноградной кислоты, в названии глицерина отражен его сладкий вкус (от греч. *Glykys* - сладкий).

Тривиальные названия особенно часто имеют природные соединения - аминокислоты, углеводы, алкалоиды, стероиды.

В тривиальных названиях дизамещенных производных бензола взаимное расположение заместителей в кольце обозначается префиксами *орто- (о-)* - для групп, находящихся рядом, *мета- (м-)* - через один атом углерода и *пара- (п-)* - напротив. Например:



Для использования систематической номенклатуры ИЮПАК необходимо знать содержание следующих номенклатурных терминов:

•органический радикал;

•родоначальная структура;

•характеристическая группа;

•заместитель;

•локант.

**Органический радикал**- остаток молекулы, из которой удаляются один или несколько атомов водорода и при этом остаются свободными одна или несколько валентностей.

Углеводородные радикалы алифатического ряда имеют общее название – *алкилы* (в общих формулах обозначаются R), радикалы ароматического ряда – *арилы* (Ar). Два первых представителя алканов - метан и этан - образуют одновалентные радикалы метил СН3- и этил СН3СН2-. Названия одновалентных радикалов обычно образуются при замене суффикса ***–ан*** суффиксом ***-ил.***

**Общие закономерности реакционной способности органических соединений**

**ТИПЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

***Реакционная способность вещества -*** это способность вещества вступать в химическую реакцию и реагировать с большей или меньшей скоростью.

Движущей силой органической реакции является возможность образования новой более стабильной системы, обладающей минимальной потенциальной энергии/

Вещество, вступающее в реакцию, называется СУБСТРАТОМ. ***Субстрат*** – молекула, которая поставляет атом углерода для образования новой связи.

Вещество, действующее на субстрат, называется РЕАГЕНТОМ.

*Химическая реакция* - это процесс, сопровождающийся изменением распределения электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ. Химическая реакция сопровождается изменением состава и (или) строения веществ. Часто встречается и такое определение: химической реакцией называется процесс превращения исходных веществ (реагентов) в конечные вещества (продукты).

*Химические реакции записываются посредством химических уравнений и схем, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы.*

В левой части уравнения пишутся формулы исходных веществ (реагентов), в правой части - веществ, получаемых в результате протекания химической реакции (продуктов реакции, конечных веществ). Знак равенства, связывающий левую и правую часть, указывает, что общее количество атомов веществ, участвующих в реакции, остается постоянным. Это достигается расстановкой перед формулами целочисленных стехиометрических коэффициентов, показывающих количественные соотношения между реагентами и продуктами реакции.

В отличие от неорганических реакций, которые классифицируют по типу взаимодействия, изменению степени окисления, тепловому эффекту, обратимости и т. п., в органических реакциях в первую очередь учитывают механизм разрыва существующих химических связей и процессы, предшествующие образованию новых связей.

Все органические реакции делят на шесть типов:

*по результату:* *по механизму*:

1. реакции замещения 1. SR,

2. реакции присоединения 2. SN,

3. реакции отщепления (элиминирования) 3. SE,

4. реакции перегруппировки 4. AN,

5. окислительно-восстановительные реакции 5. AE,

6. кислотно-основные реакции 6. E (элиминирование)

Нуклеофил - частица, имеющая избыток электронной плотности (отрицательный заряд или неподеленная пара электронов и атакующая электронодефицитный атом углерода. Нуклеофильными реагентами могут быть: анионы или молекулы, имеющие НЭП, то есть повышенную электронную плотность

а) анионы:

Н–, –ОН, R–O–, Hal–, HS–, R–S–, R–COO–, CN–

б) нейтральные молекулы, имеющие НЭП:

Н2Ö, R–ÖH, R–Ö–R, Häl2, , , ,

Электрофильные реагенты – это частицы с не полностью заполненным валентным электронным уровнем. Электрофильными реагентами могут быть: катионы или молекулы, имеющие свободную орбиталь, то есть пониженную электронную плотность

а) катионы:

H+, H3O+, Br+, ≡C+, NO+(HONO), , (HOSO3H)

б) нейтральные молекулы: BF3, AlCl3, ZnCl2, SO3

Важными соединениями в органических реакциях являются промежуточные частицы: свободные радикалы, карбкатионы, карбанионы. Их отличает высокая реакционная способность вследствие низкой энергии активации. Это неустойчивые частицы, которые очень быстро вступают во взаимодействие с другими реагентами.

Свободные радикалы образуются при гомолитическом разрыве ковалентной связи, образуя частицы с неспаренными электронами



Атом углерода в радикале sp2-гибридизирован

Карбкатионы образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи, при котором оба электрона связи уходят от атома углерода:



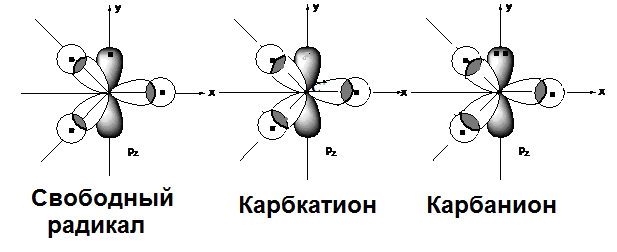
Атом углерода в карбкатионе sp2-гибридизирован

Карбанионы образуются при гетеролитическом разрыве ковалентной связи, при котором оба электрона связи остаются у атома углерода:



Атом углерода в карбанионе sp2-гибридизирован

Электронное строение промежуточных частиц:



**ТЕМА: РЕАКЦИИ РАДИКАЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ (SR), ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ (AE), ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ**

**РАДИКАЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ У НАСЫЩЕННОГО АТОМА УГЛЕРОДА**

В предельных углеводородах алифатического ряда (алканах) и алициклического ряда (циклоалканах) атомы углерода находятся в *sp3-*гибридном состоянии. Атом углерода способен образовать четыре равноценные связи (σ-связи). Оси четырех *sp3*-орбиталей направлены к вершинам тетраэдра, валентные углы равны 109о 28′.

Пространственное строение метана:



Связь С–С в алканах является *ковалентной* неполярной. Связь С–Н - *ковалентная слабополярная*, т.к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 - для углерода и 2,1 - для водорода). Ковалентные неполярные связи характеризуются достаточной прочностью. Ковалентные неполярные связи не способны к гетеролитическому разрыву под действием электрофильных или нуклеофильных реагентов. Поэтому предельные углеводороды инертны в большинстве гетеролитических реакций.

Для предельных углеводородов характерны РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ.

В реакции свободнорадикального замещения вступают алканы и циклоалканы с обычной, средней и большой величиной цикла – это СУБСТРАТ.

РЕАГЕНТОМ выступают радикальные частицы. Радикальные частицы могут образовываться путем расщепления ковалентной связи за счет тепловой энергии (термолиз), расщепления связи при помощи лучистой энергии (фотолиз) и образовываться в окислительно-восстановительных процессах.

**Схема и механизм реакции радикального замещения** может быть рассмотрена нами на примере реакции галогенирования алканов SR - бромирования пропана:

***Механизм реакций***:





**ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ К НЕНАСЫЩЕННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ (АЛКЕНЫ, ЦИКЛОАЛКЕНЫ, АЛКАДИНЫ, АЛКИНЫ)**

*Алкены* (непредельные углеводороды, этиленовые углеводороды, олефины) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную связь. Общая формула ряда алкенов CnH2n.

В молекуле алкена ненасыщенные атомы углерода находятся в *sp2*-гибридизации, а двойная связь между ними образована σ- и π-связью. *sp2*-Гибридные орбитали, направлены друг к другу под углом 120°, и одна негибридизованная 2р-орбиталь, расположенную под углом 90° к плоскости гибридных атомных орбиталей.

Пространственное строение этилена:



Длина связи С=С 0,134 нм, энергия связи С=С ЕС=С = 611 кДж/моль, энергия π-связи Еπ = 260 кДж/моль.

*Алкадиены* (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи. Общая формула алкадиенов СnH2n-2.

*Бутадиен – 1,3*



Перекрывание р-орбиталей имеет место не только между С1 – С2, С3 – С4, но и между С2 – С3. В связи с этим применяют термин: «сопряженная система». Следствием делокализации электронной плотности является то, что длины связей С1 – С2 (С3 – С4) увеличены, по сравнению с длиной двойной связи в этилене (0,132 нм) и составляют 0,137 нм; в свою очередь, длина связи С3 – С4 меньше, чем в этане С – С (0,154 нм) и составляет 0,146 нм.

*Алкины* (ацетиленовые углеводороды) – ненасыщенные углеводороды, имеющие в своем составе тройную С-С связь. Общая формула алкинов с одной тройной связью СnH2n-2.

В образовании тройной связи участвуют атомы углерода в *sp*-гибридизованном состоянии. Каждый из них имеет по две *sp*-гибридных орбитали, направленных друг к другу под углом 1800, и две негибридных р-орбитали, расположенных под углом 900 по отношению друг к другу и к *sp*-гибридным орбиталям.

Пространственное строение ацетилена:

****

Более важной in vivo является двойная связь, поэтому нами будут рассмотрены реакции ПРИСОЕДИНЕНИЯ характерные для алкенов.

Реакции присоединения – AЕ (addition), приводящие к разрыву двойной связи. Субстратом в реакциях AЕ являются алкены, алкадиены или алкины с изолированными кратными связями; реагентом – электрофил (Е)молекула или катион, способные атаковать электроноизбыточную часть молекулы (в данном случае π-связь).

**Схема и механизм реакции AЕ нами будет рассмотрена на примере реакции бромирования пропена:**

Схема: CH2=CH2 + Br2 → CH2Br-CH2Br

Механизм:



π-комплекс σ-комплекс (бромониевый ион)

**AE** включает два этапа:

*π-Комплекс* – алкен и Е координируется достаточно близко без нарушения ковалентных связей. Если Е является молекулой, то она поляризуется. Далее следует отрыв отрицательно заряженной частицы и образование σ-комплекса.

*σ-Комплекс* – положительно заряженная частица; электронная пара π-связи использована для образования новой σ-связи.

Аналогичным образом протекают реакции гидрирования, гидрогалогенирования и гидратации алкенов.

CH2=CH2 + H2  CH3-CH3 (гидрирование)

СH2=CH2 + H2O  CH3СН2OH (гидратация)

Особое внимание уделим реакции гидратации. В этом случае атакующая субстрат частица – вода представляет нуклеофильный реагент (за счет неподеленной электронной пары на внешнем энергетическом уровне в молекуле кислорода), не способный самостоятельно атаковать субстрат. Необходимым условием протекания реакции является введение в реакционную систему катализатора Н+, который взаимодействует с электроноизбыточной частью молекулы – электронной плотностью двойной связи. Таким образом, образование π-комплекса становится возможный благодаря взаимодействию Н+ с субстратом. Атака субстрата Н+ приводит к образованию σ-комплекса (за счет пары электронов, образующих π-связь и вакантной орбитали Н+). В итоге, *σ-комплекс* – положительно заряженная частица атакуется молекулой Н2О.

Катализатором в реакциях гидратации, как правило, выступает небольшое количество Н2SO4, сильной кислоты, легко диссоциирующей с образованием Н+.

Если в реакцию АЕ вступают несимметричные алкены, реакция протекает по **правилу Марковникова**: *направление присоединения реагентов типа НХ к непредельным соединениям определяется относительной устойчивостью промежуточно-образующихся катионов.*

Правило направлено на то, чтобы учитывать факторы:

1) распределение π-ẽ плотности в молекуле до реакции (статический фактор)

2) относительную устойчивость промежуточно-образующихся катионов (динамический фактор)

Правило определяет направление присоединения Е (Н+) к тому из атомов углерода, участвующих в образовании двойной связи, для которого характерен избыток электронной плотности, в результате чего образуется стабильный карбокатион.

*Например, реакция присоединения бромоводорода к пропену может протекать против правила Марковникова, необходимым и обязательным условием в этом случае является присутствие в реакционной системе в качестве катализатора перекиси водорода. В этом случае реакция идет по механизму SR.*

*СH3-CH=CH2 + HBr → CH3-CH2-CH2Br*

**ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКОМ РЯДУ**

*Арены* или *ароматические углеводороды* – это циклические соединения, молекулы которых содержат устойчивые циклические группы атомов с замкнутой системой сопряженных связей, объединяемые понятием ароматичности, которая обуславливает общие признаки в строении и химических свойствах. Ароматичность молекулы означает ее повышенную устойчивость, обусловленную делокализацией π-электронов в циклической системе.

Простейший представитель: бензол С6Н6 - родоначальник ароматических углеводородов. Каждый из шести атомов углерода в молекуле бензола находится в состоянии *sp2*-гибридизации и связан с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода тремя σ-связями. Валентные углы между каждой парой σ-связей равны 1200. Таким образом, скелет σ-связей представляет собой правильный шестиугольник, в котором все атомы углерода и все σ-связи С-С и С-Н лежат в одной плоскости. р-Электроны всех атомов углерода взаимодействуют между собой путем бокового перекрывания соседних 2р-атомных орбиталей, расположенных перпендикулярно плоскости σ-скелета бензольного кольца. Они образуют единое циклическое π-электронное облако, сосредоточенное над и под плоскостью кольца. Все связи С-С в бензоле равноценны, их длина равна 0,140 нм, что соответствует промежуточному значению между длиной простой связи (0,154 нм) и двойной (0,134 нм). Это означает, что в молекуле бензола между углеродными атомами нет чисто простых и двойных связей (как в формуле, предложенной в 1865 г. немецким химиком [Ф.Кекуле](http://www.chemistry.ssu.samara.ru/chem2/kekule.htm)), а все они выровнены (делокализованы). Поэтому структурную формулу бензола еще изображают в виде правильного шестиугольника (σ-скелет) и кружка внутри него, обозначающего делокализованные π-связи.

**Вид молекулы бензола:**



Гомологи бензола – соединения, образованные заменой одного или нескольких атомов водорода в молекуле бензола на углеводородные радикалы (R): С6Н5-R, R-C6H4-R/. Общая формула гомологического ряда бензола CnH2n-6 (n ≥ 6).

Для аренов наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно, реакции электрофильного замещения (SЕ) атомов водорода, связанных с циклом.

Реакции SЕ нами будут рассмотрены ниже на примерах реакций нитрования бензола (1). Для реакций бромирования бензола (2), сульфирования бензола (3), ацилирования бензола (по Фриделю-Крафтсу) (4) и реакций алкилирования бензола (5) будет описано только образование электрофильной частицы в каждом отдельном случае.

**Реакция нитрования бензола**



а) генерация Е+

б)



описание σ-комплекса методом резонанса



Реагенты: HNO3 к./H2SO4 к. (нитрующая смесь) ; KNO3/H2SO4 к;

**Реакция бромирования бензола**





а) генерация Е+ :



**Реакция сульфирования бензола**



**

а) генерация Е+:



**Реакция ацилирования бензола (по Фриделю-Крафтсу)**





Реагенты:

а) генерация Е+ :



**Реакция алкилирования бензола**



Реагенты:

*Механизм*

генерация Е+ :









***Классификация заместителей. Влияние заместителей на реакции электрофильного замещения. Правило ориентации.***

В молекуле бензола электронная плотность равномерно распределена между атомами углерода. Но если в кольце находится заместитель, то эта равномерность нарушается. Положение, в которое вступает при электрофильном замещении второй заместитель в ядро уже замещенного бензола, определяются электронными эффектами имеющегося в нем заместителя.

При рассмотрении влияния заместителей на электронную плотность бензольного цикла надо учитывать как индуктивный (I), так и мезомерный (М) эффекты.

Имеются две группы заместителей, которые оказывают противоположное влияние на распределение электронной плотности в бензольном кольце.

Первую группу заместителей называют ***ориентанты I рода****,* и они направляют новый заместитель в ***орто*-** и ***пара***-положения, за счет увеличения электронной плотности на ароматическом ядре и облегчают протекание реакций электрофильного замещения по сравнению с бензолом. К ним относятся: **-OH, -NH2, -NHR, -NR2, -OR, -CH3 (любой алкил), - NHCOR, -Cl, -Br, -I.**

а) Заместители имеющие +I – все алкильные группы (R-).



б) Заместители имеющие +M – все функциональные группы, которые содержат неподеленные электронные пары, непосредственно связанные с ароматическим ядром (кроме галогенов).



Для действия приведенных выше групп характерно сочетание двух конкурирующих эффектов: положительного мезомерного и отрицательного индуктивного. Мезомерный эффект преобладает и действие заместителя поэтому донорное.

Галогены являются донорами электронов, но дезактивируют ароматическое ядро и направляют новые заместители в орто- и пара-положения, при этом их реакции протекают в условиях более жестких, чем для бензола. Для действия галогенов характерно сочетание положительного мезомерного (+М) и отрицательного индуктивного эффектов (-I) примерно равной силы. Мезомерный эффект (+М) обеспечивает орто-, пара-ориентацию. Значительный отрицательный индуктивный эффект (–I), характерный для галогенов, приводит к общему снижению реакционной способности галогенаренов в реакциях электрофильного замещения.

Вторую группу заместителей называют ***ориентанты II рода***, и они направляют новый заместитель в ***мета* -**положение, оттягивают электронную плотность из ароматического ядра, затрудняют протекание реакций электрофильного замещения (SE ArH) по сравнению с бензолом. К ним относятся: **-NH3+, -NR3+, -NО2, -SO3H, -C≡N,   
- CHO, -COOH, -COOR, -CF3, -CCl3.**

а) Заместители, имеющие -I.



трихлорметилбензол

б) Заместители, имеющие –М, -I.





**РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ (S) И ОТЩЕПЛЕНИЯ - (Е)**

Большинство галогеноуглеводородов - весьма реакционноспособные соединения, широко применяемые в разнообразных синтезах. *Галогеноуглеводородами называются производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода заменены на атомы галогена. В зависимости от характера углеводорода, в молекулу которого введен галоген, их делят на насыщенные (галогеналкилы) и ненасыщенные, ароматические (галогенарилы), а по числу атомов галогена, содержащихся в молекуле, на моно-, ди-, три- и полигалогеноуглеводороды.* Наиболее характерные реакции этого класса - это **реакции замещения (S) и отщепления - (Е).** Широко применяется для разнообразных синтезов взаимодействие галогенопроизводных с металлами (реакция Вюрца, Вюрца-Фиттига). Особенно часто галогеноуглеводороды используется в реакциях замещения галогена на другой атом или группу атомов в молекуле. Последние при этом предоставляют свои электроны углероду, с которым связан галоген, (и проявляют таким образом нуклеофильные свойства), заместившийся галоген уходит в виде аниона:



В молекуле галогенопроизводного ковалентная связь между атомом углерода и галогеном вследствие большей электроотрицательности атома галогена поляризована (-I). При этом на атоме углерода дефицит электронной плотности в результате чего он легко атакуется нуклеофилами или ионами, которые могут предоставить электронную пару. Такие реагенты (ОН-, X-, CN-, NO2-, NH3) называется нуклеофильными (nucleus - ядро (лат.) и условно будем обозначать Nu. Нуклеофил - частица, имеющая избыток электронной плотности (отрицательный заряд или не поделенная пара электронов и атакующая электронодефицитный атом углерода. Реакции замещения, протекающие с участием нуклеофилов, называются реакциями нуклеофильного замещения и обозначаются SN.

Природа галогена обуславливает полярность, поляризуемость и прочность связи углерод - галоген, в конечном счете определяет реакционную способность галогеналкана. Реакционная способность моногалогенопроизводных: RI > RBr >RCl > RF. Ряд соответствует изменению величин энергии связи и длин связей С-Х (с учетом размера атома галогена и величины электроотрицательности).

Характеристика связей углерод-галоген.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тип связи | Длина связи,  нм | Энергия связи,  кДж/моль | Электроотрицательность элементов (по Полингу) |
| С-F  C-Cl  C-Br  C-I | 0,140  0,176  0,194  0,213 | 485  339  285  213 | 4,0  3,5  2,8  2,6 |

Способность галогенопроизводных к реакциям нуклеофильного замещения связана с особенностью их строения.

***Реакции нуклеофильного замещения sp3-гибридизованного атома углерода***

В этих реакциях в результате гетеролитического разрыва связи С- Hal происходит замещение галогена на другие атомы или группы. Реагентами будут молекулы, являющиеся нуклеофилами, или соединения, способные генерировать нуклеофил.

Примеры реакций









4. RCH2Br + NaCN → RCH2CN + NaBr (образование нитрилов)

5. RCH2Br + NaNO2 → RCH2 NО2 + NaBr (образование нитросоединений)

6. RCH2Br + NaSH → RCH2 SH + NaBr (образование тиолов)

7. RCH2Br + R′-C≡CNa→ RCH2C≡C-R′ + NaBr (образование замещенных ацетиленов)

Описанные реакции относятся к реакциям *нуклеофильного замещения*. Нуклеофильное замещение может протекать по двум механизмам: *бимолекулярному SN2*  и *мономолекулярному SN1.*

***Бимолекулярное нуклеофильное замещение SN2***

Реакция является бимолекулярной, т.е. скорость реакции зависит от концентрации субстрата – S (моногалогенопроизводное) и реагента Nu (нуклеофил). В стадии определяющей скорость реакции участвуют молекула S и молекула (анион) реагента.

Пример реакции:



Механизм реакции описывается как переходное состояние, образующееся при столкновении субстрата (S) и нуклеофила (Nu). При этом характер связей является переходным: старая связь C-Х не совсем разорвалась, а новая связь C-Nu только образуется.



В переходном состоянии атакуемый атом углерода является пятикоординационным и становится практически плоским. Роль пространственного фактора в механизме SN2 является решающей. Реализация переходного состояния напрямую зависит от объема алкильного заместителя в субстрате. Чем больше объем (разветвленность) алкильной группы S, тем труднее будет образовываться переходное состояние. Механизм SN2 реализуется главным образом для *первичных галогенопроизводных.*

***Мономолекулярное нуклеофильное замещение SN1***

Реакция является мономолекулярной, т.е. скорость реакции зависит от концентрации субстрата. Лимитирующей стадией реакции является диссоциация моногалогенопроизводного за счет диполь-дипольного взаимодействия с молекулами растворителя.

Пример реакции:



Механизм имеет две стадии.





Для реализации механизма SN1 необходимо образование устойчивого карбокатиона. Поскольку наибольшей стабильностью обладают третичные карбокатионы, следовательно, по механизму SN1 реагируют главным образом *третичные галогенопроизводные*. Таким образом, соединения с третичными радикалами реагируют по SN1, а с первичными - по SN2 механизму. Соединения с вторичными радикалами могут реагировать по любому механизму в зависимости от природы нуклеофила, уходящей группы и растворителя.

Если атом галогена находится у атома углерода, расположенного рядом с ненасыщенным углеродным атомом (в α-положении), то он отличается повышенной реакционной способностью.

Пример: CH2=CH-CH2-Cl (хлористый аллил)



В молекуле хлористого аллила атом хлора и двойная связь отделены друг от друга *sp3-*гибридным атомом углерода, следовательно отсутствует взаимодействие (сопряжение) между неподеленной парой электронов хлора и двойной связью. Для атома хлора характерен только отрицательный индуктивный эффект (–I), атом хлора подвижен, легко замещается. Все реакции замещения аллильного галогена идут по механизму SN1, их скорость на несколько порядков выше, чем для реакций алкилгалогенидов.

В галогенпроизводных бензильного типа С6Н5СН2Х между галогеном и ароматическим ядром имеется атом углерода, отменяющий сопряжение между неподеленной парой галогена и р-электронами ароматического ядра. Галоген находится у sp3-гибридного атома углерода и имеет только -I – эффект, обладает высокой подвижностью. Галоидные бензилы вступают в реакции нуклеофильного замещения SN1 легко и быстро. По своей реакционной способности галоидные бензилы превосходят галоидных аллилы.

Примеры реакций



*Реакции элиминирования*



**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ У SP2-ГИБРИДИЗОВАННОГО АТОМА УГЛЕРОДА**

*Альдегидами* называются соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода, а *кетонами* – карбонильные соединения с двумя углеводородными радикалами.



Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии *sp2*-гибридизации. Связь С=О сильно полярна. Электроны кратной связи С=О смещены к электроотрицательному атому кислорода, что приводит к появлению на нем частичного отрицательного заряда, а карбонильный атом углерода приобретает частичный положительный заряд.

Для альдегидов и кетонов характерны реакции различных типов: а) нуклеофильное присоединение по карбонильной группе; б) восстановление и окисление; в) конденсация; д) полимеризация.



Дефицит электронной плотности на атоме углерода карбонила (+δ') в кетонах ниже, чем в альдегидах (+δ) из-за донорных эффектов двух алкильных групп. Следствием является снижение реакционной способности карбонильной группы в кетонах.

**Реакция присоединения циановодородной кислоты образование гидрооксинитрилов**



*Механизм*  AdNu –нуклеофильное присоединение, Nu – −:С≡N (нитрил-анион)





*Схема*



**3. Присоединение реактивов Гриньяра.**

а) из формальдегида получают первичные спирты



б) из других альдегидов получают вторичные спирты



в) из кетонов получают третичные спирты



**4. Присоединение ацетиленидов (реакция Фаворского)**





*Механизм*





**6. Реакции присоединения-отщепления.**

Альдегиды и кетоны взаимодействуют с различными соединениями, содержащими аминогруппу NH2-X, где Х= H, OH, NH2, NH-C6H5, NH-C(O)NH2, при этом нуклеофильное присоединение сопровождается отщеплением воды. Общая схема реакции:











**Реакция образования дигалогенопроизводных**





б) Галоформное расщепление (изб. I2 (Cl2 или Br2), КОН (конц.)).

Качественная реакция на наличие ацетильного фрагмента в исходных соединениях.





б) кротоновая (в кислой среде при нагревании)



**РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ SP2-ГИБРИДИЗОВАННОГО АТОМА УГЛЕРОДА**

*Карбоновыми кислотами* называются органические соединения, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –СООН, связанных с углеводородным радикалом.

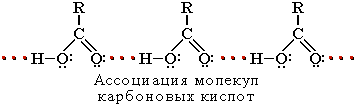
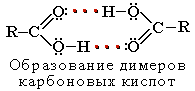
Электронная плотность π-связи в карбонильной группе смещена в сторону атома кислорода. Вследствие этого у карбонильного углерода создается недостаток электронной плотности, и он притягивает к себе не поделенные пары атома кислорода гидроксильной группы, в результате чего электронная плотность связи О-Н смещается в сторону атома кислорода, водород становится подвижным и приобретает способность отщепляться в виде протона.



В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Растворимость в воде и высокие температуры кипения кислот обусловлены образованием межмолекулярных водородных связей. С увеличением молекулярной массы -растворимость кислот в воде уменьшается.



Карбоновые кислоты проявляют высокую реакционную способность и вступают в реакции с различными веществами и образуют разнообразные соединения, среди которых большое значение имеют функциональные производные: сложные эфиры, амиды, нитрилы, соли, ангидриды, галогенангидриды.

*Влияние заместителей на величину рКа карбоновых кислот*

1. *Донорные* группы увеличивают прочность связи кислород-водород или *дестабилизируют* карбоксилат анион, это приводит к увеличению силы кислот (значение рКа увеличивается).





рКа 3,75 4,76 4,86

2. *Акцепторные* группы уменьшают электронную плотность связи кислород-водород или *стабилизируют* карбоксилат анион, это приводит к уменьшению силы кислот (значение рКа уменьшается).



рКа 0,66 1,25 2,87 4,76

**Реакция этерификации**



*Механизм*



**Реакции образования полуацеталей и ацеталей**



*Механизм*





**6. Реакции присоединения-отщепления.**

Альдегиды и кетоны взаимодействуют с различными соединениями, содержащими аминогруппу NH2-X, где Х= H, OH, NH2, NH-C6H5, NH-C(O)NH2, при этом нуклеофильное присоединение сопровождается отщеплением воды. Общая схема реакции:













